

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2019-0026499 (43) 공개일자 2019년03월13일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C09B 11/28 (2006.01) B01J 13/14 (2006.01) C09B 67/02 (2006.01)	(71) 출원인 충남대학교산학협력단 대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)	
(52) CPC특허분류 C09B 11/28 (2013.01) B01J 13/14 (2013.01)	(72) 발명자 손영아 대전광역시 유성구 대학로 99, 1호관 238호 (궁동, 충남대학교 공과대학)	
(21) 출원번호 10-2017-0113502	김익진 대전광역시 유성구 대학로 99, 1호관 238호 (궁동, 충남대학교 공과대학)	
(22) 출원일자 2017년09월05일	라마린감 마니반난 대전광역시 유성구 대학로 99, 1호관 238호 (궁동, 충남대학교 공과대학)	
심사청구일자 2017년09월05일	(74) 대리인 특허법인 무한	

전체 청구항 수 : 총 22 항

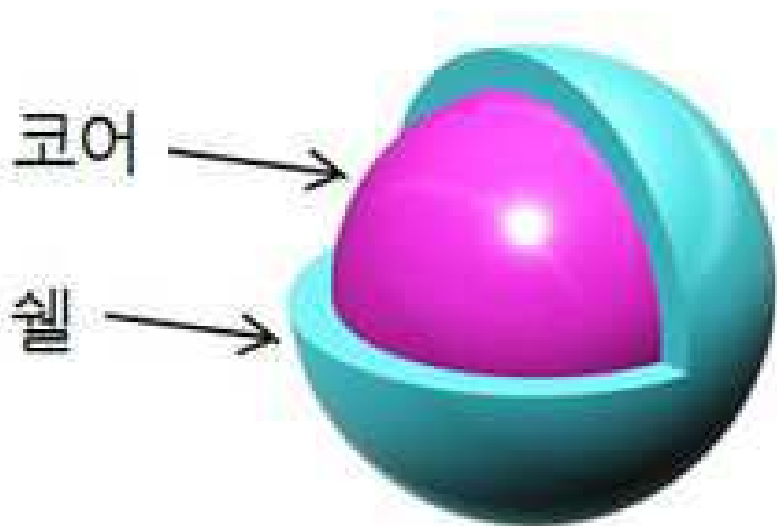
(54) 발명의 명칭 산 개시제를 사용하지 않는 감온변색 색소재료, 마이크로캡슐, 이의 제조방법 및 제품

(57) 요약

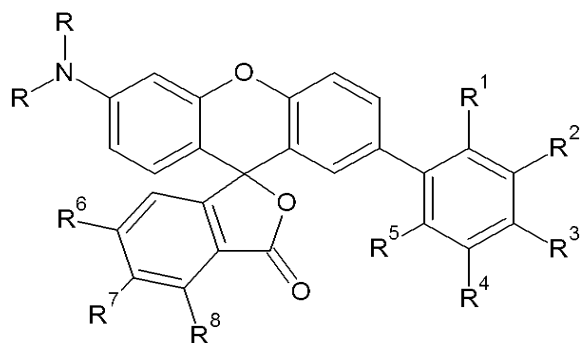
본 발명은, 산 개시제를 사용하지 않는 감온변색 색소재료, 마이크로캡슐, 이의 제조방법 및 제품에 관한 것으로, 하기의 화학식 1로 표시되는, 감온변색 화합물을 포함하는 감온변색 색소재료, 마이크로캡슐, 이의 제조방법 및 제품에 관한 것이다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



[화학식 1]



(여기서, R 및 R1 내지 R8은, 청구항 1항에서 정의된 바와 같다.)

(52) CPC특허분류

C09B 67/0097 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016939817

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 원천기술개발사업

연구과제명 은폐염페를 위한 신규 감온색소 및 가변패턴 섬유평재 개발

기 여 율 1/1

주관기관 충남대학교 산학협력단

연구기간 2014.11.01 ~ 2019.09.30

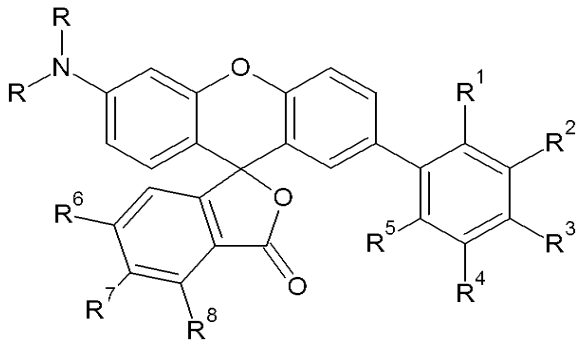
명세서

청구범위

청구항 1

하기의 화학식 1로 표시되는, 감온변색 화합물:

[화학식 1]



(여기서, R은, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알키닐기이고,

R1 내지 R5는 동일하거나 또는 상이하고, 하이드록실기(-OH), 할로젠, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알키닐기이고,

R6 내지 R8은, 동일하거나 또는 상이하고, 할로젠, 니트로기, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알키닐기이다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 R은, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-10 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C10 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C10 알키닐기이고,

R1 내지 R5는 동일하거나 또는 상이하고, 하이드록실기(-OH), 할로젠, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C10 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C10 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C10 알키닐기이고,

R6 내지 R8은, 동일하거나 또는 상이하고, 할로젠, 니트로기, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C10 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C10 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C10 알키닐기인 것인, 감온변색 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서,

R1 내지 R5는 동일하거나 또는 상이하고, 하이드록실기(-OH), 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C10 알킬기이고,

R6 내지 R8은, 동일하거나 또는 상이하고, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C10 알킬기인 것인, 감온변색 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 감온변색 화합물은, 산 개시제 없이 감온변색 특성을 갖는 색소재료인 것인, 감온변색 화합물.

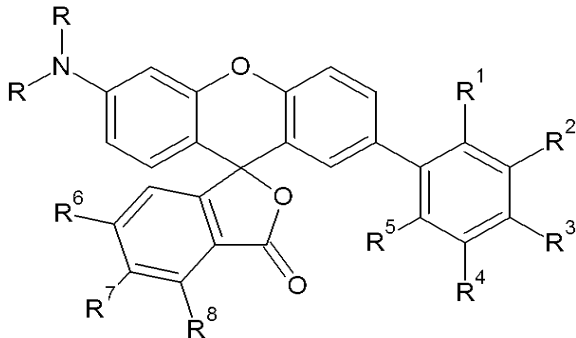
청구항 5

하기의 화학식 1로 표시되는 감온변색 화합물 중 1종 이상을 포함하는 코어; 및

상기 코어를 둘러싸는 투명 폴리머를 포함하는 셀;

를 포함하는, 감온변색 마이크로캡슐:

[화학식 1]



(여기서, R은, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알키닐기이고,

R1 내지 R5는 동일하거나 또는 상이하고, 하이드록실기(-OH), 할로젠, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알키닐기이고,

R6 내지 R8은, 동일하거나 또는 상이하고, 할로젠, 니트로기, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알키닐기이다.)

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 R은, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-10 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C10 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C10 알키닐기이고,

R1 내지 R5는 동일하거나 또는 상이하고, 하이드록실기(-OH), 할로젠, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C10 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C10 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C10 알키닐기이고,

R6 내지 R8은, 동일하거나 또는 상이하고, 할로젠, 니트로기, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C10 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C10 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C10 알키닐기인 것인, 감온변색 마이크로캡슐.

청구항 7

제5항에 있어서,

R1 내지 R5는 동일하거나 또는 상이하고, 하이드록실기(-OH), 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C10 알킬기이고,

R6 내지 R8은, 동일하거나 또는 상이하고, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C10 알킬기인 것인, 감온변색 마이크로캡슐.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 셀은, 280,000~400,000 (g/mol) 중량 평균 분자량을 갖는 폴리머를 포함하는 것인, 감온변색 마이크로캡슐.

청구항 9

제5항에 있어서,

상기 셀은, 2 um 이하의 두께인 것인, 감온변색 마이크로캡슐.

청구항 10

제5항에 있어서,

상기 코어는, 산 개시제-프리(free)인 것인, 감온변색 마이크로캡슐.

청구항 11

제5항에 있어서,

상기 감온변색 마이크로캡슐은, 산 개시제 없이 감온변색 특성을 갖는 것인, 감온변색 마이크로캡슐.

청구항 12

제5항에 있어서,

상기 셀은, 멜라민-포르말린, 폴리우레탄, 폴리스티렌, 폴리아크릴레이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 및 폴리에테르설폰으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인, 감온변색 마이크로캡슐.

청구항 13

제5항에 있어서,

상기 감온변색 마이크로캡슐은, 100 nm 이상의 크기를 갖는 것인, 감온변색 마이크로캡슐.

청구항 14

제1항의 감온변색 화합물, 제5항의 감온변색 마이크로캡슐 또는 이 둘을 포함하는 감온변색 조성물.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 감온변색 조성물은, 산 개시제-프리(free)인 것인, 감온변색 조성물.

청구항 16

하기의 화학식 1로 표시되는 감온변색 화합물 중 1종 이상; 폴리머 단량체 및 소수성 용매; 를 포함하는 유성

용액을 제조하는 단계;

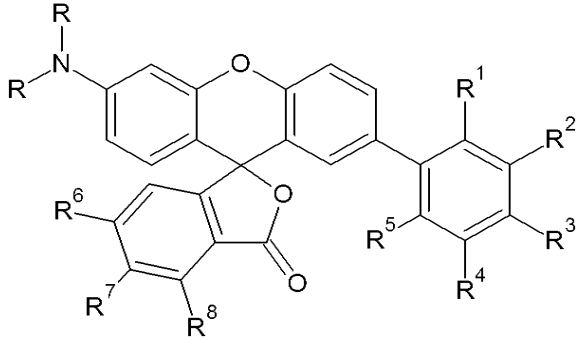
증류수 및 계면활성제를 포함하는 수용액을 제조하는 단계;

상기 유성 용액 및 상기 수용액을 혼합하여 미셀을 형성하는 단계; 및

상기 미셀 용액에 중합 개시제를 투입하여 중합하는 단계;

를 포함하는, 감온변색 마이크로캡슐의 제조방법:

[화학식 1]



(여기서, R은, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알킬닐기이고,

R1 내지 R5는 동일하거나 또는 상이하고, 하이드록실기(-OH), 할로젠, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알킬닐기이고,

R6 내지 R8은, 동일하거나 또는 상이하고, 할로젠, 니트로기, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알킬닐기이다.)

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 중합하는 단계는, 50 °C 내지 100 °C 및 1 시간 내지 10 시간 동안 수행되는 것인, 감온변색 마이크로캡슐의 제조방법.

