



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0097107
(43) 공개일자 2022년07월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 11/037 (2014.01) B41M 5/00 (2006.01)
C09B 62/02 (2006.01) C09D 5/16 (2006.01)
D06M 11/46 (2006.01) D06M 13/144 (2006.01)
D06M 15/643 (2006.01) D06P 5/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09D 11/037 (2013.01)
B41M 5/0023 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0037347
(22) 출원일자 2021년03월23일
심사청구일자 2021년03월23일
(30) 우선권주장
1020200187075 2020년12월30일 대한민국(KR)

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
손영아
대전광역시 유성구 지족로 343, 211동 2201호(지족동, 반석마을아파트2단지)
라말린감 마니바난
대전광역시 유성구 대학로 99, 바이오응용화학연구소(궁동, 충남대학교)
(74) 대리인
원대규

전체 청구항 수 : 총 10 항

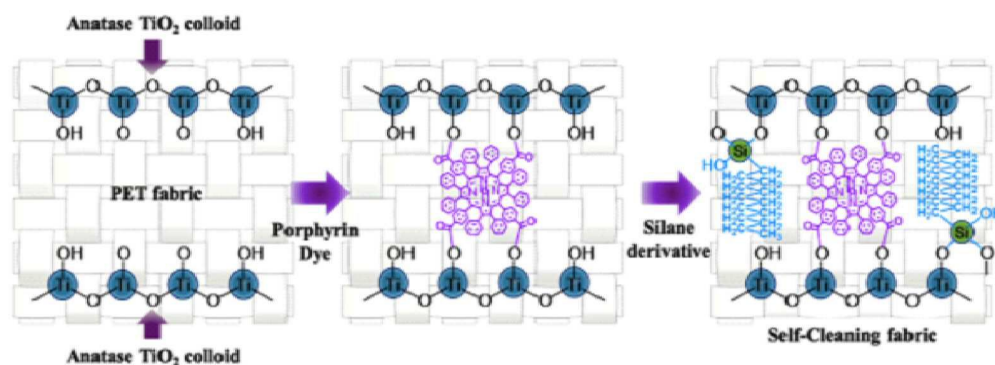
(54) 발명의 명칭 자기 세정용 조성물 및 이를 포함하는 자기 세정용 직물

(57) 요약

본 발명은 자기 세정용 조성물 및 이를 포함하는 자기 세정용 직물에 관한 것으로, 직물 표면에 코팅층을 형성하여, 초발수성을 부여하여 오염물의 흡착을 방지하고, 직물의 표면에 흡착된 오염 물질에 대해 가시광 감응에 의한 광촉매 효과로 오염물을 분해할 수 있다.

또한, 광촉매 조성물이 코팅된 직물에 초발수성 잉크 조성물을 디지털 프린팅하여 초발수 및 가시광 감응에 의한 광촉매 효과에 의한 자기 세정이 가능한 직물을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B41M 5/0041 (2013.01)
C09B 62/02 (2013.01)
C09D 5/1681 (2013.01)
D06M 11/46 (2013.01)
D06M 13/144 (2013.01)
D06M 15/643 (2013.01)
D06P 5/001 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415167206
과제번호	10076350
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	산업핵심기술개발사업
연구과제명	자기세정(Self-cleaning)기능을 위한 '실란유도체의 초소수 방오탁성'과 '광감응 염
료결합형 금속촉매의 분해활성'을 동시에 발휘하는 섬유제조 원천기술개발	
기 여 율	1/1
과제수행기관명	충남대학교산학협력단
연구기간	2017.07.01 ~ 2020.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

TiO₂;

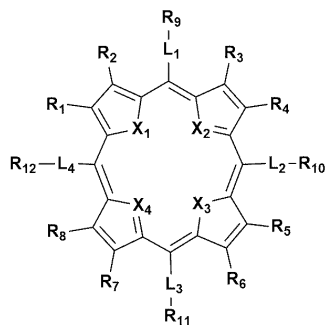
하기 화학식 1로 표시되는 포피린 화합물; 및

하기 화학식 2로 표시되는 실란 화합물을 포함하며,

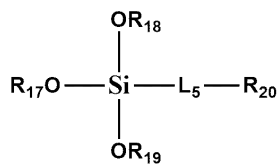
상기 포피린 화합물 및 실란 화합물은 TiO₂와 결합하는

자기 세정용 조성물:

[화학식 1]



[화학식 2]



여기서,

X₁ 및 X₃는 서로 동일하거나 상이하며 각각 독립적으로 N(R₁₃), C(R₁₄)(R₁₅), O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되며,

X₂ 및 X₄는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 N 또는 C(R₁₆)이며,

L₁ 내지 L₄는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 단일결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 헤테로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 헤테로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로시클로알케닐렌기 및 탄소수 2 내지 20의 알킬렌기로 이루어진 군에서 선택되며,

R₁ 내지 R₁₆은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로, 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로젠기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알킬닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아

릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되며, 인접하는 기와 서로 결합하거나, 결합하여 치환 또는 비치환된 고리를 형성할 수 있으며,

L₅는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알케닐렌기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

R₁₇ 내지 R₁₉는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 할로젠기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기이며,

R₂₀은 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로젠기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알킬닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

상기 L₁ 내지 L₅ 및 R₁ 내지 R₂₀이 치환되는 경우, 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로젠기, 히드록시기, 카복실기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알킬닐기, 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴아미노기, 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환되며, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

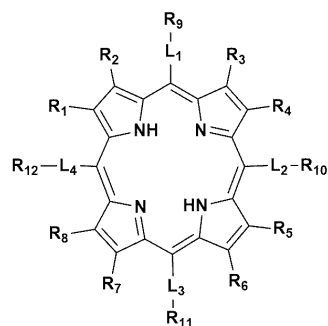
청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 포피린 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물인

자기 세정용 조성물:

[화학식 3]



여기서,

R₁ 내지 R₁₂ 및 L₁ 내지 L₄는 제1항에서 정의한 바와 같다.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 R_1 내지 R_8 은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기인

자기 세정용 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 L_1 내지 L_4 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 단일결합 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기인

자기 세정용 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 L_5 는 탄소수 1 내지 30의 알킬기인

자기 세정용 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 R_{18} 내지 R_{20} 은 탄소수 1 내지 30의 알킬기인

자기 세정용 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 자기 세정용 조성물은 직물의 표면에 TiO_2 가 결합되고,

상기 직물에 결합된 TiO_2 에 포피린 화합물 및 실란 화합물이 결합되어 초발수성 및 가시광 감응 광촉매로 작용하는

자기 세정용 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 자기 세정용 조성물을 포함하는

자기 세정용 직물.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 자기 세정용 직물은 표면에 TiO_2 가 결합되고,

상기 TiO_2 에 포피린 화합물이 결합되어 가시광 감응 광촉매로 작용하며,

상기 TiO_2 에 실란 화합물이 결합되어 초발수성을 나타내는

자기 세정용 직물.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 실란 화합물은 잉크 조성물에 포함되어 디지털 프린터를 통해 직물의 표면에 인쇄면으로 출력되어 초발수성을 나타내는

자기 세정용 직물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 자기 세정용 조성물 및 이를 포함하는 자기 세정용 직물에 관한 것으로, 보다 구체적으로 초발수 표면을 구현하여 오염물의 부착을 방지할 수 있고, 부착된 오염물에 대한 분해를 통해 오염을 방지할 수 있는 자기 세정용 조성물 및 이를 포함하는 자기 세정용 직물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 통상적으로 섬유용으로 이용되는 발수제는 크게, 왁스계, 고급알콜계, 실리콘계 및 불소계 발수제가 있다. 이중 불소계 발수제는 불소의 기본 물성에 기인하여 가장 발수성이 우수하고, 또한 발유성까지 얻을 수 있는 장점으로 인하여 가장 유용하게 사용되고 있는 발수제이다.

[0003] 그러나 섬유에 적용되는 특성상 사용 중 각종 오염물에 노출되며, 반복적인 세탁과정을 거치면서 발수성능의 저하는 필연적이다. 통상 세탁과정을 10여 회를 거치면 초기 발수성능의 50% 이하의 발수도만을 나타내게 된다.

[0004] 이는 불소계 발수제는 가장 우수한 발수(Hydrophobic)성 물질로써 물에 대한 용해력이 전혀 없기 때문에 내세탁 시에도 발수성능의 저하가 없어야 함에도 불구하고, 불소계 발수제를 섬유에 처리하기 위해서는 물에 용해시키는 공정을 거쳐야 하기 때문에 계면활성제라는 성분을 사용하여 강제 유화시킨 후 원단에 처리하는 과정을 거치게 된다.

[0005] 이때, 불소계 수지 내에 혹은 원단 내에 잔류하는 계면활성제 성분은 매우 친수적(Hydrophilic) 성질을 가지고 있기 때문에 세탁 시 불소 발수제 성분의 탈락을 가속화시켜 결국 수 회 세탁과정에서 발수성능의 저하를 초래하게 되는 것이다.

[0006] 통상의 세탁 후 발수성 저하를 개선하기 위해서는 불소수지의 가교화도를 높여 탈락을 지연시키는 가교제를 별도로 첨가하여 가공하는 방법이 선호되고 있다.

[0007] 가장 많이 이용되는 가교제 종류로는 블록화 이소시아네이트가 사용되는데, 블록화 이소시아네이트는 고온(주로 150℃ 이상)에서 해리되면 이소시아네이트는 불소수지에 대해 가교결합제로서 역할을 하여 불소 발수제와 섬유 간의 결합력을 향상시키며, 또한 3차원 망상구조를 이루어 내구 성을 향상시킨다고 보고되어 있다.

[0008] 다만, 이러한 불소계 발수제의 사용은, 불소 화합물의 경우, 매우 안정적이고 고가이며, 생분해성이 없어 동물과 식물의 생명에 심각한 영향을 줄 수 있는 잠재적인 환경 오염 문제를 초래할 수 있는 문제가 있다.

[0009] 이에, 불소 화합물을 포함하지 않는 발수제의 개발이 필요하며, 발수제를 적용하여, 섬유, 종이, 직물 등에 발수성을 부여하기 위한 공정이 단순하고, 저비용이며, 친환경적인 화합물의 사용이 필요한 상황으로, 이러한 제품의 개발이 절실히 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) KR 10-2013-0075956 A1

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 자기 세정용 조성물 및 이를 포함하는 자기 세정용 직물을 제공하는 것이다.

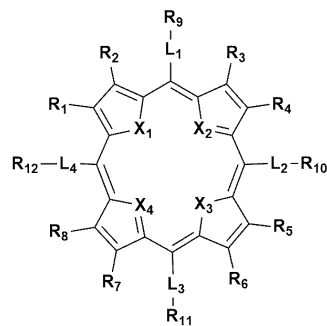
[0012] 본 발명의 다른 목적은 식물 표면에 코팅층을 형성하여, 초발수성을 부여하여 오염물의 흡착을 방지하고, 식물의 표면에 흡착된 오염 물질에 대해 가시광 감응에 의한 광촉매 효과로 오염물을 분해할 수 있는 자기 세정용 조성물을 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명의 다른 목적은 광촉매 조성물이 결합된 식물에 초발수성 잉크 조성물을 디지털 프린팅하여 초발수 및 가시광 감응에 의한 광촉매 효과에 의한 자기 세정이 가능한 식물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

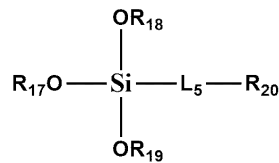
[0014] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 자기 세정용 조성물은 TiO_2 ; 하기 화학식 1로 표시되는 포피린 화합물; 및 하기 화학식 2로 표시되는 실란 화합물을 포함하며, 상기 포피린 화합물 및 실란 화합물은 TiO_2 와 결합하는 것이다:

[0015] [화학식 1]



[0016]

[0017] [화학식 2]



[0018]

[0019] 여기서,

[0020] X_1 및 X_3 는 서로 동일하거나 상이하며 각각 독립적으로 $N(R_{13})$, $C(R_{14})(R_{15})$, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0021] X_2 및 X_4 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 N 또는 $C(R_{16})$ 이며,

[0022] L_1 내지 L_4 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 단일결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 헤테로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 헤테로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로시클로알케닐렌기 및 탄소수 2 내지 20의 알키닐렌기로 이루어진 군에서 선택되며,

[0023] R_1 내지 R_{16} 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로, 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로젠기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테

로 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되며, 인접하는 기와 서로 결합하거나, 결합하여 치환 또는 비치환된 고리를 형성할 수 있으며,

[0024] L_5 는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알케닐렌기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

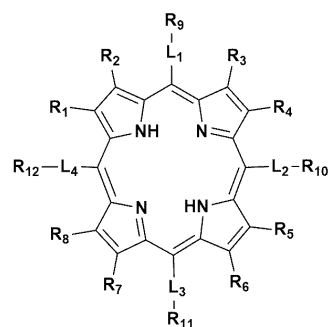
[0025] R_{17} 내지 R_{19} 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 할로젠기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기이며,

[0026] R_{20} 은 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로젠기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0027] 상기 L_1 내지 L_5 및 R_1 내지 R_{20} 이 치환되는 경우, 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로젠기, 히드록시기, 카복실기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환되며, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

[0028] 상기 화학식 1로 표시되는 포피린 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물이다:

[0029] [화학식 3]



[0030]

[0031] 여기서,

[0032] R_1 내지 R_{12} 및 L_1 내지 L_4 는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[0033] 상기 R_1 내지 R_8 은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기일 수 있다.

[0034] 상기 L_1 내지 L_4 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 단일결합 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기일 수 있다.

[0035] 상기 L_5 는 탄소수 1 내지 30의 알킬기이다.

[0036] 상기 R_{18} 내지 R_{20} 은 탄소수 1 내지 30의 알킬기이다.

- [0037] 상기 자기 세정용 조성물은 직물의 표면에 TiO_2 가 결합되고, 상기 직물에 결합된 TiO_2 에 포피린 화합물 및 실란 화합물이 결합되어 초발수성 및 가시광 감응 광촉매로 작용하는 것이다.
- [0038] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 자기 세정용 직물은 상기 자기 세정용 조성물을 포함한다.
- [0039] 상기 자기 세정용 직물은 표면에 TiO_2 가 결합되고, 상기 TiO_2 에 포피린 화합물이 결합되어 가시광 감응 광촉매로 작용하며, 상기 TiO_2 에 실란 화합물이 결합되어 초발수성을 나타낼 수 있다.
- [0040] 상기 실란 화합물은 잉크 조성물에 포함되어 디지털 프린터를 통해 직물의 표면에 인쇄면으로 출력되어 초발수성을 나타낼 수 있다.
- [0041] 본 발명에서 “수소”는 수소, 경수소, 중수소 또는 삼중수소이다.
- [0042] 본 발명에서 “할로젠기”는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드이다.
- [0043] 본 발명에서 “알킬”은 탄소수 1 내지 40개의 직쇄 또는 측쇄의 포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0044] 본 발명에서 “알케닐(alkenyl)”은 탄소-탄소 이중 결합을 1개 이상 가진 탄소수 2 내지 40개의 직쇄 또는 측쇄의 불포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 비닐(vinyl), 알릴(allyl), 이소프로펜일(isopropenyl), 2-부텐일(2-butenyl) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0045] 본 발명에서 “알키닐(alkynyl)”은 탄소-탄소 삼중 결합을 1개 이상 가진 탄소수 2 내지 40개의 직쇄 또는 측쇄의 불포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 에티닐(ethynyl), 2-프로파닐(2-propynyl) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0046] 본 발명에서 “아릴”은 단독 고리 또는 2이상의 고리가 조합된 탄소수 6 내지 60개의 방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 또한, 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된 형태도 포함될 수 있다. 이러한 아릴의 예로는 페닐, 나프틸, 페난트릴, 안트릴, 플루오닐, 다이메틸플루오레닐 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0047] 본 발명에서 “헤테로아릴”은 탄소수 6 내지 30개의 모노헤테로사이클릭 또는 폴리헤테로사이클릭 방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 이때, 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 N, O, S 또는 Se와 같은 헤테로원자로 치환된다. 또한, 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된 형태도 포함될 수 있고, 나아가 아릴기와의 축합된 형태도 포함될 수 있다. 이러한 헤테로아릴의 예로는 피리딜, 피라지닐, 피리미디닐, 피리다지닐, 트리아지닐과 같은 6-원 모노사이클릭 고리, 페녹사티에닐(phenoxathieryl), 인돌리지닐(indoliziny), 인돌릴(indolyl), 퓨리닐(puriny), 퀴놀릴(quinoly), 벤조티아졸(benzothiazole), 카바졸릴(carbazolyl)과 같은 폴리사이클릭 고리 및 2-푸라닐, N-이미다졸릴, 2-이속사졸릴, 2-피리디닐, 2-피리미디닐 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0048] 본 발명에서 “아르알킬”은, 아릴 및 알킬이 상기한 바와 같은 아릴-알킬 그룹을 의미한다. 바람직한 아르알킬은 저급 알킬 그룹을 포함한다. 적합한 아르알킬 그룹의 비제한적인 예는 벤질, 2-펜에틸 및 나프탈레닐메틸을 포함한다. 모 잔기에 대한 결합은 알킬을 통해 이루어진다.
- [0049] 본 발명에서 “헤테로아릴알킬기”는 헤테로고리기로 치환된 아릴-알킬 그룹을 의미한다.
- [0050] 본 발명에서 “축합고리”는 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리, 축합 헤테로방향족 고리 또는 이들의 조합된 형태를 의미한다.
- [0051] 본 발명에서 “인접하는 기와 서로 결합하여 고리를 형성한다”는 것은 인접하는 기와 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 지방족 탄화수소고리; 치환 또는 비치환된 방향족 탄화수소고리; 치환 또는 비치환된 지방족 헤테로고리; 치환 또는 비치환된 방향족 헤테로고리; 또는 이들의 축합고리를 형성하는 것을 의미한다.
- [0052] 본 발명에서 “치환”은 화합물의 탄소 원자에 결합된 수소 원자가 다른 치환기로 바뀌는 것을 의미하며, 치환되는 위치는 수소 원자가 치환되는 위치 즉, 치환기가 치환 가능한 위치라면 한정하지 않으며, 2 이상 치환되는 경우, 2 이상의 치환기는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

발명의 효과

- [0053] 본 발명은 식물 표면에 코팅층을 형성하여, 초발수성을 부여하여 오염물의 흡착을 방지하고, 식물의 표면에 흡착된 오염 물질에 대해 가시광 감응에 의한 광촉매 효과로 오염물을 분해할 수 있다.
- [0054] 또한, 광촉매 조성물이 코팅된 식물에 초발수성 잉크 조성물을 디지털 프린팅하여 초발수 및 가시광 감응에 의한 광촉매 효과에 의한 자기 세정이 가능한 직물을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