청구항 18

제16항에 있어서,

상기 소수성 용매는, 펜탄(pentane), 헥산(hexane), 헵탄(heptane), 옥탄(octane), 데칸(decane), 도데칸(dodecane), 테트라데칸(tetradecane), 헥사데칸(hexadecane), 운데칸(undecane), 트리데칸(tridecane) 및 펜타데칸(pentadecane)인 것인, 감온변색 마이크로캡슐의 제조방법.

청구항 19

제1항의 감온변색 화합물, 제5항의 감온변색 마이크로캡슐 또는 이 둘을 포함하는 제품.

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 감온변색 화합물, 상기 감온변색 마이크로캡슐 또는 이 둘이 코팅, 함침, 또는 성형된 기재를 포함하는 것

인, 제품.

청구항 21

제20항에 있어서,

상기 기재는 셀룰로오스 종이; 천연 섬유; 합성 섬유; 식물; 및 금속, 폴리머 수지 및 유리 분말 또는 시트; 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인, 제품.

청구항 22

제19항에 있어서,

상기 제품은, 상기 감온변색 화합물, 상기 감온변색 마이크로캡슐 또는 이 둘과 혼합된 액체, 고체 또는 이 둘을 포함하는 제형인 것인, 제품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 산 개시제를 사용하지 않는 감온변색 색소재료, 이를 이용한 마이크로캡슐, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 제품에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 기능성 염료는 화학적, 전기적 및/또는 열 처리에 의해 변화되는 광학 특성을 지닌 스마트 소재이며, 특히 외부 자극 온도에 감응하여 변색하는 감온변색성 재료에 대한 개발이 활발하게 진행되고 있다.

[0003] 감온변색성 재료 또는 색소 재료(thermochromic materials/pigment)는, 특정 온도 범위 내에서 재료의 구조의 변형에 따라 변색되는 특성을 갖는 것으로, 이러한 재료는 다양한 산업 분야에 활용되고 있다. 예를 들어, 열 센서, 메모리 저장 장치, 보안 잉크, 태양전지를 위한 염료, 발광 스위치 등에 적용되고 있다.

[0004] 감온변색성 재료는, 류코 염료(leuco dyes, fluorans, crystal violet lactone) 및 티몰프탈레인스피로피란(thymolphthalein spiropyrans) 등이 제시되고 있다. 크산텐(xanthenes) 단위는 로다민(rhodamines), 로사민(rosamines), 티오플루오, 플루오레세인(fluoresceins) 및 플루오란(fluorans)을 포함하는 기능성 염료를 형성하고 있고, 이중 플루오란은 저융점, 고감도 및 양호한 안정성과 같은 특성을 가지고 있고, 열 착색제를 통해 감온변색성 재료로 사용되고 있다.

[0005] 일반적으로 감온변색성 재료는, (i) 불소분자; (ii) 전자 공여체 성분으로부터 전자를 가역적으로 수용할 수 있는 산성 활성화제(비스페놀-A); 및 (iii) 메틸스테아레이트와 같은 저융점 용매와 함께 적용되고, 이러한 첨가제는 감온변색성 물질의 온도 및 민감도를 조절한다. 플루오란계 화합물은, 플루오란, 비스페놀-A, 갈산에스테르(gallates), 페놀, 하이드록시벤조에이트(hydroxybenzoates)와 같은 현상제 및 하이드로쿠마린 유도체를 포함한 열변색 제형을 통하여 감온변색성 재료로 이용되고 있다. 하지만 산 개시제로 사용되고 있는 비스페놀-A (현상제)는 독성이 강하고 환경 오염 물질로 간주되므로, 이의 사용이 제한되고 있다. 따라서 비스페놀-A의 산 개시제를 사용하지 않으면서 외부자극 온도에 감응할 수 있는 열변색성 색소재료를 제조할 수 있는 원천기술 확보 및 기술개발의 발전이 매우 필요하다.

발명의 내용

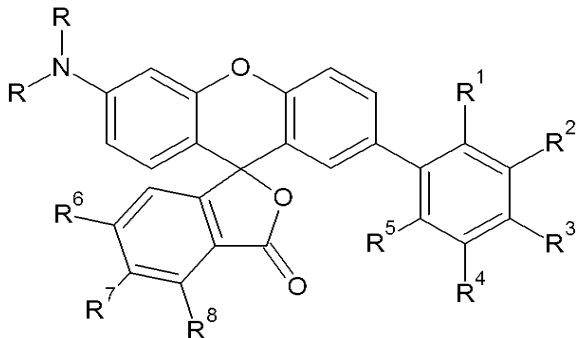
해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 전술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 산 개시제 없이도 외부 자극 온도에 따라 강한 발색 강도를 제공하고, 원하는 온도 범위 내에서 가역적 감온변색을 확인할 수 있는 감온변색 화합물을 제공하는 것이다.

- [0007] 본 발명은, 본 발명의 감온변색 화합물을 포함하는 감온변색 마이크로캡슐을 제공하는 것이다.
- [0008] 본 발명은, 본 발명에 의한 감온변색 화합물 및/또는 감온변색 마이크로캡슐을 포함하는 감온변색 조성물을 제공하는 것이다.
- [0009] 본 발명은, 본 발명에 의한 감온변색 마이크로캡슐의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0010] 본 발명은, 본 발명에 의한 감온변색 색소재료 및 감온변색 마이크로캡슐을 포함하는 제품을 제공하는 것이다.

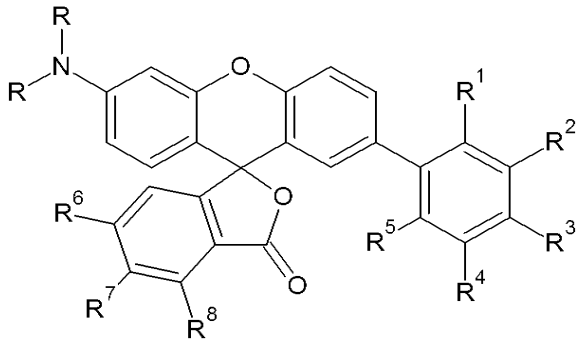
과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명의 하나의 양상은,
- [0012] 하기의 화학식 1로 표시되는, 감온변색 화합물에 관한 것이다.
- [0013] [화학식 1]



- [0014]
- [0015] (여기서, R은, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알키닐기이고,
- [0016] R1 내지 R5는 동일하거나 또는 상이하고, 하이드록실기(-OH), 할로젠, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알키닐기이고,
- [0017] R6 내지 R8은, 동일하거나 또는 상이하고, 할로젠, 니트로기, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알키닐기이다.)
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 감온변색 화합물은, 산 개시제 없이 감온변색 특성을 갖는 색소재료일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 R은, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-10 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C10 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C10 알키닐기이고, R1 내지 R5는 동일하거나 또는 상이하고, 하이드록실기(-OH), 할로젠, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C10 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C10 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C10 알키닐기이고, R6 내지 R8은, 동일하거나 또는 상이하고, 할로젠, 니트로기, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C10 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C10 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C10 알키닐기일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 따라, R1 내지 R5는 동일하거나 또는 상이하고, 하이드록실기(-OH), 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C10 알킬기이고, R6 내지 R8은, 동일하거나 또는 상이하고, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C10 알킬기일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 하나의 양상은,
- [0022] 하기의 화학식 1로 표시되는 감온변색 화합물 중 1종 이상을 포함하는 코어; 및 상기 코어를 둘러싸는 투명 폴리머를 포함하는 셸; 을 포함하는, 감온변색 마이크로캡슐에 관한 것이다.

[0023] [화학식 1]



[0024]

[0025] (여기서, R은, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알키닐기이고,

[0026] R1 내지 R5는 동일하거나 또는 상이하고, 하이드록실기(-OH), 할로젠, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알키닐기이고,

[0027] R6 내지 R8은, 동일하거나 또는 상이하고, 할로젠, 니트로기, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알키닐기이다.)

[0028] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 R은, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-10 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C10 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C10 알키닐기이고, R1 내지 R5는 동일하거나 또는 상이하고, 하이드록실기(-OH), 할로젠, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C10 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C10 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C10 알키닐기이고, R6 내지 R8은, 동일하거나 또는 상이하고, 할로젠, 니트로기, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C10 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C10 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C10 알키닐기일 수 있다.

[0029] 본 발명의 일 실시예에 따라, R1 내지 R5는 동일하거나 또는 상이하고, 하이드록실기(-OH), 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C10 알킬기이고, R6 내지 R8은, 동일하거나 또는 상이하고, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C10 알킬기일 수 있다.

[0030] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 셀은, 280,000~400,000 (g/mol) 중량 평균 분자량을 갖는 폴리머를 포함할 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 셀은, 2 μ m 이하의 두께일 수 있다.

[0032] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 코어는, 산 개시제-프리(free)일 수 있다.

[0033] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 감온변색 마이크로캡슐은, 산 개시제 없이 감온변색 특성을 갖는 것일 수 있다.

[0034] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 셀은, 멜라민-포르말린, 폴리우레탄, 폴리스티렌, 폴리아크릴레이트, 폴리테트라에프탈레이트, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 및 폴리에테르설폰으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0035] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 감온변색 마이크로캡슐은, 100 nm 이상의 크기를 갖는 것일 수 있다.

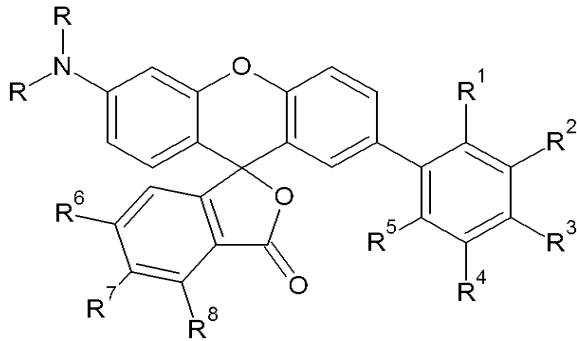
[0036] 본 발명의 다른 양상은,

[0037] 본 발명에 의한 감온변색 화합물, 감온변색 마이크로캡슐 또는 이 둘을 포함하는 감온변색 조성물에 관한 것이다.

[0038] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 감온변색 조성물은, 산 개시제-프리(free)일 수 있다.

[0039] 본 발명의 또 다른 양상은, 하기의 화학식 1의 감온변색 화합물 중 1종 이상; 폴리머 단량체 및 소수성 용매; 를 포함하는 유성 용액을 제조하는 단계; 증류수 및 계면활성제를 포함하는 수용액을 제조하는 단계; 상기 유성 용액 및 상기 수용액을 혼합하여 미셀을 형성하는 단계; 및 상기 미셀 용액에 중합 개시제를 투입하여 중합하는 단계; 를 포함하는, 감온변색 마이크로캡슐의 제조방법에 관한 것이다.

[0040] [화학식 1]



[0041]

[0042] (여기서, R은, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알키닐기이고,

[0043] R1 내지 R5는 동일하거나 또는 상이하고, 하이드록실기(-OH), 할로젠, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알키닐기이고,

[0044] R6 내지 R8은, 동일하거나 또는 상이하고, 할로젠, 니트로기, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알키닐기이다.)

[0045] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 중합하는 단계는, 50 ℃ 내지 100 ℃ 및 1 시간 내지 10 시간 동안 수행될 수 있다.

[0046] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 소수성 용매는, 펜탄(pentane), 헥산(hexane), 헵탄(heptane), 옥탄(octane), 데칸(decane), 도데칸(dodecane), 테트라데칸(tetradecane), 헥사데칸(hexadecane), 운데칸(Undecane), 트리데칸(Tridecane) 및 펜타데칸(Pentadecane)일 수 있다.

[0047] 본 발명의 또 다른 양상은, 본 발명에 의한 감온변색 화합물, 감온변색 마이크로캡슐 또는 이 둘을 포함하는 제품에 관한 것이다.

[0048] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 감온변색 화합물, 상기 감온변색 마이크로캡슐 또는 이 둘이 코팅, 함침, 또는 성형된 기재를 포함할 수 있다.

[0049] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 기제는 셀룰로오스 종이; 천연 섬유; 합성 섬유; 직물; 및 금속, 폴리머 수지 및 유리 분말 또는 시트;로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0050] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제품은, 상기 감온변색 화합물, 상기 감온변색 마이크로캡슐 또는 이 둘과 혼합된 액체, 고체 또는 이 둘을 포함하는 제형일 수 있다.

발명의 효과

[0051] 본 발명은, 온도에 따라 가역적 색 변화를 나타내는 감온변색 화합물을 포함하고, 유해한 산 개시제 비스페놀-A 등과 같은 발색 현상액을 사용하지 않고 강한 변색 및/또는 발색 특성을 나타낼 수 있는 신규 감온변색 색소재료 및 감온변색 마이크로캡슐을 제공할 수 있다.

[0052] 본 발명에 의한 화합물은, 감온변색 특성이 필요한 다양한 제품에 적용이 가능하고, 정밀한 온도 변화의 감지가 필요한 분야에 적용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0053] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 감온변색 색소재료와 이를 포함하고 있는 마이크로캡슐을 예시적으로 나타낸 것이다.

도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 감온변색 마이크로캡슐의 제조방법을 예시적으로 나타낸 것이다.

도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 감온변색 마이크로캡슐(STC1)의 코팅 공정 및 20 ℃ 및 40 ℃에서 감온변색 특성을 나타낸 것이다.

도 4는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 감온변색 마이크로캡슐(STC1)로 코팅된 아크릴 섬유의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 5는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명의 감온변색 화합물의 용매 및 온도에 따른 변색 특성을 나타낸 것이다.

도 6은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명의 감온변색 화합물의 아세트나이트릴 용매 및 아세트나이트릴/아세트산 용매에서 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 7은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 24 ℃ 및 40 ℃에서 본 발명의 고체상의 감온변색 화합물의 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다.

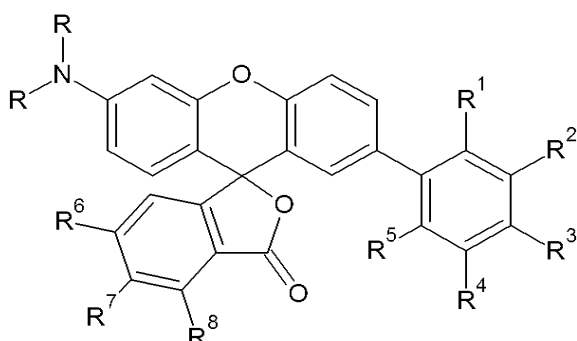
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0054] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어(terminology)들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.

[0055] 본 발명은, 신규한 감온변색 화합물에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 산 개시제를 사용하지 않는 분자내 결합 링오픈이 가능한 신규한 감온변색 색소재료를 제공할 수 있다. 즉, 상기 감온변색 화합물은, 감온 분자구조 내에 페놀기를 도입하여, 페놀기의 상호작용에 의해 락톤고리 개환을 유도하여 감온변색 특성을 유도할 수 있다.

[0056] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 감온변색 화합물은, 하기의 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0057] [화학식 1]



[0058]

[0059] 예를 들어, 상기 화학식 1에서 R은, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알킬닐기일 수 있으며, 바람직하게는 상기 R은, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-10 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C10 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C10 알킬닐기일 수 있고, 더 바람직하게는 직쇄 또는 분지쇄 C1-10 알킬기일 수 있다.

[0060] 예를 들어, R1 내지 R5는 동일하거나 또는 상이하고, 하이드록실기(-OH), 할로젠, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알킬닐기일 수 있다. 바람직하게는, R1 내지 R5는 동일하거나 또는 상이하고, 하이드록실기(-OH), 할로젠, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C10 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C10 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C10 알킬닐기이고, 더 바람직하게는 R1 내지 R5는 동일하거나 또는 상이하고, 하이드록실기(-OH), 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C10 알킬기일 수 있다.

[0061] 예를 들어, 화학식 1에서 R4 및/또는 R5는 치환기의 분자내 결합 역할로 산 개시제 없이 감온변색 특성이 진행될 수 있다.

[0062] 예를 들어, R6 내지 R8은, 동일하거나 또는 상이하고, 할로젠, 니트로기, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알킬닐기일 수 있다. 바람직하게는 R6 내지 R8은, 동일하거나 또는 상이하고, 할로젠, 니트로기, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C10 알킬기, 직쇄 또는

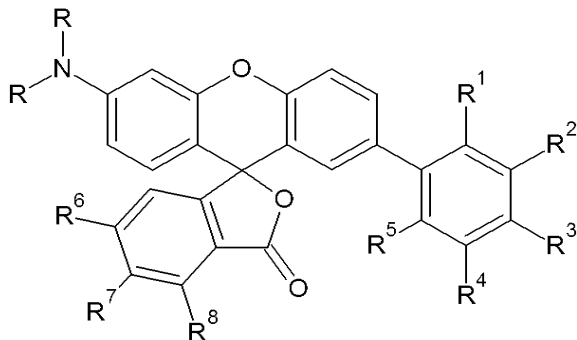
분지쇄 C2-C10 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C10 알킬닐기일 수 있다. 더 바람직하게는 R6 내지 R8은, 동일하거나 또는 상이하고, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C10 알킬기일 수 있다.

[0063] 본 발명은, 본 발명에 의한 감온변색 화합물을 포함하는, 감온변색 마이크로캡슐에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 감온변색 마이크로캡슐은, 플루오란계(fluoran) 유도체를 포함하고, 가역적 감온변색을 나타낼 수 있다.

[0064] 본 발명의 일 실시예에 따라, 도 1을 참조하면, 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른, 본 발명에 의한 감온변색 마이크로캡슐을 예시적으로 나타낸 것으로, 도 1에서 감온변색 마이크로캡슐은, 감온변색 화합물을 포함하는 코어; 및 상기 코어를 둘러싸는 벽을 형성하는 셸;을 포함할 수 있다.

[0065] 본 발명의 일 예로, 상기 코어는 하기의 화학식 1로 표시되는 감온변색 화합물 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0066] [화학식 1]



[0067] 예를 들어, 상기 화학식 1에서 R은, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알킬닐기일 수 있으며, 바람직하게는 상기 R은, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-10 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C10 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C10 알킬닐기일 수 있고, 더 바람직하게는 직쇄 또는 분지쇄 C1-10 알킬기일 수 있다.

[0069] 예를 들어, R1 내지 R5는 동일하거나 또는 상이하고, 하이드록실기(-OH), 할로젠, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알킬닐기일 수 있다. 바람직하게는, R1 내지 R5는 동일하거나 또는 상이하고, 하이드록실기(-OH), 할로젠, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C10 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C10 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C10 알킬닐기이고, 더 바람직하게는 R1 내지 R5는 동일하거나 또는 상이하고, 하이드록실기(-OH), 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C10 알킬기일 수 있다.

[0070] 예를 들어, 상기 화학식 1에서 R4 치환기 및/또는 R5 치환기의 분자내 결합 역할로 산 개시제 없이 감온변색 특성이 진행될 수 있다.

[0071] 본 발명의 일 예로, 상기 셸은, 투명 폴리머를 포함하고, 예를 들어, 멜라민-포르말린, 폴리우레탄, 폴리스티렌, 폴리아크릴레이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 및 폴리에테르설폰으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0072] 예를 들어, 2종 이상의 폴리머를 포함할 경우에, 하나의 폴리머 대 나머지 폴리머의 혼합비는 1:1 내지 0.01(질량비)일 수 있다.

[0073] 예를 들어, 상기 셸은, 280,000~400,000 (g/mol) 중량 평균 분자량을 갖는 폴리머를 포함할 수 있다.

[0074] 예를 들어, 상기 셸은, 2 μm 이하; 0.1 μm 내지 2 μm ; 0.5 μm 내지 1.5 μm 또는 두께를 포함할 수 있고, 상기 코어의 반경 및 셸의 두께의 비는 1 : 0.1 내지 1; 또는 1 : 0.1 내지 0.5일 수 있다.

[0075] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 감온변색 마이크로캡슐은, 100 nm 이상; 500 nm 이상; 1 μm 내지 100 μm ; 1 μm 내지 50 μm ; 또는 1 μm 내지 10 μm 의 크기를 포함할 수 있다.

[0076] 본 발명은, 본 발명에 의한 감온변색 마이크로캡슐의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제조방법은, 미셀(micell)을 이용하여 에멀전 중합법으로 미세 입자의 감온변색 마이크로캡슐을 제공할 수 있다.

[0077] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 감온변색 마이크로캡슐의 제조방법은, 유성 용액을 제조하는 단계; 증류수

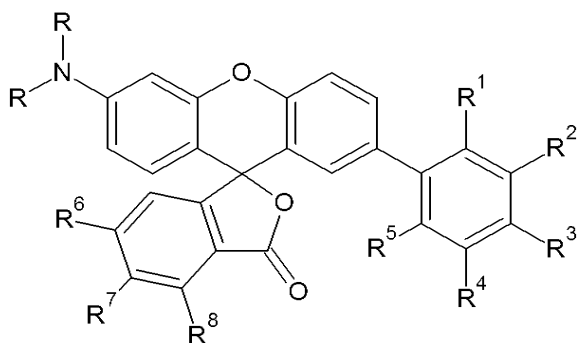
및 계면활성제를 포함하는 수용액을 제조하는 단계; 미셀을 형성하는 단계; 및 중합하는 단계; 를 포함할 수 있다.