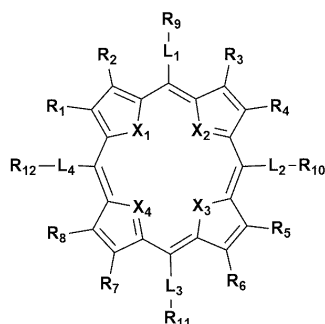
- [0055] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 표면 개질된 식물에 관한
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 UV-VIS 스펙트럼 측정 결과이며, 도 2A는 포피린 화합물에 대한 스펙트럼 측정 결과이고, 도 2B는 PET 식물, PET@TP 및 PET@TPS에 대한 스펙트럼 측정 결과이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 식물의 XRD 측정 결과이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 식물의 SEM 측정 사진이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 PET@TPS에 대한 EDX 분석 결과이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 PET@TPS에 대한 XPS 측정 결과이다.
- 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 식물 표면에 대한 발수각 측정 결과이다.
- 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 식물 표면에 대한 유기 염료의 광분해 분석 결과이다.
- 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 식물 표면에 대한 UV-DRS 스펙트럼 측정 결과이다.
- 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 시간의 경과에 따른 C/C0의 상관 관계에 대한 결과이다.
- 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 식물 표면에서의 MB 분해에 대한 메커니즘이다.
- 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 식물 표면에서의 오염 분해에 대한 실험 결과이다.
- 도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 실란 화합물의 잉크 조성물로의 제조 및 인쇄 영역 및 비인쇄 영역에 대한 발수 실험 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0056] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [0057] 자기 세정, 오염 물질 및 미생물로부터 보호, 탈취와 같은 특정 요구 사항을 충족하기 위해 섬유를 기능화하기 위한 다양한 시도가 존재하였다. 특히, 자가 세정용 섬유 소재는 상업적 용도로 일상 생활에서 다양하게 활용이 가능하다.
- [0058] 섬유를 소수성 또는 친수성 화합물로 코팅함으로써 인한 자기 세정 특성을 나타내는 자기 세정용 표면은 상기의 특성을 발휘하기 위해, 급격한 발전이 진행되었다. 상기 재료는 섬유 또는 식물로써의 기본적인 특성 외에도 초소수성과 같은 특성을 나타내야 하며, 상기 특성으로 인해, 점착 방지, 결빙 방지, 감서림 방지, 오염 방지, 자가 세정 및 물/오일 분리 등의 다양한 활용이 가능하다.
- [0059] 표면의 물 접촉각이 150° 보다 큰 경우에 초소수성을 나타낸다고 한다. 또한, 표면이 10° 미만이면 발수성이 있어 자가 세정 효과를 나타낸다고 한다.
- [0060] 상기와 같은 특성이 나타나는 경우는 표면 에너지가 낮고 충분한 표면 거칠기를 가져, 식물의 표면에 물을 접촉 시킴으로 먼지를 쉽게 제거할 수 있다. 상기와 같은 초발수 특성을 나타내는 식물 표면에 대한 제작은 연잎 및 소금쟁이를 포함한 자연에서 영감을 받아, 제조될 수 있다.
- [0061] TiO₂ NPs와 같은 금속 산화물 나노 입자 및 광촉매 변형을 통한 친수성 자가 세정용 섬유 재료는 광범위한 용도로 적용될 수 있다.

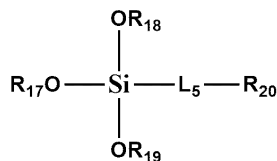
- [0062] 일반적으로 TiO_2 는 높은 안정성을 나타내며, 무독성이고, 저렴하며 우수한 산화 능력을 가진 신뢰할 수 있는 친 환경적인 광촉매 중 하나이다. 이러한 다결정 반도체 산화물은 광학적 특성을 나타내며 상기 광활성 물질은 빛 아래에서 광산화 및 광 환원 반응에 의해 흡수된 오염 물질을 자발적으로 분해하여 제거할 수 있다.
- [0063] 다만, 종이, 직물 및 플라스틱과 같은 유연한 표면은 열적, 내화학적인 문제로 인해, TiO_2 를 부착이 용이하지 않다. 최근 연구에 의하면, 나노 크기의 TiO_2 를 섬유질 재료에 증착하기 위해, 졸-겔, 열수, 함침, 화학적 스펀서 부착 및 스퍼터링 방법을 포함한 다양한 방법이 제시되고 있다.
- [0064] 최근 UV 활성 특성을 가진 자기 세정 특성을 가진 직물을 위해, 천연 섬유 및 합성 섬유에 이산화 티타늄 나노 결정을 생산하기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다. 다만, 상기 재료는 TiO_2 (~ 3.2eV)의 광범위한 밴드갭으로 인해 가시 광선에서 자기 세정 특성을 나타내지 않는다. 상기 TiO_2 는 광 흡수 영역이 약 385nm이므로, 금속 및 비금속의 도핑을 통해, 광 흡수 영역을 가시광선 영역으로 이동하기 위해 다양한 접근 방식이 연구되었다. 염료 감응은 관찰 가능한 영역에서 광촉매 활성을 가져 또 다른 방법이다. 포피린 및 TiO_2 의 결합에 의한 염료 감응은 450nm 영역 (Soret 밴드)에서 고체 밴드가 생성되고 약 500-700nm에서 약한 Q 밴드가 생성된다. 상기 공정을 통해 얻은 개질된 표면은 뛰어난 자기 세정 특성을 가질 수 있으며 가시 광선에 노출에 의해 자기 세정 효과를 발휘할 수 있다.
- [0065] 소수성 및 광촉매 특성을 직물에 통합하여 얻을 수 있는 자체 세척 특성은 두 가지 장점이 있다. 1) 직물의 발수성 특성으로 인해 물에 녹는 불순물이 제거되고 2) 유기 염료 및 기타 일반적인 얼룩 유발 물질이 광촉매에 의해 분해될 수 있다.
- [0066] 본 발명은 세정 효과를 높이기 위해 신규한 포피린 화합물 및 신규한 실란 유도체를 개발하고 이를 직물에 부착하여 물성을 높였다. 본 발명에서는 비불소 화합물을 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기 실란은 플루오르화 실란과 비교할 때 독성이 덜하다. 제조된 포피린 화합물은 메조 위치에 카르복실레이트 치환된 페닐기를 포함하며, 베타 위치는 페닐 고리를 치환기로 포함하여, TiO_2 광촉매 거동에 영향을 미친다.
- [0067] 또한, 다수의 탄소가 결합된 사슬을 가진 실란 화합물을 직물의 표면에 결합시켜, 직물 표면에 소수성을 부여하였다.
- [0068] 이후, 본 발명의 유기 오염 물질의 분해 효과를 확인하기 위해, 가시광선 조사 하에서, 니트로페놀 (NP), 로다민 B(RB), 에오신 Y(EY), 인디고(IN), 브로모 페놀 블루(BB) 및 메틸렌 블루(MB)와 같은 유기 오염 물질에 대한 분해 능력 및 커피, 간장 등의 물질에 대한 분해 능력을 확인하고, 물 접촉각을 측정하여 소수성 특성을 평가하였다.
- [0069] 또한, 상기 실란 화합물은 소수성 잉크로 제조하여, 디지털 프린팅을 통해, 직물의 표면에 소수성 표면으로의 출력 가능 여부에 대해서도 확인하였다.
- [0070] 본 발명의 일 실시예에 따른 자기 세정용 조성물은 TiO_2 ; 하기 화학식 1로 표시되는 포피린 화합물; 및 하기 화학식 2로 표시되는 실란 화합물을 포함하며, 상기 포피린 화합물 및 실란 화합물은 TiO_2 와 결합할 수 있다:

[0071] [화학식 1]



[0072]

[0073] [화학식 2]



[0074]

[0075] 여기서,

[0076] X_1 및 X_3 는 서로 동일하거나 상이하며 각각 독립적으로 $N(R_{13})$, $C(R_{14})(R_{15})$, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0077] X_2 및 X_4 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 N 또는 $C(R_{16})$ 이며,

[0078] L_1 내지 L_4 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 단일결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 헤테로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 헤테로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로시클로알케닐렌기 및 탄소수 2 내지 20의 알킬렌기로 이루어진 군에서 선택되며,

[0079] R_1 내지 R_{16} 은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로, 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로젠기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알킬닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되며, 인접하는 기와 서로 결합하거나, 결합하여 치환 또는 비치환된 고리를 형성할 수 있으며,

[0080] L_5 는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알케닐렌기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0081] R_{17} 내지 R_{19} 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 할로젠기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기이며,

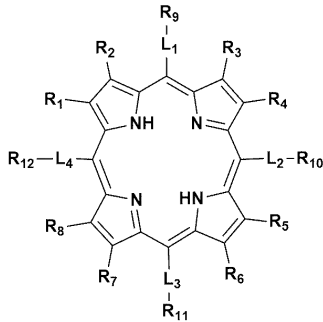
[0082] R_{20} 은 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로젠기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알킬닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0083] 상기 L_1 내지 L_5 및 R_1 내지 R_{20} 이 치환되는 경우, 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로젠기, 히드록시기, 카복실기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알킬닐기, 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아

릴아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환되며, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

[0084] 상기 화학식 1로 표시되는 포피린 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0085] [화학식 3]



[0086] 여기서,

[0087] R₁ 내지 R₁₂ 및 L₁ 내지 L₄는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[0088] 상기 R₁ 내지 R₈은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기일 수 있다.

[0089] 상기 L₁ 내지 L₄는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 단일결합 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기일 수 있다.

[0090] 보다 바람직하게, 상기 R₁ 내지 R₈은 비치환된 페닐기이고, L₁ 내지 L₄는 치환된 페닐기이며, 상기 L₁ 내지 L₄는 카복실기로 치환될 수 있다.

[0091] 상기 포피린 화합물은 TiO₂와 결합에 의해, TiO₂ 광촉매의 광 흡수 영역대를 가시광 영역으로 이동하게 할 수 있고, 상기 포피린 화합물은 4개의 카복실기를 포함함에 따라, TiO₂와 결합하는 부분이 복수로 포함됨에 따라, 결합력을 높여 세탁 등의 반복 사용에 의해서도 광촉매의 효율을 유지할 수 있다.

[0092] 상기 화학식 2로 표시되는 실란 화합물은 보다 구체적으로 상기 L₅는 탄소수 1 내지 30의 알킬기이며, 상기 R₁₈ 내지 R₂₀은 탄소수 1 내지 30의 알킬기인 것을 특징으로 한다.