[0078] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른, 본 발명에 의한 감온변색 마이크로캡슐의 제조방법의 공정을 예시적으로 나타낸 것으로, 도 2를 참조하여 설명한다.

[0079] 본 발명의 일 예로, 상기 유성 용액을 제조하는 단계는, 염료 화합물; 폴리머 단량체; 및 소수성 용매; 를 포함하는 유성 용액을 제조하는 단계이다.

[0080] 예를 들어, 상기 염료 화합물은, 하기의 화학식 1의 화합물 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0081] [화학식 1]



[0082]

[0083] 상기 화학식 1에서 R은, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알키닐기이고, R1 내지 R5는 동일하거나 또는 상이하고, 하이드록실기(-OH), 할로젠, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알키닐기이고, R6 내지 R8은, 동일하거나 또는 상이하고, 할로젠, 니트로기, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알키닐기일 수 있다.

[0084] 예를 들어, 상기 폴리머 단량체는, 본 발명에 의한 마이크로 캡슐의 셸을 형성하는 폴리머 단량체이며, 예를 들어, 멜라민-포르말린, 우레탄, 스티렌, 아크릴레이트, 에틸렌테레프탈레이트, 카보네이트, 에틸렌나프탈레이트 및 에테르설폰으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 단량체를 포함할 수 있다.

[0085] 예를 들어, 상기 소수성 용매는, 펜탄(pentane), 헥산(hexane), 헵탄(heptane), 옥탄(octane), 데칸(decane), 도데칸(dodecane), 테트라데칸(tetradecane), 헥사데칸(hexadecane) 및 운데칸(undecane), 트리데칸(tridecane) 및 펜타데칸(pentadecane)일 수 있다. 또한, 스쿠알란, 미네랄 오일 등의 탄화수소계 오일; 카프릴릭/카프릭 트리글리세라이드, 네오펜틸 글리콜 디카프레이트, 2-옥틸도데실미리스테이트, 이소프로필미리스테이트, 이소 세틸에틸헥사노에이트, 펜타에리스리틸 테트라에틸헥사노에이트, 부틸렌글리콜 디카프릴레이트카프릴레이트, 헥실라우레이트, 디스테아릴말레이트, 세틸 2-에틸헥사노에이트, 옥틸도데카놀, 글리세릴 트리에틸헥사노에이트 등의 에스테르계 오일; 올리브 오일, 아보카도 오일, 호호바 오일, 마카다미아 오일 등의 식물성 오일; 라놀린 등의 동물성 오일; 디메틸폴리실록산, 메틸페닐폴리실록산, 데카메틸사이클로펜타실록산, 메틸크트리메치콘, 페닐트리메치콘, 사이클로메치콘, 디메치콘 등의 실리콘 오일 등을 더 포함할 수 있다.

[0086] 예를 들어, 상기 유성 용액은, 가교제를 더 포함할 수 있으며, 예를 들어, DVB(Divinylbenzene), EGD(Ethyleneglycoldimethacrylate) 등일 수 있다.

[0087] 예를 들어, 상기 감온변색 화합물은, 상기 유성 용액 1L 당 0.1 g 내지 2 g; 0.1 g 내지 1 g; 0.1 g 내지 0.5 g; 또는 0.1 g 내지 0.25 g으로 포함될 수 있다.

[0088] 예를 들어, 상기 단량체는, 상기 유성 용액 1L 당 10 g 내지 50 g; 20 g 내지 40g; 또는 30 g 내지 40 g으로 포함될 수 있다.

[0089] 예를 들어, 유성 용액을 제조하는 단계는, 단량체 및 가교제를 혼합한 이후 감온변색 화합물과 혼합하여 제조될 수 있다.

[0090] 본 발명의 일 예로, 상기 계면활성제를 포함하는 수용액을 제조하는 단계는, 계면활성제 및 증류수를 혼합하여 계면활성제 수용액을 제조하는 단계이다.

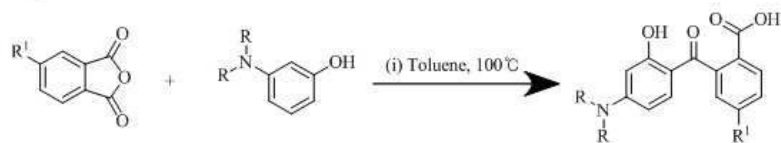
- [0091] 예를 들어, 상기 계면 활성제는, 물에서 해리되었을 때 친수성 부분의 전하에 따라 음이온성, 양이온성, 양쪽성, 비이온성 계면활성제 등을 포함할 수 있다. 예를 들어, 음이온성 계면활성제는 지방산 비누(라우린산 나트륨, 팔미틴산 나트륨 등); 고급 알킬 황산 에스테르염(라우릴황산나트륨(n-도데실황산나트륨, SDS), 라우릴 황산칼륨 등); 알킬에테르 황산 에스테르염(POE(polyoxyethylene)-라우릴 황산 트리에탄올아민, POE-라우릴 황산 나트륨 등); N-아실사르코신산(라우로일사르코신나트륨 등); 고급 지방산 아마이드설포산염(N-미리스토일-N-메틸타우린나트륨, 야자유 지방산 메틸타우리드나트륨, 라우릴메틸타우리드나트륨 등); 인산 에스테르염(POE-올레일에테르인산 나트륨, POE-스테아릴에테르인산 등); 설포숙신산염(디-2-에틸헥실설포숙신산 나트륨, 모노라우로일모노에탄올아מיד폴리옥시에틸렌설포숙신산 나트륨, 라우로일폴리프로필렌글리콜설포숙신산 나트륨 등); 알킬 벤젠설포산염(리니어드데실벤젠설포산 나트륨, 리니어드데실벤젠설포산 트리에탄올아민, 리니어드데실벤젠설포산 등); 고급 지방산 에스테르 황산 에스테르염(경화 야자유 지방산 글리세린 황산나트륨 등); N-아실글루타민산염(N-라우로일글루타민산 모노나트륨, N-스테아로일글루타민산 디나트륨, N-미리스토일-L-글루타민산 모노나트륨 등); 황산화유(로트유 등); POE-알킬에테르카르본산; POE-알킬알릴에테르카르본산 염; α-올레핀설포산염; 고급 지방산 에스테르설포산염; 2급 알콜황산에스테르염; 고급 지방산 알킬올아מיד 황산에스테르염; 라우로일모노에탄올아מיד숙신산 나트륨; N-팔미토일아스파라긴산 디트리에탄올아민; 카제인나트륨 등이 사용된다.
- [0092] 예를 들어, 양이온성 계면활성제는, 4차 암모늄 염, 특히 베헤닐트리메틸암모늄 클로라이드, 세틸트리메틸암모늄 클로라이드, 퀴터늄-83, 퀴터늄-87, 베헤닐아미도프로필-2,3-디하이드록시프로필-디메틸암모늄 클로라이드, 팔미틸아미도프로필트리메틸암모늄 클로라이드 및 스테아르아미도프로필-디메틸-아민 등과 함께 알킬트리메틸암모늄염(염화스테아릴트리메틸암모늄, 염화라우릴트리메틸암모늄 등); 알킬피리디늄염(염화세틸피리디늄 등); 염화디스테아릴디메틸암모늄디알킬디메틸암모늄염; 염화폴리(N,N-디메틸-3,5-메틸렌피페리디늄); 알킬4급암모늄염; 알킬디메틸벤질암모늄염; 알킬이소퀴놀리늄염; 디알킬모르포늄염; POE-알킬아민; 알킬아민염; 폴리아민 지방산 유도체; 아밀알콜 지방산 유도체; 염화벤잘코늄; 염화벤제토늄 등일 수 있다.
- [0093] 예를 들어, 양쪽성 또는 쥘비터이온성(zwitterionic) 계면활성제는, 이미다졸린계 양성 계면활성제(2-운데실-N,N,N-(히드록시에틸카르복시메틸)-2-이미다졸린나트륨, 2-코코일-2-이미다졸리늄히드록사이드-1-카르복시에틸옥시2나트륨염 등); 베타인계 계면활성제(2-헵타데실-N-카르복시메틸-N-히드록시에틸이미다졸리늄베타인, 라우릴디메틸아미노 아세트산 베타인, 알킬베타인, 아마이드베타인, 설포베타인 등) 등을 들 수 있다.
- [0094] 예를 들어, 상기 계면 활성제는, 상기 수용액 내에서 0.5 내지 3g/L; 1 내지 2 g/L; 또는 1 내지 1.5 g/L로 포함될 수 있다.
- [0095] 본 발명의 일 예로, 미셀을 형성하는 단계는, 상기 유성 용액 및 수용액을 혼합하고 에멀전화하여 미셀(W/O, Water in Oil)을 형성하는 단계이다. 상기 미셀은, 소수성 용매 내에 분산된 상태이며, 상기 미셀 내에 감온변색 화합물이 포함되고, 상기 단량체는 오일상 (소수성 용매) 내에서 미셀을 둘러싼다.
- [0096] 예를 들어, 미셀을 형성하는 단계는, 수용액 대 유성 용액이 1:10 내지 100의 부피비로 포함될 수 있다.
- [0097] 본 발명의 일 예로 중합하는 단계는, 상기 미셀이 분산된 혼합 용액에 중합 개시제를 투입하고 온도를 상승시켜 단량체를 에멀전 중합법으로 중합하는 단계이다. 즉, 미셀의 둘레부터 폴리머 중합이 이루어지고, 감온변색 화합물을 포함하는 코어 및 상기 코어를 둘러싸는 중합된 폴리머를 포함하는 쉘을 형성하여 마이크로캡슐화할 수 있다.
- [0098] 예를 들어, 상기 개시제는, 아조비스아이소부티로나이트릴(AIBN), 아조비스메틸부틸로나이트릴(AMBN) 등일 수 있다.
- [0099] 예를 들어, 상기 중합하는 단계는, 50 ℃ 내지 100 ℃; 또는 60 ℃ 내지 80 ℃ 및 1 시간 내지 10 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0100] 본 발명은, 감온변색 조성물에 관한 것으로, 상기 감온변색 조성물은, 감온변색 특성을 나타내고, 온도에서 변색가능한 조성물을 제공할 수 있고, 특히 용매 등에 따라 발색 온도 및 발색 등을 조절할 수 있고, 산 개시제 없이 가역성 감온변색 특성을 제공할 수 있다.
- [0101] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 감온변색 조성물은, 본 발명에 의한 감온변색 화합물; 감온변색 마이크로캡슐 또는 이 둘을 포함하고, 용매를 더 포함할 수 있다. 상기 감온변색 화합물 및 감온변색 마이크로캡슐은, 상기 언급한 바와 같고, 1종 이상의 감온변색 화합물 및/또는 감온변색 마이크로캡슐을 포함할 수 있다.
- [0102] 본 발명의 일 예로, 상기 감온변색 조성물은, 산 개시제-프리(free)일 수 있다.

- [0103] 본 발명의 일 예로, 상기 용매는, 감온변색 마이크로캡슐을 분산시키고, 용매의 종류에 따라 원하는 온도에서 감온변색 특성을 조절할 수 있다. 상기 용매는, 상기 조성물의 100 중량부에 대해 70 중량부 내지 98 중량부, 바람직하게는 80 중량부 내지 98 중량부, 더 바람직하게는 85 중량부 내지 95 중량부로 포함될 수 있다. 상기 용매의 함량이 상기 범위 내에 포함되면, 감온변색 특성을 향상시켜 변색 강도를 증가시킬 수 있다.
- [0104] 예를 들어, 상기 용매는, 물, 알콜, 에스테르계 용매 등이고, 바람직하게는 저융점 용매일 수 있다. 예를 들어, 상기 저융점 용매는, 메틸 스테아레이트, 에틸 스테아레이트, 메틸 헥사노에이트, 메틸 헵타노에이트, 메틸 옥타노에이트, 메틸 라우레이트, 메틸 올레이트, 메틸 아디페이트, 메틸 카프릴레이트, 메틸 카프로에이트, 메틸 안트라니레이트, 메틸 팔미테이트, 메틸 팔미토에이트, 메틸 옥살레이트, 메틸 2-노나노에이트, 메틸 벤조에이트, 2-메틸벤조페논, 메틸 베헤네이트(도코소노에이트), 메틸 벤질레이트, 메틸벤질 아세테이트, 트리메틸 보레이트, 메틸 카프레이트(데카노에이트), 메틸부틸레이트, 메틸데카노에이트, 메틸 사이클로헥산카르복실레이트, 메틸 디메톡시아세테이트, 메틸 디페닐아세테이트, 메틸 에난테이트, 메틸 헵타노에이트(에난테이트) 및 메틸 리노레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0105] 본 발명의 일 예로, 상기 조성물은, 적용 대상에 따라 적절한 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0106] 본 발명의 일 예로, 상기 조성물은, 감온변색 조성물이며, 0 ℃ 이상; 10 ℃ 이상온도; 20 ℃ 이상의 온도; 30 ℃ 이상의 온도; 40 ℃ 이상의 온도; 에서 변색을 확인할 수 있고, 예를 들어, 상온의 무색에서 40 ℃ 이상으로 가열 시 적색으로 변색될 수 있다. 상기 염료 조성물의 발색, 발색 강도, 변색 온도 또는 변색 온도 범위 등은 본 발명의 염료 화합물의 구조, 상기 조성물의 용매, 첨가제 등에 의해서 적절하게 조절할 수 있다.
- [0107] 본 발명의 일 예로, 상기 조성물은, 고체, 반고체, 액상에 분산된 형태 동일 수 있으며, 예를 들어, 분말, 고형, 현탁액(suspension), 에멀전, 젤, 슬러리 동일 수 있다.
- [0108] 본 발명은, 본 발명에 의한 감온변색 특성을 갖는 제품에 관한 것이다. 상기 제품은, 온도에 따라 본 발명에 의한 감온변색 화합물의 변색 특성을 이용하는 것이라면 제한 없이 적용될 수 있다. 예를 들어, 상기 제품은, 온도 또는 온도 변화 감지, 온도에 의해 본 발명의 감온변색 화합물의 구조적 변형 또는 결합에 따른 변색 등을 이용할 수 있다. 또한, 상기 제품은, 장치, 장비, 기구 등에 포함되거나 또는 이들을 포함할 수 있다.
- [0109] 본 발명의 일 예로, 상기 제품은, 본 발명에 의한 감온변색 화합물; 감온변색 마이크로캡슐 또는 이 둘이 코팅된 기재, 함침 된 기재, 및 이들과 함께 성형된 기재로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 상기 기재는, 다공성 또는 비다공성일 수 있고, 셀룰로오스 종이; 섬유; 직물; 및 금속, 폴리머 수지 및 유리 분말, 시트 또는 비즈; 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 상기 기재는, 본 발명의 기술 분야에서 적용되는 코팅, 함침 또는 성형 방법을 적용하여 코팅, 함침 또는 성형될 수 있고, 본 명세서에서 구체적으로 언급하지 않는다. 예를 들어, 상기 성형 방법은, 본 발명의 감온변색 화합물, 마이크로캡슐 및/또는 감온변색 조성물과 성형 대상을 혼합한 이후에 성형하거나 또는 성형 대상의 사출 성형 시 함께 투입하여 성형할 수 있다.
- [0110] 예를 들어, 상기 섬유는, 본 발명에 의한 감온변색 화합물, 마이크로캡슐 및/또는 감온변색 조성물이 적용 가능한 것이라면 제한 없이 사용될 수 있고, 구체적으로 우레탄 섬유, 폴리프로필렌계 섬유, 폴리에스테르계 섬유, 폴리아크릴계 섬유, 나일론 섬유, 폴리아릴렌설파이드계 섬유, 폴리에틸렌계 섬유, 폴리아마이드계 섬유, 폴릴락트산계 섬유 등의 합성 섬유; 면, 마뽀, 레이온 등의 식물섬유, 견, 양모 등의 동물섬유, 아스베스토스 등의 광물섬유 등을 포함하는 천연 섬유; 및 유리섬유; 동일 수 있다.
- [0111] 예를 들어, 상기 직물은, 본 발명에 의한 감온변색 화합물, 마이크로캡슐 및/또는 감온변색 조성물이 적용 가능한 것이라면 제한 없이 사용될 수 있고, 구체적으로 평직, 사문직, 수자직 동일 수 있고, 구체적으로, 데님, 드릴, 개버딘, 트윌, 트리코틴, 서지, 프레스코 오간디, 태프타, 머슬린, 새틴, 다마스크, 애틀라스 동일 수 있고, 상기 직물은 편직물을 더 포함하고, 상기 편직물은, 편편 조직, 고무편 조직, 양면편 조직, 트리모 조직, 라셀 조직 및 밀라니즈 조직 동일 수 있다.
- [0112] 예를 들어, 상기 금속은, 본 발명에 의한 감온변색 화합물, 마이크로캡슐 및/또는 감온변색 조성물이 적용 가능한 것이라면 제한 없이 사용될 수 있고, 구체적으로 철, 코발트, 몰리브데늄, 니오브, 구리, 탄탈륨, 은, 니켈, 알루미늄, 주석, 아연, 티타늄, 텅스텐, 철 함유 합금, 코발트 함유 합금, 몰리브데늄 함유 합금, 니오브 함유 합금, 구리 함유 합금, 탄탈륨 함유 합금, 은 함유 합금, 니켈 함유 합금, 알루미늄 함유 합금, 주석 함유 합금, 아연 함유 합금, 티타늄 함유 합금, 텅스텐 함유 합금 동일 수 있다.

- [0113] 예를 들어, 상기 폴리머 수지는, 본 발명에 의한 감온변색 화합물, 마이크로캡슐 및/또는 감온변색 조성물이 적용 가능한 것이라면 제한 없이 사용될 수 있고, 셀룰로오스계 수지, 실리콘 수지, 에폭시 수지, 아크릴 수지, 우레탄 수지, 염화비닐 수지, 나일론 수지, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, ABS수지, PET 수지, 폴리아세탈, 폴리염화비닐, 폴리스틸렌, 폴리에틸렌, 폴리에스테르 수지, 폴리아미드 수지, 폴리이미드 수지, 폴리카보네이트 수지, 테프론 수지, 폴리스틸렌 수지 등일 수 있다.
- [0114] 본 발명의 일 예로, 상기 제품은 상기 감온변색 화합물 및/또는 감온변색 마이크로캡슐과 혼합된 액체, 고체 또는 이 둘을 포함하는 제형일 수 있고, 예를 들어, 상기 감온변색 마이크로캡슐 및 담체 등이 혼합된 분말, 고형, 현탁액(suspension), 에멀전, 크림, 연고, 젤, 액상의 제형 등일 수 있다.
- [0115] 본 발명의 일 예로, 상기 제품은, 운동복, 운동화, 등산복, 등산화, 장갑, 마스크, 모자, 헬멧, 방독면, 방역복, 소방의류 등의 의류, 제약, 코스메틱, 센서, 반도체, 리튬전지, 태양전지, 보일러, 핸드폰, 노트북, PC, 냉장고, 에어컨, 온열기, 전기장판, 전자레인지 등의 전자제품, 가스레인지, 가스오븐, 주전자, 수저, 식기 등의 주방제품, 침대, 옷장 등의 가구, 목걸이 등의 악세서리, 잉크, 페인트, 물감, 염색제, 등에 사용되는 염료, 단열시트, 벽지, 창문 등의 인테리어 또는 건축 자재, 백열 또는 led 전구, 스탠드 등의 조명장치 또는 기구, 온도계, 주사기, 청진기, 진단키트 또는 패치, 환자복 등의 의료용 장비 및 의류 등에 적용될 수 있으나, 이에 제한하는 것은 아니다.
- [0116] 본 발명의 일 예로, 상기 제품의 구성은, 본 발명의 범위를 벗어나지 않는다면, 통상적으로 사용되는 구성을 더 포함할 수 있고, 본 명세서에서는 구체적으로 언급하지 않는다.
- [0117] 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고, 하기의 특허 청구의 범위, 발명의 상세한 설명 및 첨부된 도면에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있다.
- [0118] 제조예
- [0119] 스킴 1에 따라 감온변색 색소 화합물을 합성하였다.