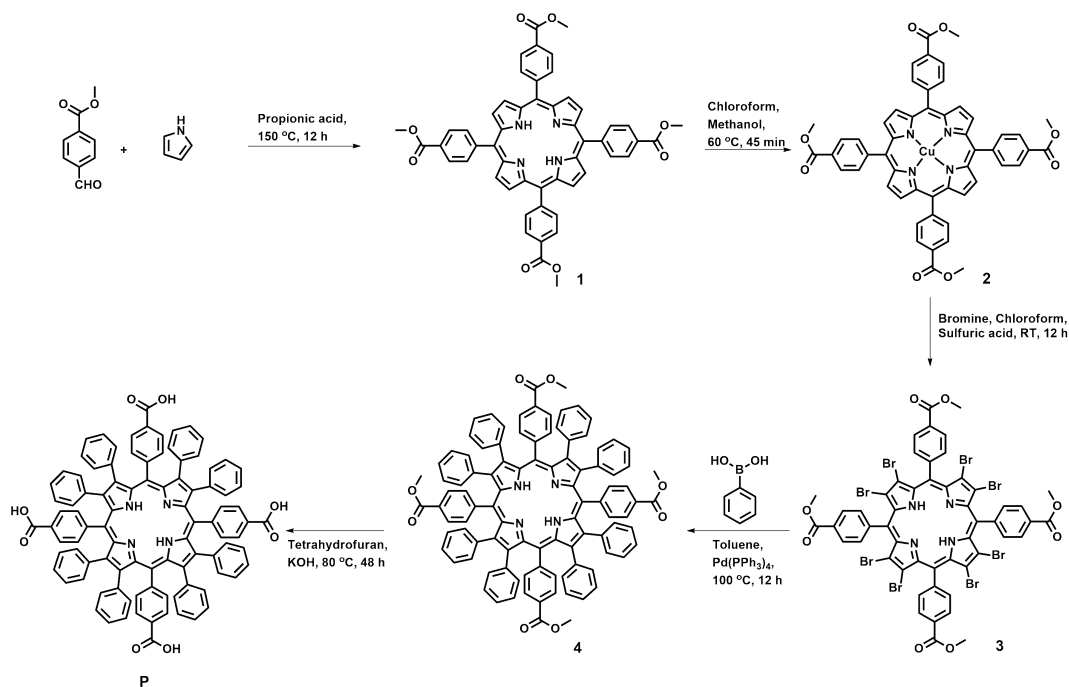
[0093] 보다 구체적으로, 상기 L₅는 탄소수 20인 메틸렌기이며, R₁₈ 내지 R₂₀은 탄소수 2의 에틸기이다. 상기 실란 화합물은 탄소수 22개의 탄소 사슬이 결합된 실란 화합물로, 탄소 사슬에 의해 직물의 표면에서 초발수 특성을 나타내는 것을 특징으로 한다. 즉, 치환기로 불소를 포함하지 않으면서도, 탄소 사슬에 의한 발수 효과를 나타낼 수 있다.

[0094] 보다 구체적으로, 상기 자기 세정용 조성물은 직물의 표면에 TiO₂가 결합되고, 상기 직물에 결합된 TiO₂에 포피린 화합물 및 실란 화합물이 결합되어 초발수성 및 가시광 감응 광촉매로 작용할 수 있다.

[0095] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 자기 세정용 조성물이 코팅된 직물의 표면에 대한 개념도로, 상기 개념도에 따르면, 직물의 표면에 아나타제 TiO₂가 결합되고, 상기 TiO₂의 -OH기는 포피린 화합물의 -COOH기와 결합하게 되며, 상기 포피린 화합물의 -COOH기는 하나의 화합물에 4개씩 포함하고 있어, 4곳에서 TiO₂와 결합하게 되어, 우수한 결합력을 나타낼 수 있다. 또한, 실란 화합물 역시, 실란의 에톡시기가 TiO₂와 결합하게 되어, 직물의 표면에 대한 수직 방향으로 실란 화합물의 탄소 사슬이 배열되게 되고, 수직 방향으로 배열에 의해 초발수 표면을 구현할 수 있다.

[0096] **제조예**

[0098] (4,4',4'',4'''-(2,3,7,8,12,13,17,18-옥타페닐포피린-5,10,15,20- 테트라일) 테트라 벤조익산)의 합성



[0099]

[0100] 테트라 메틸 4,4',4'',4'''-(카퍼포피린-5,10,15,20-테트라일) 테트라 벤조에이트(tetra methyl 4,4',4'',4'''-(copperporphyrin-5,10,15,20-tetrayl) tetra benzoate)의 제조 (1)의 제조

[0101] 프로피온산(propionic acid) 25mL에 메틸 4-포밀벤조에이트(Methyl 4-formyl benzoate, 2.5g, 15.24mmol)를 넣고 피롤(1.02g, 15.24mmol)을 천천히 적가하고 어두운 상태에서 12시간 동안 150℃로 가열하고 냉각한 다음 여과하였다. 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 수율이 650mg, 20 %인 보라색 고체를 제조하였다.

[0102] ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz), δ (ppm): -2.88 (s, 2 H), 4.03 (s, 12 H), 8.20 (d, 8 H), 8.36 (d, 8 H), 8.73 (s, 8 H).

[0103] ESI-MS: m/z calcd. 846.3, found 847.3 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

[0104] 테트라 메틸 4,4',4'',4'''-(카퍼포피린-5,10,15,20- 테트라일) 테트라 벤조에이트(tetra methyl 4,4',4'',4'''-(copperporphyrin-5,10,15,20-tetrayl) tetra benzoate)(2)의 제조

[0105] 클로로포름에 용해된 테트라메틸 4,4', 4'', 4'''-(포피린-5,10,15,20- 테트라일) 테트라 벤조에이트(0.3g, 0.35mmol)에 메탄올에 용해된 $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.7g (3.5mmol)을 첨가하고 약 45분 동안 60℃로 가열하였다. 그 후 농축 건조하고 클로로포름을 이용하여 재용해하고 물로 세척하여 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 를 제거하였다. 수율은 300mg, 93 %이다.

[0106] ESI-MS: m/z calcd. 907.2, found 908.3 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

[0107] 테트라메틸 4,4', 4'', 4'''-(2,3,7,8,12,13,17,18- 옥타브로모포피린-5,10,15,20-테트라일) 테트라벤조에이트(tetramethyl 4,4',4'',4'''-(2,3,7,8,12,13,17,18-octabromoporphyrin-5,10,15,20-tetrayl)tetrabenzoate) (3)의 제조

[0108] 클로로포름에 용해된 테트라메틸 4,4', 4'', 4'''-(카퍼포피린 -5,10,15,20- 테트라일) 테트라 벤조에이트 (0.3g, 0.33mmol)에 클로로포름에 용해된 브롬(0.2g, 1.32mmol)을 첨가하고 12시간 동안 교반하였다. 티오 황산나트륨을 첨가하여 과량의 브롬을 급냉 시킨 다음 반응 혼합물에 물을 첨가하였다. 이후, 혼합물에서 클로로포름으로 추출하고 유기층을 농축하고 건조시켰다. 상기 조반을 혼합물은 클로로포름에 용해시키고, 0℃로 냉각시킨 후, 냉각된 용액에 H_2SO_4 농축액(3 mL)을 첨가하였다. 이후, 20분 동안 교반하고 암모니아로 중화시키고, 반응 혼합물을 클로로포름으로 추출하고 수득된 조 생성물을 컬럼 크로마토 그래피로 정제하였다. 수율은 250mg, 51 %이다.

- [0109] ^1H NMR (CDCl₃, 300MHz), δ (ppm): 4.03 (s, 12 H), 8.22 (d, 8 H), 8.37 (d, 8 H).
- [0110] ESI-MS: m/z calcd. 1478.1, found 1478.5 [M+H⁺].
- [0111] 테트라 메틸 -4,4', 4'', 4'''-(2,3,7,8,12,13,17,18- 옥타페닐포르피린-5,10,15,20-테트라일) 테트라 벤조에이트 (tetramethyl-4,4',4'',4'''-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaphenylporphyrin-5,10,15,20-tetrayl)tetrabenzoate, 4)의 제조
- [0112] 둥근 바닥 플라스크에 테트라메틸 4,4', 4'', 4'''-(2,3,7,8,12,13,17,18-옥타브로모포르피린-5,10,15,20-테트라 일) 테트라 벤조에이트(0.5g, 0.33mmol), 페닐 보론산(0.96g, 7.92mmol) 및 탄산 칼륨(2.08g, 15mmol) 및 톨루 엔(15mL)을 첨가하였다. 혼합물을 질소 하에서 탈기시키고 테트라 키스 팔라듐(0.078 g, 0.07 mmol)을 첨가하였 다. 상기 반응 혼합물을 100 °C에서 12 시간 동안 교반하고, 진공 하에서 톨루엔을 제거하고, 톨루엔이 제거된 잔류물을 다시 클로로포름에 용해시키고 물로 세척하였다. 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 원하는 생성물을 수 득하였다. 수율은 230mg, 46.7 %이다.
- [0113] ^1H NMR (DMSO-d₆, 600 MHz), δ (ppm): 3.94 (s, 12H), 6.65 (m, 40H), 7.38 (s, 8 H), 7.61 (s, 8 H).
- [0114] ESI-MS: m/z calcd. 1455.6, found 1456.5 [M+H⁺].
- [0115] 4,4' ', 4' ', 4' '-(2,3,7,8,12,13,17,18- 옥타 페닐 포르피린 -5,10,15,20- 테트라 일) 테트라 벤조산 (4,4',4'',4'''-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaphenylporphyrin-5,10,15,20-tetrayl)tetrabenzoic acid, P)의 제 조
- [0116] THF (20 mL)에 용해된 테트라 메틸 4,4', 4'', 4'''-(2,3,7,8,12,13,17,18- 옥타 페닐 포르피린-5,10,15,20- 테트 라일) 테트라 벤조에이트(0.2g, 0.14 mmol)에 물(10 mL)에 용해시킨 2M 수산화 칼륨을 첨가하였다. 상기 반응 혼합물은 실온에서 1시간 동안 교반한 다음 80°C에서 48시간 동안 교반하였다. 이어서 THF를 반응 혼합물로부터 증발시키고 여기에 2N HCl (25 mL)을 첨가하였다. 생성된 녹색 침전물은 증류수로 세척하였다. 이후, 메탄올에 서 결정화하여 생성물을 수득하였다. 수율은 120mg, 62.5 %이다.
- [0117] ^1H NMR (DMSO-d₆, 600MHz), δ (ppm): 6.64 (m, 40H), 7.61 (s, 8H), 8.12 (s, 8H), 12.83 (s, 4H).
- [0118] MALDI-TOF: m/z calcd. 1399.5, found 1400.7 [M+H⁺].
- [0119] 도코실 트리에톡시실란(docosyl triethoxysilane, (S)의 합성
- [0120] 10mL THF에 용해시킨 1- 도코센(0.5g, 1.6mmol) 용액을 트리에톡시 실란 (1.46g, 8.9mmol) 및 1mL의 m-자일렌 (meta-xylene)에 용해한 Karstedt's 촉매 [0.1mL, 15mol%]를 혼합하고, 아르곤 대기 하에서, 36시간 동안 환류 온도에서 교반 하였다. 반응 완료 후 수득된 조생성물을 정제하여 순수한 액체(무색)를 수득하였다.
- [0121] 수율: 0.2 g, 26.1 %.
- [0122] ^1H NMR (CDCl₃, 600MHz), δ (ppm): 0.53 (m, 2 H), 0.79 (t, 3 H, J = 7.2 Hz), 1.14 (m, 47 H), 1.30 (m, 2 H), 3.72 (q, 6 H).
- [0123] ^{13}C NMR (CDCl₃, 150MHz), δ (ppm): 9.36, 13.09, 17.27, 21.68, 21.74, 28.26, 28.35, 28.55, 28.69, 30.92, 32.19, 57.26.
- [0124] ESI-MS: m/z calcd. 472.4, found 473.4 [M+H⁺].
- [0125] TiO₂ (T)의 준비 및 특성
- [0126] 30 wt%, 0.5 mL의 NH₄OH 용액 및 1.0 mL의 H₂O를 강한 교반 하에 에탄올(150 mL)과 아세트니트릴(100 mL)의 혼 합 용액에 첨가하였다. 이후, 5 mL의 티타늄 이소프로폭사이드를 빠르게 주입하고 몇 초 내에 유백색 현탁액이 형성되었으며, 반응 혼합물의 pH는 약 7 내지 8 범위이다. 200°C에서 6시간 동안 계속 교반 한 후, 형성된 침전 물을 원심 분리로 수집하고 에탄올로 2회 세척하고 60°C에서 건조하였다. 준비된 TiO₂는 XRD로 분석하였으며, 20 = 25.3, 37.9, 47.7 및 54.4 ° 에서 개별 회절 피크를 나타냈다.