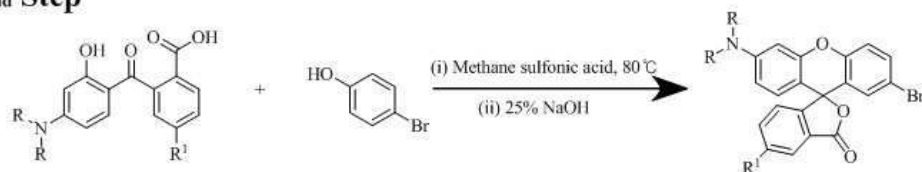
[0120] [스킴 1]

1st Step



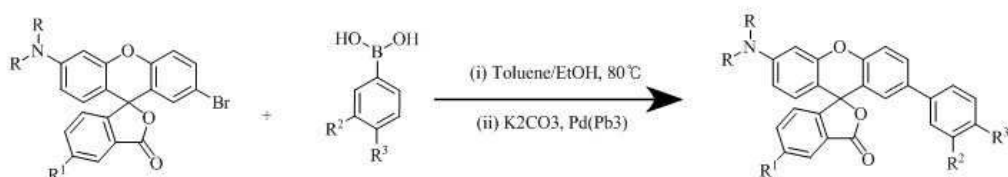
- 1 : R = CH₃, R¹ = H
 2 : R = CH₃CH₂, R¹ = H
 3 : R = CH₃, R¹ = CH₃
 4 : R = CH₃CH₂, R¹ = CH₃

2nd Step



- 5 : R = CH₃, R¹ = H
 6 : R = CH₃CH₂, R¹ = H
 7 : R = CH₃, R¹ = CH₃
 8 : R = CH₃CH₂, R¹ = CH₃

3rd Step



- STC 1 : R = CH₃, R¹ = H, R² = OH, R³ = H
 STC 2 : R = CH₃CH₂, R¹ = H, R² = OH, R³ = H
 STC 3 : R = CH₃, R¹ = CH₃, R² = OH, R³ = H
 STC 4 : R = CH₃CH₂, R¹ = CH₃, R² = OH, R³ = H
 STC 5 : R = CH₃, R¹ = H, R² = H, R³ = OH
 STC 6 : R = CH₃CH₂, R¹ = H, R² = H, R³ = OH
 STC 7 : R = CH₃, R¹ = CH₃, R² = H, R³ = OH
 STC 8 : R = CH₃CH₂, R¹ = CH₃, R² = H, R³ = OH

[0121]

[0122]

(1) 중간체 1 내지 4의 합성

[0123]

3-디메틸아미노페놀 또는 3-디에틸아미노페놀 (1.0 equiv.) 용액 및 치환된 무수 프탈산 (substituted phthalic anhydride, 1.0 equiv.)은, 톨루엔 내에서 100 °C 및 24 시간 동안 질소 가스 하에서 가열하였다. 다음으로, 생성된 물질은, 석유에테르 내의 에틸렌아세테이트로 농도구배를 증가시켜 컬럼 크로마토 그래피하여 정제하였다.

[0124]

2-(4-(디메틸아미노)-2-하이드록시벤조일)벤조산(2-(4-(dimethylamino)-2-hydroxybenzoyl)benzoic acid (1)

[0125]

¹H-NMR(CDCl₃, 300MHz), δ (ppm): 2.94(s, 1H), 5.98(m, 1H), 6.07(d, 1H, J=1.8Hz), 6.8(d, 1H, J=6Hz), 7.26(d, 1H, J=7.2Hz), 7.44(t, 1H, J=7.2Hz), 7.53(t, 1H, J=7.2Hz), 8.0(d, 1H, J=7.8Hz), 12.43(s, 1H); ¹³C-NMR(CDCl₃, 150MHz) δ (ppm): 39.95, 97.76, 104.03, 110.34, 127.78, 127.98, 129.20, 131.06, 132.77, 134.32, 141.18, 155.98, 165.13, 170.23, 198.75; ESI-MS (m/z) calcd. 285.1, found 283.8 (M - H⁺).

[0126]

2-(4-(디에틸아미노)-2-하이드록시벤조일)벤조산(2-(4-(diethylamino)-2-hydroxybenzoyl)benzoic acid (2)

[0127]

¹H-NMR(CDCl₃, 300MHz), δ (ppm): 1.09(t, 6H, J=14.1Hz), 3.275(m, 4H), 5.95(dd, 1H, J=9, 9.3Hz), 6.07(d, 1H, J=2.4Hz), 6.79(d, 1H, J=9.3Hz), 7.28(d, 1H, J=7.5Hz), 7.44(t, 1H, J=14.7Hz), 7.53(t, 1H, J=14.7Hz), 8.02(d, 1H, J=7.8Hz), 12.46

(s, 1H); ^{13}C -NMR(CDCl₃, 150MHz) δ (ppm): 11.61, 43.69, 96.13, 102.77, 108.93, 127.15, 128.21, 130.11, 131.59, 133.65, 139.99, 153.05, 164.59, 167.22, 197.20; ESI-MS (m/z) calcd. 313.1, found 313.9 (M + H⁺).

[0128] 2-(4-(디메틸아미노)-2-하이드록시벤조일)-4-메틸벤조산(2-(4-(dimethylamino)-2-hydroxybenzoyl)-4-methylbenzoic acid (3)

[0129] ^1H -NMR (CDCl₃, 600MHz), (ppm): 2.36(d, 3H, J=15Hz), 2.97(s, 6H), 5.98(dd, 1H, J=14.4, 18.6Hz), 6.09(m, 1H), 6.82(m, 1H), 7.18(t, 1H, J=6.6Hz), 7.25(m, 1H), 7.83(m, 1H), 12.43(d, 1H, J=22.8Hz); ^{13}C -NMR(CDCl₃, 150MHz) δ (ppm): 20.12, 20.56, 38.91, 96.73, 102.90, 102.93, 109.36, 109.44, 123.69, 126.75, 127.06, 127.51, 128.80, 130.18, 130.52, 132.31, 133.29, 133.35, 137.41, 138.41, 140.36, 142.96, 154.90, 164.05, 164.12, 169.58, 169.84, 197.94, 197.99; ESI-MS (m/z) calcd. 299.1, found 300.2 (M + H⁺).

[0130] 2-(4-(디에틸아미노)-2-하이드록시벤조일)-4-메틸벤조산(2-(4-(diethylamino)-2-hydroxybenzoyl)-4-methylbenzoic acid (4)

[0131] ^1H -NMR (CDCl₃, 600MHz), (ppm): 2.36(d, 3H, J=15Hz), 2.97(s, 6H), 5.98(m, 1H), 6.08(d, J=3.6Hz), 6.81(m, 1H), 7.18(m, 1H), 7.25(m, 1H), 7.83(m, 1H), 12.43(d, 1H, J=22.8Hz); ^{13}C -NMR(CDCl₃, 150MHz) δ (ppm): 11.62, 20.12, 20.56, 43.65, 96.11, 102.66, 108.97, 123.71, 126.79, 127.16, 127.60, 128.75, 130.21, 130.55, 132.24, 133.61, 133.68, 137.42, 138.35, 140.39, 142.87, 152.94, 164.42, 164.50, 169.42, 169.67, 197.53, 197.53; ESI-MS (m/z) calcd. 285.1, found 283.8 (M - H⁺).

[0132] 제조예 2

[0133] 중간체 5 내지 8의 합성

[0134] 메탄술폰산 (methanesulfonic acid, 99.5%, analytical grade) 내에서 중간체 (1-4) 및 4-브로모페놀 (1 equiv) 용액은 12 시간 동안 80 °C에서 가열하였다. 다음으로, 반응 혼합물은, 상온으로 냉각되고, 30% NaOH (20ml)을 상기 반응 혼합물에 가하였다. 최종 혼합물은, 상온에서 1 시간 동안 교반되었다. 최종 혼합물은, 에틸아세테이트로 추출되고, 크루드 생성물은, 석유에테르 내의 에틸렌아세테이트로 농도 기울기를 증가시켜 (gradient enhancement)하여 칼럼 크로마토 그래피로 정제되었다.

[0135] 2'-브로모-6'-(디메틸아미노)-3H-스피로[이소벤조퓨란-1,9'-크산텐]-3-온(2'-bromo-6'-(dimethylamino)-3H-spiro[isobenzofuran-1,9'-xanthen]-3-one(5)

[0136] ^1H -NMR (CDCl₃, 600MHz), (ppm): 2.90(s, 6H), 6.32(dd, 1H, J=8.4, 9Hz), 6.40(d, 1H, J=2.4Hz), 6.51(d, 1H, J=9Hz), 6.79(d, 1H, J=2.4Hz), 7.06(m, 2H), 7.36(dd, 1H, J=9, 9Hz), 7.53(m, 2H), 7.94(d, 1H, J=7.8Hz); ^{13}C -NMR(CDCl₃, 600MHz) δ (ppm): 39.15, 81.95, 97.38, 104.43, 108.15, 117.94, 120.41, 122.89, 124.11, 125.66, 127.56, 128.83, 129.50, 132.35, 134.09, 149.72, 151.13, 151.21, 151.80, 168.29; ESI-MS (m/z) calcd. 421.03, found 422.1 (M + H⁺).

[0137] 2'-브로모-6'-(디에틸아미노)-3H-스피로[이소벤조퓨란-1,9'-크산텐]-3-온(2'-bromo-6'-(diethylamino)-3H-spiro[isobenzofnnuran-1,9'-xanthen]-3-one(6)

[0138] ^1H -NMR (CDCl₃, 600MHz), (ppm): 1.08(t, 6H, J=7.2Hz), 3.26(m, 4H), 6.27(dd, 1H, J=9, 9Hz), 6.36(d, 1H, J=2.4Hz), 6.47(d, 1H, J=9Hz), 6.78(d, 1H, J=2.4Hz), 7.06(d, 1H, J=8.4Hz), 7.1(d, 1H, J=7.8Hz), 7.36(dd, 1H, J=8.4, 8.4Hz), 7.53(t, 1H, J=7.8Hz), 7.61(t, 1H, J=15Hz), 7.94(d, 1H, J=7.8Hz); ^{13}C -NMR(CDCl₃, 600MHz) δ (ppm): 11.46, 43.47, 82.18, 96.51, 103.44, 107.64, 114.21, 117.90, 120.49, 122.97, 124.08, 125.85, 127.78, 128.79, 129.52, 132.30, 134.03, 148.73, 149.81, 151.50, 151.67, 168.29; ESI-MS (m/z) calcd. 449.06, found 150.1 (M + H⁺).

- [0139] 2'-브로모-6'-(디메틸아미노)-5-메틸-3H-스피로[이소벤조퓨란-1,9'-크산텐]-3-온(2'-bromo-6'-(dimethylamino)-5-methyl-3H-spiro[isobenzofuran-1,9'-xanthen]-3-one(7)
- [0140] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, 600\text{MHz})$, (ppm): 2.32(d, 3H, J=76.2Hz), 2.89(d, 6H, J=2.4Hz), 6.32(m, 1H), 6.39(s, 1H), 6.52(t, 1H, J=10.2Hz), 6.8(dd, 1H, J=12, 12Hz), 6.85(m, 1H), 7.05(m, 1H), 7.32(m, 2H), 7.73(m, 1H); $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3, 600\text{MHz})$ δ (ppm): 13.17, 20.02, 20.32, 21.08, 39.16, 81.81, 97.34, 97.38, 104.63, 104.66, 108.11, 114.25, 114.28, 117.88, 120.58, 120.64, 122.56, 123.01, 123.05, 123.84, 124.03, 125.94, 127.60, 127.63, 129.52, 129.57, 130.03, 132.25, 135.27, 139.21, 145.48, 149.18, 149.62, 149.74, 151.01, 151.17, 152.55, 168.40, 168.44, 170.10; ESI-MS (m/z) calcd. 435.05, found 436.1 ($\text{M} + \text{H}^+$).
- [0141] 2'-브로모-6'-(디에틸아미노)-5-메틸-3H-스피로[이소벤조퓨란-1,9'-크산텐]-3-온 (2'-bromo-6'-(diethylamino)-5-methyl-3H-spiro[isobenzofuran-1,9'-xanthen]-3-one(8)
- [0142] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, 600\text{MHz})$, (ppm): 1.06(m, 6H), 2.32(d, 3H, J=72Hz), 3.25(m, 4H), 6.26(m, 1H), 6.35(d, 1H, J=2.4Hz), 6.48(t, 1H, J=8.4Hz), 6.79(dd, 1H, J=11.4, 11.4Hz), 6.87(m, 1H), 7.04(dd, 1H, J=8.4, 9Hz), 7.32(m, 2H), 7.72(m, 1H); $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3, 600\text{MHz})$ δ (ppm): 12.51, 14.22, 21.36, 22.12, 44.50, 77.28, 77.28, 82.70, 83.10, 97.49, 97.53, 104.65, 104.68, 108.64, 115.20, 115.23, 121.68, 121.75, 123.68, 124.17, 124.23, 124.84, 125.03, 127.14, 128.85, 128.88, 130.57, 130.63, 131.04, 133.25, 136.26, 140.21, 146.46, 149.72, 150.08, 150.75, 152.42, 152.56, 153.45, 169.45, 169.50(Fig. S23); ESI-MS (m/z) calcd. 463.08, found 464.1 ($\text{M} + \text{H}^+$).
- [0143] 제조예 3
- [0144] 감온변색 화합물의 합성(STC 1-STC8)
- [0145] 톨루엔 10ml 및 EtOH 5ml 내에 K_2CO_3 용액은 20 분 동안 상온에서 교반되었다. 다음으로, 상기 용액은, 20 분 동안 질소 분위기에서 탈기되었다. 중간체(5-8), (4-하이드록시페닐)보론산 또는 (3-하이드록시페닐)보론산 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(tetrakis(triphenylphosphino) palladium)은, 상기 용액이 첨가되고, 24 시간 동안 80 °C에서 가열되었다. 다음으로, 크루트 생성물은, 석유에테르 내의 에틸렌아세테이트로 농도 기울기를 증가시켜 칼럼 크로마토 그래피로 정제되었다.
- [0146] 6'-(디메틸아미노)-2'-(3-하이드록시페닐)-3H-스피로[이소벤조퓨란-1,9'-크산텐]-3-온(6'-(dimethylamino)-2'-(3-hydroxyphenyl)-3H-spiro[isobenzofuran-1,9'-xanthen]-3-one(STC 1)
- [0147] m.p. : 278 °C. $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, 300\text{MHz})$, (ppm): 2.93(s, 6H), 4.79(s, 1H), 6.38(m, 1H), 6.34(dd, 1H, J=2.7, 9Hz), 6.45(d, 1H, J=2.4Hz), 6.55(d, 1H, J=9Hz), 6.65(m, 1H), 6.74(m, 1H), 6.85(m, 2H), 7.1(m, 2H), 7.16(m, 1H), 7.23(d, 1H, J=8.4Hz), 7.48(m, 3H), 7.94(m, 1H); $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3, 600\text{MHz})$. $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3, 600\text{MHz})$ δ (ppm): 39.21, 97.52, 104.92, 108.02, 112.79, 113.16, 116.46, 118.51, 122.93, 124.05, 125.35, 125.72, 127.66, 128.24, 128.62, 128.96, 133.99, 135.11, 140.66, 150.21, 151.17, 151.35, 152.44, 154.87, 168.79(Fig. S26); ESI-MS (m/z) calcd. 434.4, found 435.15 ($\text{M} + \text{H}^+$).
- [0148] 6'-(디에틸아미노)-2'-(3-하이드록시페닐)-3H-스피로[이소벤조퓨란-1,9'-크산텐]-3-온 (6'-(diethylamino)-2'-(3-hydroxyphenyl)-3H-spiro[isobenzofuran-1,9'-xanthen]-3-one(STC 2)
- [0149] m.p. : 220 °C. $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, 300\text{MHz})$, (ppm): 1.09(t, 6H, J=14.1Hz), 3.27(m, 4H), 4.91(bs, 1H), 6.29(d, 1H, J=8.1Hz), 6.42(s, 1H), 6.51(d, 1H, J=8.7Hz), 6.66(dd, 1H, J=2.1, 8.1Hz), 6.74(t, 1H, J=3.6Hz), 6.842(m, 2H), 7.1(t, 2H, J=13.8Hz), 7.23(d, 1H, J=8.7Hz), 7.47(m, 3H), 7.95(d, 1H, J=6.9Hz); $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3, 600\text{MHz})$ δ (ppm): 12.53, 44.51, 97.64, 104.89, 108.56, 113.84, 114.24, 117.45, 119.22, 119.50, 124.06, 125.07, 126.35, 128.90, 129.29, 129.66, 129.93, 130.97, 135.02, 136.13, 141.60, 149.74, 151.30, 152.80, 153.23, 156.07, 170.05; ESI-MS (m/z) calcd. 463.18, found 462.0 ($\text{M} + \text{H}^+$).

- H⁺).

- [0150] 6'-(디메틸아미노)-2'-(3-하이드록시페닐)-5-메틸-3H 스피로[이소벤조퓨란-1,9'-크산텐]-3-온(6'-(dimethylamino)-2'-(3-hydroxyphenyl)-5-methyl-3H spiro[isobenzofuran-1,9'-xanthen]-3-one(STC 3))
- [0151] m.p. : 184℃, ¹H-NMR(CDCl₃, 300MHz), (ppm): 2.3(d, 3H, J=42.6Hz), 2.93(s, 6H), 6.33(m, 1H), 6.44(m, 1H), 6.56(m, 1H), 6.66(d, 1H, J=7.8Hz), 6.75(m, 1H), 6.86(m, 3H), 7.11(m, 1H), 7.22(d, 1H, J=8.7Hz), 7.29(dd, 1H, J=20.1, 21Hz), 7.46(m, 1H), 7.74(m, 1H); ¹³C-NMR(CDCl₃, 600MHz) δ (ppm): 21.34, 22.09, 40.25, 83.42, 83.85, 98.51, 98.55, 106.10, 106.17, 109.03, 113.83, 113.86, 114.18, 114.21, 119.34, 119.37, 119.69, 123.63, 124.06, 124.12, 124.81, 125.01, 126.40, 126.43, 126.99, 128.72, 128.77, 129.19, 129.21, 129.97, 130.89, 136.09, 136.11, 136.25, 139.99, 141.66, 141.72, 146.43, 150.82, 151.11, 151.24, 152.13, 152.17, 152.25, 152.40, 154.23, 155.95, 155.98, 170.08(Fig. S32); ESI-MS (m/z) calcd. 449.16, found 447.8 (M - H⁺).
- [0152] 6'-(디에틸아미노)-2'-(3-하이드록시페닐)-5-메틸-3H-스피로[이소벤조퓨란-1,9'-크산텐]-3-온(6'-(diethylamino)-2'-(3-hydroxyphenyl)-5-methyl-3H-spiro[isobenzofuran-1,9'-xanthen]-3-one(STC 4))
- [0153] m.p. : 175℃, ¹H-NMR(CDCl₃, 300MHz), (ppm): 1.09(m, 6H), 2.29(d, 3H, J=79.2Hz), 3.27(m, 4H), 6.28(m, 1H), 6.4(d, 1H, J=2.4Hz), 6.52(t, 1H, J=7.8Hz), 6.66(m, 1H), 6.76(m, 1H), 6.81(m, 2H), 6.89(m, 1H), 7.09(m, 1H), 7.2(d, 1H, J=8.4Hz), 7.28(dd, 1H, J=44.4, 45Hz), 7.45(m, 1H), 7.72(m, 1H); ¹³C-NMR(CDCl₃, 600MHz) δ (ppm): 12.73, 21.53, 22.28, 29.90, 44.70, 97.77, 105.25, 107.96, 108.71, 114.05, 114.07, 114.42, 117.60, 119.42, 119.82, 119.90, 123.93, 124.41, 124.45, 124.99, 125.22, 126.59, 126.63, 127.41, 129.14, 129.17, 129.39, 129.43, 130.09, 130.13, 131.07, 136.25, 136.40, 140.18, 141.81, 146.59, 149.86, 149.91, 151.38, 151.52, 152.84, 154.21, 156.27, 170.44(Fig. S35); ESI-MS (m/z) calcd. 477.19, found 476.4 (M - H⁺).
- [0154] 6'-(디메틸아미노)-2'-(4-하이드록시페닐)-3H-스피로[이소벤조퓨란-1,9'-크산텐]-3-온(6'-(dimethylamino)-2'-(4-hydroxyphenyl)-3H-spiro[isobenzofuran-1,9'-xanthen]-3-one(STC 5))
- [0155] m.p. : 175℃, ¹H-NMR(DMSO-d₆, 600MHz), (ppm): 2.95(s, 6H), 6.54(s, 2H), 6.57(m, 1H), 6.76(d, 2H, J=8.4 Hz), 6.81(d, 1H, J=1.8 Hz), 7.21(d, 2H, J=8.4 Hz), 7.3(d, 1H, J=7.2 Hz), 7.41(d, 1H, J=9 Hz), 7.67(dd, 1H, J=8.4, 8.4 Hz), 7.72(t, 1H, J=7.2 Hz), 7.78(t, 1H, J=7.8 Hz), 8.03(d, 1H, J=7.8 Hz), 9.53(s, 1H); ¹³C-NMR(DMSO-d₆, 600 MHz) δ (ppm): 39.09, 39.92, 40.04, 83.03, 98.01, 105.27, 109.38, 115.78, 117.49, 123.98, 124.42, 124.75, 126.05, 127.44, 128.35, 128.72, 129.53, 130.18, 135.64, 135.96, 149.82, 151.72, 152.06, 152.52, 157.11, 168.74 (Fig. S38); ESI-MS (m/z) calcd. 435.15, found 434.1 (M - H⁺).
- [0156] 6'-(디에틸아미노)-2'-(4-하이드록시페닐)-3H-스피로[이소벤조퓨란-1,9'-크산텐]-3-온 (6'-(diethylamino)-2'-(4-hydroxyphenyl)-3H-spiro[isobenzofuran-1,9'-xanthen]-3-one(STC 6))
- [0157] m.p. : 265℃, ¹H-NMR(CDCl₃, 300MHz), (ppm): 1.09(t, 6H, J=14.1Hz), 3.27(m, 4H), 4.91(bs, 1H), 6.29(d, 1H, J=8.1Hz), 6.42(s, 1H), 6.51(d, 1H, J=8.7Hz), 6.66(m, 1H), 6.747(t, 1H, J=3.6Hz), 6.84(m, 2H), 7.1(m, 2H), 7.23(d, 1H, J=8.7Hz), 7.47(m, 3H), 7.94(m, 1H); ¹³C-NMR(CDCl₃, 600MHz) δ (ppm): 12.53, 44.49, 97.63, 104.88, 108.45, 115.64, 117.38, 119.47, 124.06, 124.99, 125.83, 126.90, 128.12, 128.88, 128.93, 129.57, 130.93, 132.64, 134.96, 136.20, 149.68, 150.78, 152.79, 153.43, 155.23, 169.98 (Fig. S41); ESI-MS (m/z) calcd. 463.18, found 462.4 (M - H⁺).
- [0158] 6'-(디메틸아미노)-2'-(4-하이드록시페닐)-5-메틸-3H-스피로[이소벤조퓨란-1,9'-크산텐]-3-온(6'-(dimethylamino)-2'-(4-hydroxyphenyl)-5-methyl-3H-spiro[isobenzofuran-1,9'-xanthen]-3-one(STC 7))
- [0159] m.p. : 168℃, ¹H-NMR(CDCl₃, 300MHz), (ppm): 2.29(d, 3H, J=42.3Hz),