- [0127] PET의 TiO₂ 증착 공정
- [0128] TiO₂(T) 용액을 사용하여 초음파 보조 방법(초음파 전력 및 주파수는 100W 및 30kHz)에 의해 F에 투명한 코팅을 생성하였다. 이후, 상기 제조된 샘플을 암모니아 증기에 노출시켜 표면을 중화하였다.
- [0129] TiO₂ 결합된 PET에 포피린 화합물 및 실란 화합물의 증착
- [0130] 포피린 화합물은 DMF에 용해된 상태(1×10^{-5} M)로, 용 TiO₂로 코팅된 직물에 초음파로 증착하였다(초음파 전력 및 주파수는 100W 및 30kHz). 이 과정은 TiO₂ 코팅된 직물을 포피린 화합물이 용해된 용액에 담그고 30분 동안 초음파 처리하고 DMF와 물로 세척하여 결합되지 않은 과량의 포피린 화합물을 제거하고 건조하였다. 이후, 에탄올에 실란 화합물을 용해한 용액(1×10^{-5} M)에 담귀 30분 동안 초음파 처리하여 포피린/TiO₂ 코팅된 직물에 실란 화합물을 증착하고 100 °C에서 약 1 시간 동안 건조시킨 다음 과량의 에탄올로 직물을 세척하여 결합되지 않은 실란 화합물을 제거하였다.
- [0131] 유기 오염 물질의 광촉매 자기 세정 기능
- [0132] NP, RB, EY, IN, BB 및 MB를 클로로포름 또는 물 (1.5×10^{-3} M)에 용해한 후, 이를 표면 개질된 직물(PET@TP 및 PET@TPS)에 드롭 캐스트(Drop cast)하고 어둠 속에서 1 시간 동안 건조시켜 흡착-탈착 평형을 유지하였다. 변형된 직물 샘플의 자기 세정 효과는 가시광선 조사에서 강도의 변화를 측정하여 결정하고 변경된 시간 간격으로 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 기록하여 확인하였다.
- [0133] UV-Vis 분광법
- [0134] TiO₂, 실란 화합물 및 포피린 화합물의 직물에 대한 부착 여부는 샘플의 UV- 가시 광선 스펙트럼을 이용하여 확인하였다. PET@TP(TiO₂ 및 포피린 화합물의 결합), PET@TPS(TiO₂, 포피린 화합물 및 실란 화합물의 결합) 직물로 인한 표면의 변형은 도 2B와 같다.
- [0135] 도 2B의 곡선 a는 PET 직물에 대한 스펙트럼 측정 결과이고, 곡선 b는 TP가 결합된 것(PET@TP)이며, 곡선 c는 TPS가 결합된 직물(PET@TPS)에 대한 스펙트럼 측정 결과이다.
- [0136] 도 2B(곡선 a)에 표시된 스펙트럼은 가시 영역에서 피크가 관찰되지 않았다. 도 2B (곡선 b)에서 볼 수 있듯이 포피린 화합물을 부착한 후 505 nm에서 강한 흡수 피크가 관찰되었고, 이는 포피린 화합물의 Soret 밴드에 의한 것으로, 포피린 화합물에 대한 스펙트럼 상의 피크와 유사하다. 포피린 화합물에 대해 656 및 764 nm에서 관찰된 두 개의 약한 밴드는 포피린 화합물의 Q 밴드에 해당한다(도 2A). 상기 결과는 직물 표면에 포피린 화합물이 성공적으로 결합되었음을 의미한다.
- [0137] 포피린 화합물의 soret 밴드에 대한 흡광도 피크는 직물에 부착된 후, 19nm까지 뚜렷한 적색 편이를 보였으며, 상기 피크의 이동(shift)은 포피린 화합물의 카르복시산기 및 TiO₂의 상호 작용으로 인한 것이다.
- [0138] 또한, Si 결합 직물의 흡수 스펙트럼은 포피린 화합물보다 새로운 흡수 피크가 관찰되지 않았지만 포피린 화합물에서 피크의 강도는 도 2B(곡선 c)에서 볼 수 있듯이 더 낮다. 이는 직물에 코팅된 TiO₂ 및 포피린의 표면을 스크리닝하거나 차폐하는 실란 화합물에 의한 것이다.
- [0139] XRD 분석
- [0140] XRD 분석 결과는 도 3과 같다. Pristine 직물은 특징적인 피크를 나타내지 않았다(도 3 a). TiO₂로 코팅된 직물은 (101), (004), (200), (211) 및 (204)의 격자면에 대해, $2\theta = 25.7, 38.0, 47.9, 54.5$ 및 62.8° 의 회절 피크 값을 확인하였다. 상기 결과는 직물 표면에 아나타제 TiO₂ 나노 입자가 결합하였음을 의미한다.
- [0141] PET@TP의 XRD 패턴은 TiO₂로 코팅된 직물의 XRD 패턴과 크게 다르지 않았는데, 이는 포피린 화합물이 결합된 후에도, 아나타제 TiO₂가 결정성을 유지함을 의미한다. 마지막으로, 실란 화합물이 결합된 직물의 경우에도, TiO₂의 피크 강도를 유지하였다.
- [0142] SEM 및 EDX 분석

[0143] 도 4(a)는 직물의 구조를 확인할 수 있고, 얇은 시트와 같은 형태를 확인할 수 있다. 도 4(b)는 TiO_2 나노 입자가 결합된 것으로, 입자의 평균 직경이 200nm인 TiO_2 가 직물 표면에 균일하게 분산되어 있음을 확인할 수 있다. PET@TP 샘플의 경우 TiO_2 입자 크기가 증가하고, 일부 층 구조가 나타남을 확인하였다. 또한, PET@세의 표면에 실란 화합물을 결합한 경우, TiO_2 나노 입자가 응집된 형태를 추가로 확인할 수 있다. PET@TPS에 대한 매핑 분석(EDX) 결과는 도 5와 같고, C, N, O, Si 및 Ti의 존재를 확인하기 위해 수행하였다. 그 결과, 개질된 직물의 표면에 Ti 및 Si의 존재를 확인하였다.

[0144] XPS 측정

[0145] 직물 표면 변형의 화학적 상태를 분석하기 위해 XPS 측정을 진행하였다.

[0146] 상기 분석 결과는 도 6과 같고, 분석 결과 C, O, N, Si 및 Ti로 구성됨을 확인하였으며, 상기 결과는 직물 표면에 TiO_2 , 포피린 화합물 및 실란 화합물이 결합하고 있음을 의미한다. PET@TPS의 XPS 스펙트럼에서 C1s 피크는 285.4 및 286.3에서 두 개의 비권취된(deconvoluted) 피크로 나타나며, 이는 sp^2 -하이드리드(C-O-C 및 C = O) 결합을 의미한다. 533.3, 532.6 및 531.7에서의 비권취된 O1s 피크는 골격에 각각 C=O, C-O 및 Si-O이 존재함을 의미한다. 또한, 530.1 eV의 피크는 직물에 TiO_2 가 존재함을 의미한다. 399.2 eV에서의 N1s 피크는 피롤형 질소의 포피린 고리에 해당한다. 103.5eV에서의 추가 피크는 실리케이트(Si-O)의 Si2p 피크에 의한 것이며, Ti2p 신호는 458.8(Ti2p3/2) 및 464.2eV(Ti2p1/2)에서 두 개의 피크로 나타나고, 530.0eV에서의 O1s 피크는 TiO_2 에 기인한 것이다.

[0147] 개질된 직물 표면의 발수 특성의 평가

[0148] 표면 개질된 직물의 초소수성은 WCA(물 접촉각) 측정에 의해 조사하였다. 도 7에 의하면, PET 표면은 WCA가 134° 이다. 일반적으로 PET의 표면은 소수성이지만 표면이 기울어졌을 때 물방울이 단순히 흘러내리지 않는다. 이를 달성하기 위해 직물 표면을 TiO_2 로 개질하고 WCA를 증가시켜(138°) 소수성을 높였다. 비교를 위해 포피린 화합물로 개질한 후 직물 표면의 WCA는 0° 이지만, 직물 표면에 포피린 화합물이 결합되어 우수한 광촉매 활성을 나타낼 수 있다.

[0149] 반면 PET@TP 표면에 실란을 추가로 개질하면 초소수성 또는 발수성이 나타나며 WCA 값은 각각 152° 로 PET보다 높은 발수각을 나타냈다.

[0150] 유기 오염 물질의 광분해 결과

[0151] EY, NP, BB, RB 및 IN와 같은 유기 오염 물질 및 염료를 직물 및 PET@TP에 개별적으로 뿌린 후, 약 3시간 동안 가시 광선을 조사하였다. 도 8은 IN을 제외한 거의 대부분의 오염 물질에 의한 변색이 일어남을 확인하였다.

[0152] 광촉매 활성

[0153] 본 발명의 일 실시예에 따른, PET@T, PET@TP 및 PET@TPS로 개질된 직물 표면의 광촉매 활성을 통한 자가 세정 기능은 표면에 흡착된 유해 MB에 대한 분해능을 통해 확인하였다. 가시 광선의 조사에 의한 MB 분해는 시각적으로 확인할 수 있고, 표면 개질이 없는 직물의 경우, 표면에서 뚜렷한 색상 변화가 나타나지 않았다. 반면 MB의 강렬한 색상은 표면 개질된 직물의 표면에서 서서히 희미 해졌다. 상기의 색상 변화는 도 9와 같이 UV-DRS 스펙트럼을 통해 확인하였다. 도 9에 의하면, MB의 분해 효율은 PET@TP > PET@TPS > PET@T의 순서대로이다. 도 10에 표시된 C/C_0 대 시간의 플롯은 $\ln(C/C_0)$ 및 반응 시간 $t(99.9\%)$ 사이에 좋은 선형 상관 관계를 나타냈다. MB 변색의 속도 상수 k 는 다음 방정식에서 파생하였다.

[0154]
$$-\ln C/C_0 = k_t(1)$$

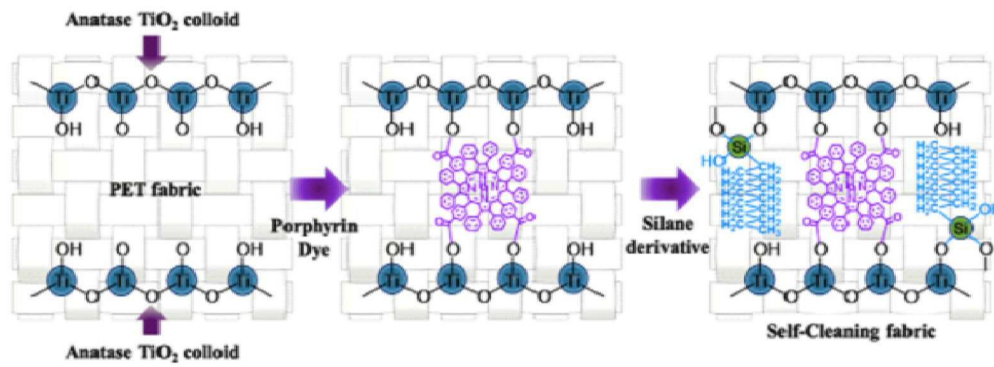
[0155] 여기서 k 는 속도 상수이고 t 는 반응 시간이다. C_0 는 초기 MB 농도이고 C 는 시간 t 에서의 MB 농도이다. 상기 비교 결과는 PET@TP가 광촉매 성능을 크게 향상시켰으며, 이는 포피린 화합물의 광과민화 증가에 기인한 것이다.

[0156] 또한, 실란 화합물이 결합한 직물의 표면은 실란 화합물에 의해, 포피린 화합물이 코팅된 TiO_2 표면이 가려지는 현상으로 인해, 광촉매 활성이 감소하였다. 다만, 실란 화합물에 의해 표면에 초소수성이 구현되어, 실란 화합물이 결합된 직물인 PET@TPS는 이중 자가 세정 효과를 나타낸다.

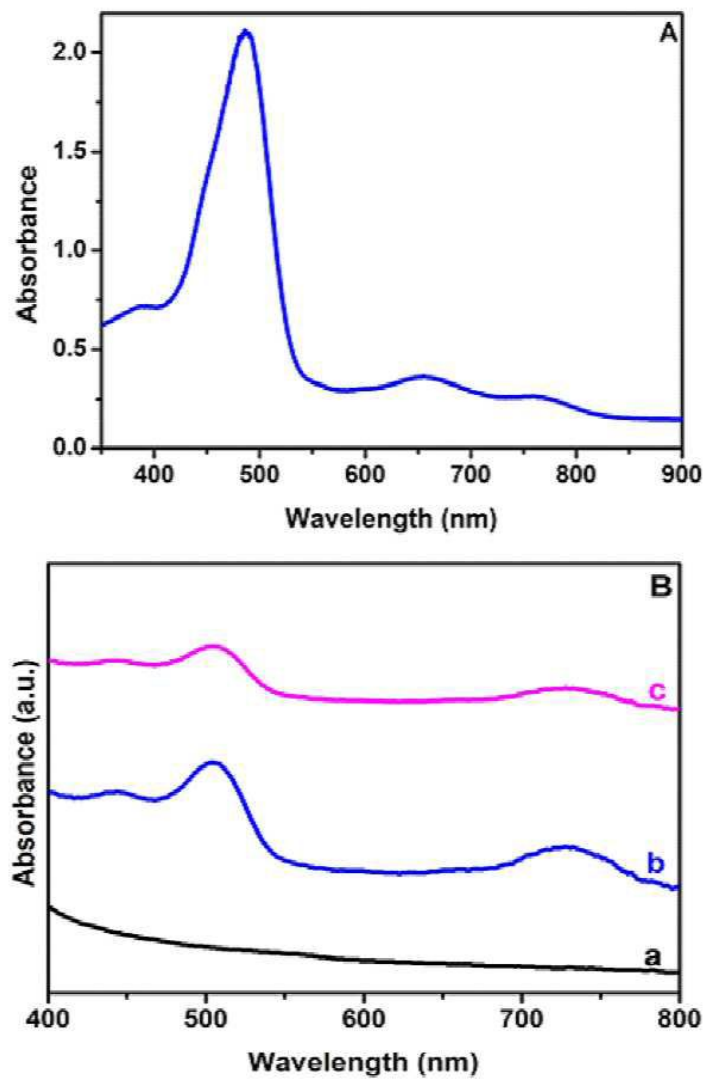
- [0157] TiO_2 /포피린 화합물의 안정성 평가
- [0158] TiO_2 /포피린 화합물이 결합된 직물의 안정성 및 재사용성을 확인하였다. 상기 TiO_2 는 우수한 접착 특성을 가지고 있어 직물 및 포피린 화합물과 쉽게 결합할 수 있다. 따라서 물 및 석유에 노출시키고, 세제로 세척 후, TiO_2 및 포피린 화합물이 결합된 직물의 안정성을 평가하였다. 그 결과, 포피린의 Q-밴드에서의 명백한 변화는 관찰되지 않았다. 상기 결과는 TiO_2 및 포피린 화합물이 결합된 직물 표면이 안정성 및 재사용성을 유지했음을 의미하며, 이는 포피린 화합물 및 TiO_2 의 카복실레이트기에 의한 강한 상호 작용 때문이다.
- [0159] 실란 화합물에 대한 코팅의 안정성
- [0160] 초소수성 표면의 안정성을 평가하기 위해 WCA를 측정하였다. 상기 PET@TP의 안정성이 포피린 화합물의 카복실레이트기에 대한 TiO_2 의 강한 친화성 때문이라는 것을 확인하였다. 세제, 석유 및 물에서 샘플을 세척하고, 표면에 실란 화합물의 결합을 평가하였다. 5회의 세탁 사이클 후, WCA는 PET@TPS 직물 샘플의 경우 152° 에서 150° 로 약간 감소하였다. 또한 가시광선을 조사한 후, 24시간 전후에 표면의 광 안정성을 측정하였다. 상기 실험 결과, WCA의 급격한 감소는 관찰되지 않았다. 상기 결과는 실란 화합물이 결합된 직물에서 발수성 및 광 안정성이 유지됨을 의미한다.
- [0161] MB 분해 메커니즘
- [0162] 직물 표면에서의 MB 분해에 대한 메커니즘은 도 11과 같다. 직물이 가시 광선으로 조사되면 표면 개질된 샘플이 여기되어 정공과 전자를 생성한다. 포피린 화합물에 의해 빛을 흡수한 후 여기된 전자는 기저 상태(HOMO 레벨)를 벗어나 시스템간 교차한다. 상기 여기된 레벨 전자(LUMO 레벨에서)는 TiO_2 의 CB로 쉽게 전달된다. 개질된 표면은 산소와 반응하여 활성 수퍼 옥사이드 라디칼을 생성하고 이후의 양성자는 $\text{HOO}\cdot$ 라디칼을 제공하며, 이는 역전자 전달을 통해 염료+ $\cdot$ 로 대항(competes)한다. 한편, 실란으로 개질된 표면은 조사 후에도 초 소수성을 유지하는데, 이는 TiO_2 표면의 $\text{OH}\cdot$ 가 염료 민감화를 통해 파괴되어 소수성을 유지하기 때문이다.
- [0163] 샘플 분석
- [0164] 광촉매 자가 세정 활성 및 초 소수성에 대한 개질된 직물의 표면을 평가하기 위해 실제 샘플(커피 및 오일 얼룩)을 테스트하였으며, 그 결과는 도 12와 같다. 개질되지 않은 직물의 표면 및 표면 개질된 직물의 표면에 커피 방울을 뿌렸다. 가시 광선 조사 하에서 PET@TP 표면은 다른 표면과 비교하여, 최대로 분해되었다. 이는 직물의 표면이 우수한 광촉매 활성을 갖는 것을 의미한다. 반면, 실란 화합물이 부착된 직물 PET@TPS에서는 커피 방울이 흡수되지 않음을 확인하였다.
- [0165] 추가적으로 간장과 같은 기름 얼룩의 분해도 평가하였다. 소스에 존재하는 기름은 직물 표면에 쉽게 흡착되었고, 개질된 직물에 흡착된 얼룩은 일반적으로 6 시간 내에 분해되었다(도 12B). 상기 결과는 실란 화합물로 개질 전후 직물 표면이 우수한 광 분해능과 초 소수성을 가지고 있어, 우수한 자가 세정 효과를 나타냄을 의미한다고 할 것이다.
- [0166] 인쇄 응용
- [0167] 에탄올(10 mL) 용액에 실란 화합물(0.5 g)을 혼합하여 잉크로 제조하고, 상기 잉크 조성물을 카트리지[시각화를 용이하게 하기 위해 염료(2.5×10^{-3} M)를 잉크에 추가하였다]에 주입하였다. Canon (MG2590) 프린터 및 카트리지(CL-946)를 사용하였으며, TiO_2 /포피린 화합물이 결합된 직물의 표면에 이미지를 인쇄하였다. 직물에 인쇄된 이미지 영역 및 이미지가 인쇄되지 않은 영역에 물방울을 떨어뜨려 물 접촉각을 측정하였다. 실험 결과 인쇄된 이미지 영역은 WCA가 150° 인 초 소수성이고 나머지 직물 영역은 친수성이다. 본 발명의 실란 화합물은, 디지털 인쇄를 이용하여, 직물의 표면에 초소수성을 구현할 수 있는 재료로 활용이 가능함을 확인하였다.
- [0168] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

도면

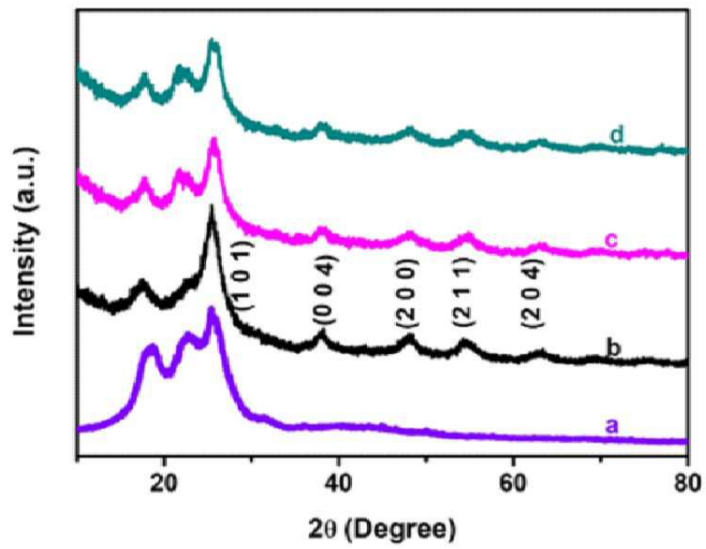
도면1



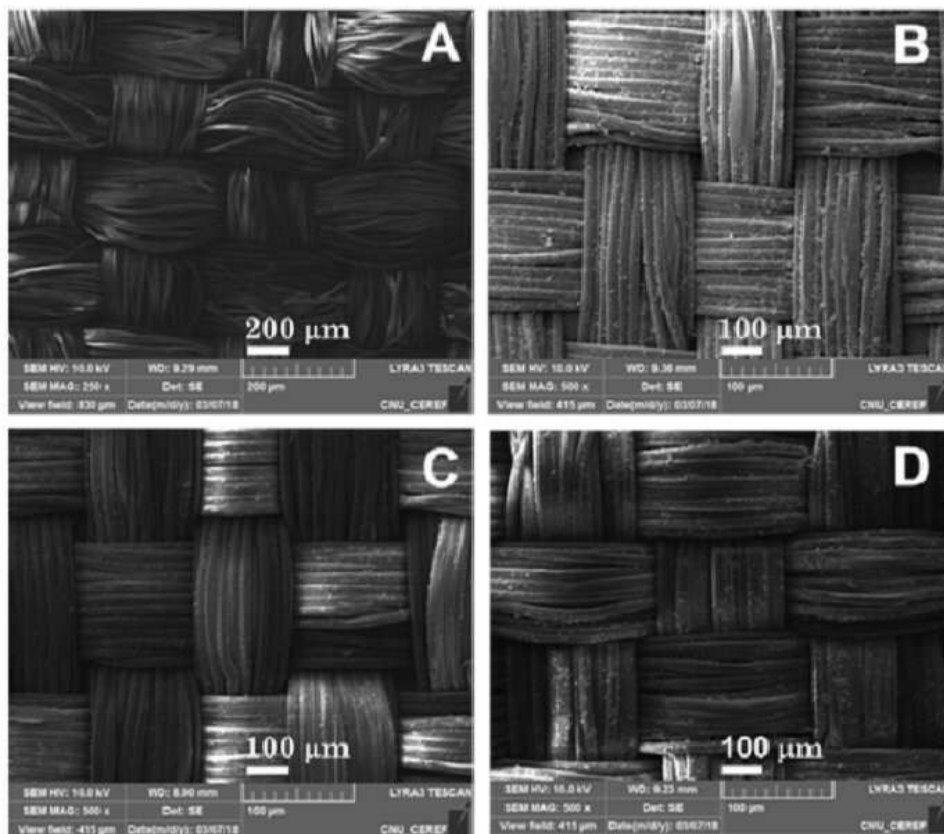
도면2



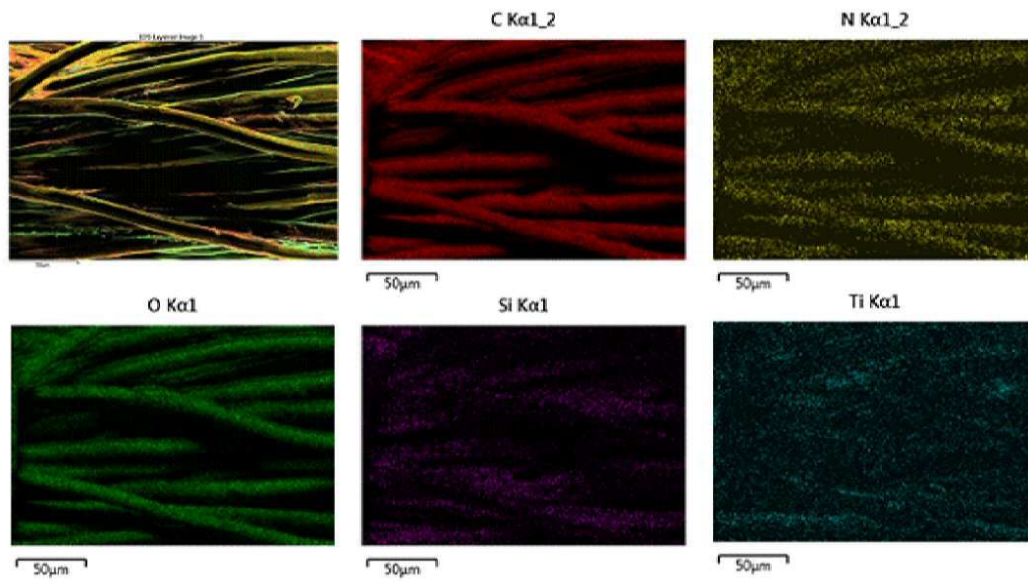
도면3



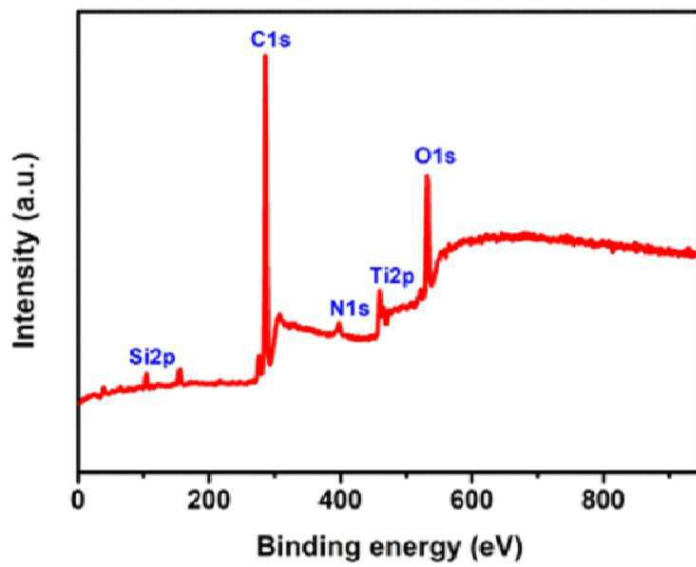
도면4



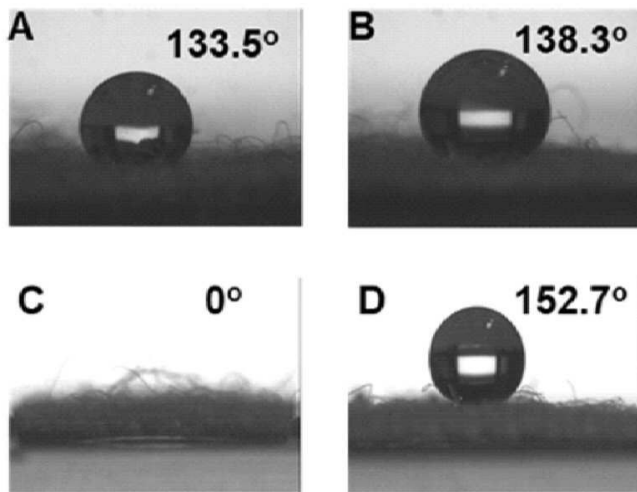
도면5



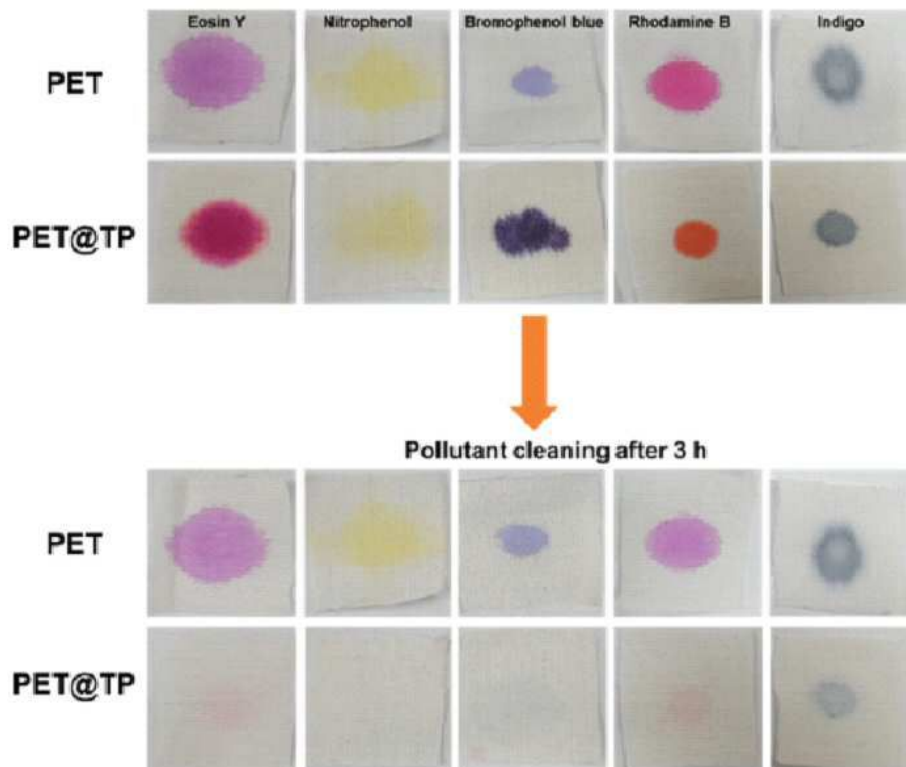
도면6



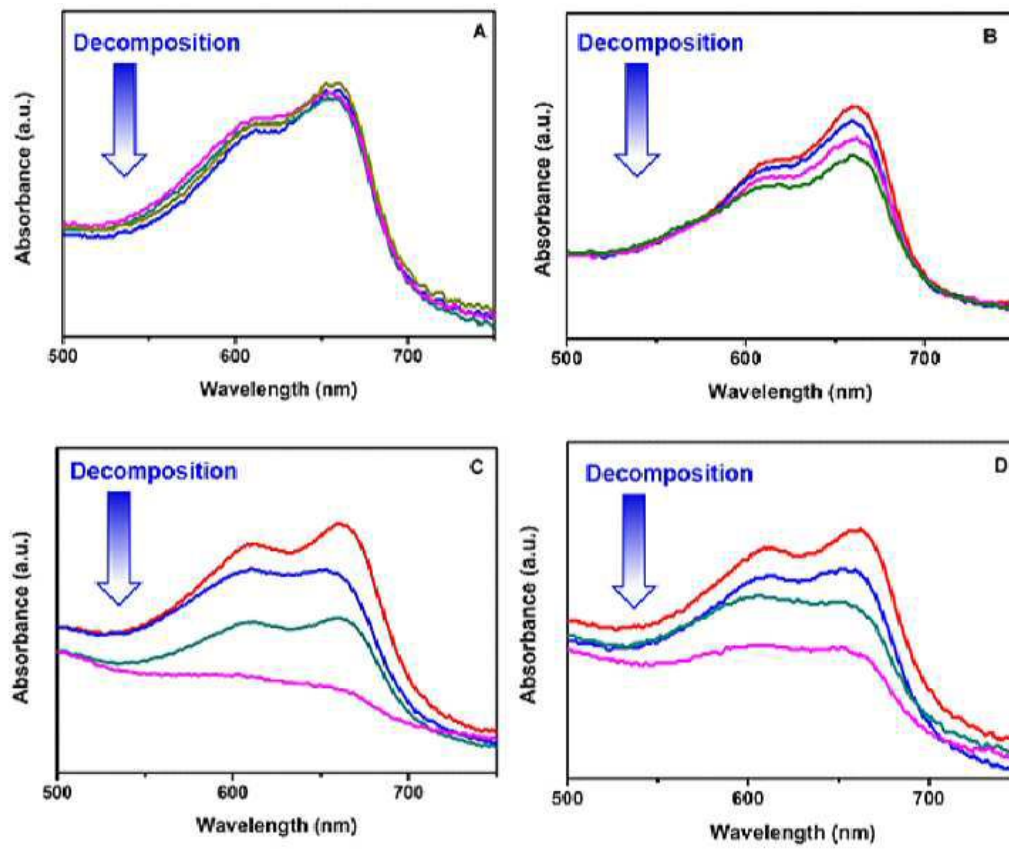
도면7



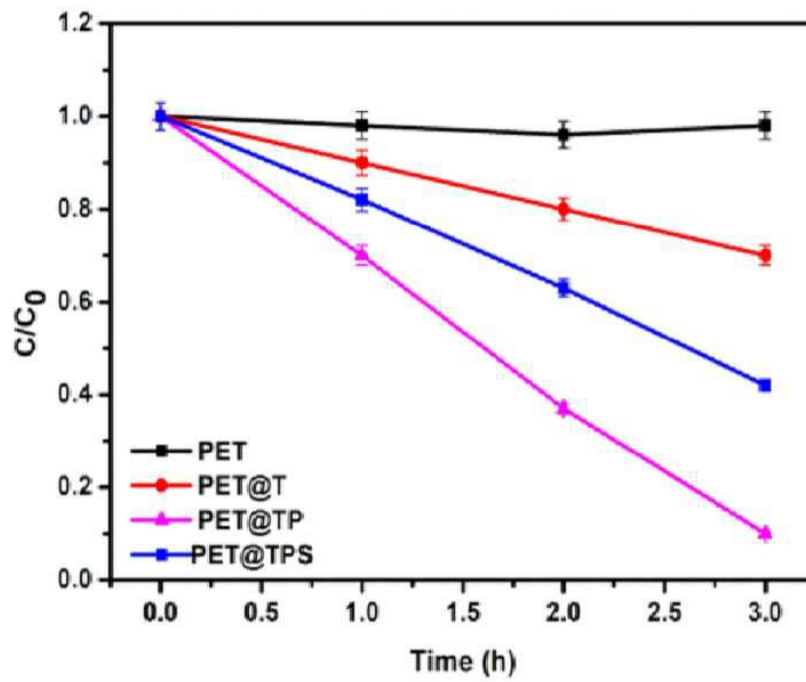
도면8



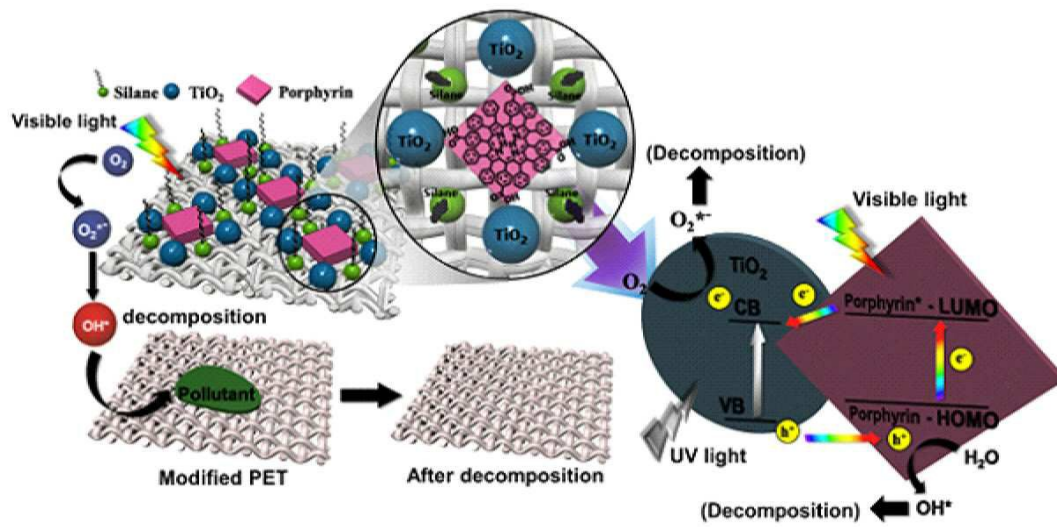
도면9



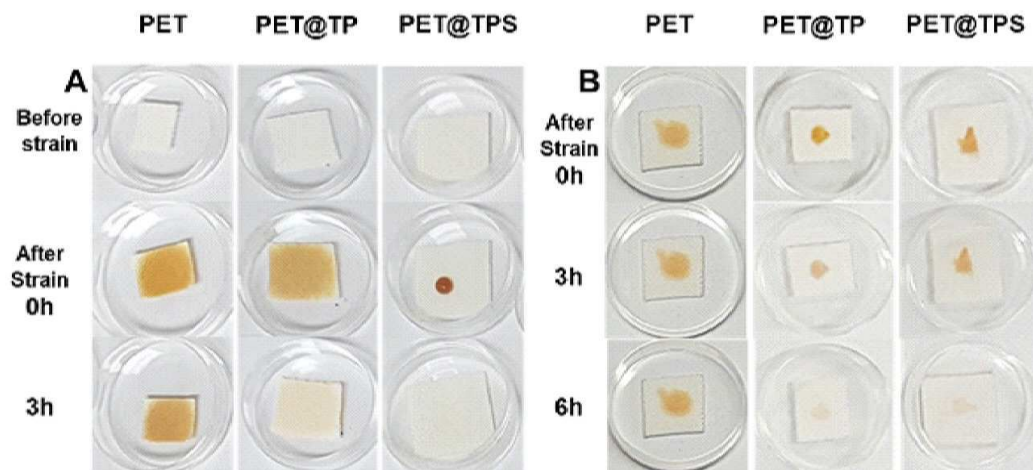
도면10



도면11



도면12



도면13