2.92(s, 6H), 6.33(m, 1H), 6.44(m, 1H), 6.55(m, 1H), 6.66(d, 1H, J=8.1Hz), 6.75(m, 1H), 6.84(m, 3H), 7.1(m, 1H), 7.22(d, 1H, J=8.7Hz), 7.29(dd, 1H, J=20.7, 20.4Hz), 7.46(m, 1H), 7.73(m, 1H); ¹³C-NMR(CDCl₃, 600MHz) δ (ppm): 20.31, 21.06, 39.22, 82.37, 82.79, 97.48, 97.52, 105.08, 105.14, 107.99, 112.80, 112.80, 113.14, 113.17, 116.40, 118.32, 118.36, 118.61, 118.67, 122.59, 123.03, 123.08, 123.77, 123.97, 125.37, 125.40, 125.97, 127.69, 127.73, 128.15, 128.18, 128.91, 128.94, 129.85, 135.05, 135.07, 138.95, 140.64, 140.69, 145.39, 149.79, 150.08, 150.22, 151.09, 151.13, 151.22, 151.37, 153.20, 154.90, 154.93, 169.02(Fig. S44); ESI-MS (m/z) calcd. 449.16, found 448.5 (M - H⁺).

[0160] 6'-(디에틸아미노)-2'-(4-하이드록시페닐)-5-메틸-3H-스피로[이소벤조퓨란-1,9'-크산텐]-3-온(6'-(diethylamino)-2'-(4-hydroxyphenyl)-5-methyl-3H-spiro[isobenzofuran-1,9'-xanthen]-3-one(STC 8)

[0161] m.p. : 241 °C, ¹H-NMR(CDCl₃, 300MHz), (ppm): 1.18(t, 6H, J=13.8Hz), 2.39(d, 3H, J=39.6Hz), 3.35(m, 4H), 5(bs, 1H), 6.36(m, 1H), 6.487(d, 1H, J=2.4Hz), 6.6(m, 1H), 6.81(m, 2H), 6.89(m, 2H), 7.23(m, 3H), 7.37(m, 1H), 7.51(m, 1H), 7.82(m, 1H); ¹³C-NMR(CDCl₃, 600MHz) δ (ppm): 12.54, 21.34, 22.09, 44.49, 84.03, 84.47, 84.47, 97.57, 97.61, 104.98, 105.05, 108.43, 115.62, 115.65, 115.68, 117.33, 119.52, 123.73, 124.19, 124.23, 124.74, 124.93, 125.86, 127.11, 127.89, 128.10, 128.12, 128.86, 128.90, 128.91, 128.96, 130.83, 132.50, 132.57, 136.20, 136.22, 139.91, 146.40, 149.64, 149.65, 150.64, 150.77, 150.83, 152.67, 152.82, 154.20, 155.36, 155.40, 170.35(Fig. S47); ESI-MS (m/z) calcd. 477.19, found 476.5 (M - H⁺).

[0162] 실시예 1: 마이크로캡슐의 제조

[0163] (1) 마이크로 캡슐은, 에멀전 중합법(emulsion polymerization)에 기초하여 2 단계로 제조되었다. 제1 단계는, 증류수 (10mL)에 SDS (1.25x10⁻³M)를 넣고 60 °C에서 1 시간 동안 300 rpm으로 교반하여 수용액 (수상, water phase)을 제조하였다. 다음으로, 수지 단량체 (0.173M)에 염료 화합물 STC1 (0.1g)을 첨가하고 n-헥사데칸 (n-Hexadecane, co-emulsifying agent) (2x10⁻³M)과 DVB (가교제, 2x10⁻³M)를 첨가하여 계면 장력을 낮추어 오일을 쉽게 유화시키고, 오일상(oil phase) 혼합물을 실온에서 1시간 동안 300 rpm으로 교반함으로써 제조하였다.

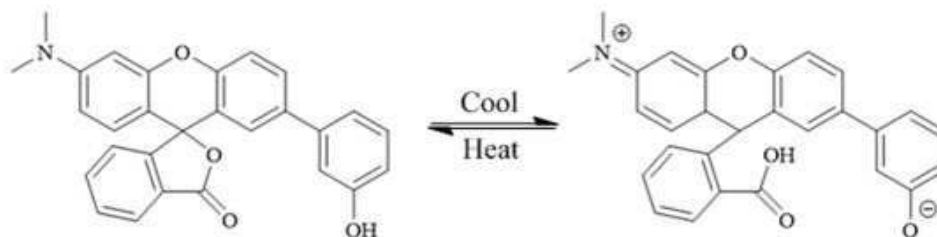
[0164] 제2 단계로, 유화 분산기 (emulsifier disperse, T25, IKA, Germany)에서 수용액과 오일상 혼합물은, 실온에서 17000 ~ 22000 rpm의 교반 속도로 10 분간 교반하여 미세 미셀(fine micelle)이 분산된 에멀전 용액을 제조하였다. 다음으로, 에멀전 용액은, 1시간 동안 탈기시키고, 온도를 서서히 올리고 AIBN 개시제(2x10⁻³M)를 첨가하고, 60 °C 및 300 rpm에서 5 시간 동안 교반하면서 중합을 진행하였다. 중합이 완료된 폴리머는, 셀 물 질로 멜라민-포르말린, 폴리우레탄 및 폴리스티렌을 포함하는 염료-담지된 마이크로캡슐의 용액이며, 메탄올로 침전시키고, 여과한 이후 완성된 중합체는 염료-담지된 마이크로캡슐의 용액이었고, 메탄올 용액에서 침전시키고, 필터를 통과시킨 다음, 40 °C에서 8 시간 동안 방치하여 분말 마이크로캡슐을 수득하였다.

[0165] 실시예 2: 마이크로캡슐을 포함하는 아크릴 섬유의 제조

[0166] 실시예 1에 제조된 마이크로캡슐 파우더(STC1)을 물에 분산시키고, 아크릴 섬유에 코팅하고 건조하였다. 마이크로캡슐 파우더가 코팅된 섬유의 SEM 이미지를 도 4에 나타내었다. 도 4를 살펴보면, 마이크로캡슐 파우더가 아크릴 섬유에 흡착된 것을 확인할 수 있다.

[0167] 상기 마이크로캡슐 파우더가 코팅된 섬유는 20 °C 및 40 °C 온도의 물로 온도를 변화시켜 감온변색을 확인하였다. 그 결과는 도 3에 나타내었고, 낮은 온도에서는 적색을 나타내고, 온도가 상승하면 무색인 것을 확인할 수 있다. 이는, 하기의 스킴 2와 같이, 유해 산 개시제 비스페놀-A를 사용하지 않더라도 분자내 결합이 가능한 치 환기를 도입하여 스피로락톤 단위(spirolactone unit)을 갖는 페놀 모이어티(phenolic moieties)의 분자 내 상호 작용(intramolecular association)을 통하여 락톤의 고리 열림에 의해 적색으로 변색되고, 반면에, 온도가 상승하면 락톤 고리가 다시 생성된다. 이러한 구조적 변화는 온도에 따라 가역적으로 발생한다.

[0168] [스킵 2]



[0169]

[0170] 실험예

[0171] (1) 감온변색 화합물의 용매에 따른 색변화

[0172] 감온변색 화합물 STC1 내지 STC8는, 각각, 톨루엔, 벤젠, 테트라하이드로퓨란 및 아세토나이트릴의 비양성자성 용매 및 아세트산의 양성자성 용매에서 색변화를 확인하였다. 그 결과는 도 5를 나타내었다. 도 5를 살펴보면, 비양성자성 용매에서는 모두 무색을 나타내었고, 이는 무색의 락톤 형태(lactone form)가 유지되는 것이다. 반면에, 아세트산의 양성자성 용매에서는 짙은 붉은색을 나타내고 있으며, 이는 플루오란 모이어티의 개환과 쌍성 이온(zwitterions)의 형성에 의한 것이다. 또한, 20 °C 및 40 °C에서 가역적으로 변색되는 것을 확인할 수 있다.

[0173] (2) 감온변색 화합물의 산성에 따른 색변화

[0174] 아세토나이트릴에 STC1-STC8의 UV-Vis 흡광 스펙트럼을 측정하였다. 도 6을 살펴보면, 300-330 nm에서 관찰된 피크는 무색의 고리 락톤 구조로 인한 것입니다. 아세토나이트릴에 아세트산을 소량을 첨가 한 이후 STC1-STC8의 흡광 스펙트럼을 측정하였다. 도 6을 살펴보면, 산성 매질인 경우에, 플루오란은 490-540 nm의 범위에서 3 개의 새로운 넓은 피크를 나타냈다. 따라서, 아세트산의 첨가에 의한 플루오란 부분의 쌍성이온의 형성은, $n-\pi^*$ 전이를 상대적으로 용이하게 하여 무색에서 짙은 적색으로 색 변화를 일으킨다. 따라서, 용액에서 중성 및 산성 매질이 플루오란의 발색(변색)에 중요한 역할을 한다.

[0175] (3) 고체 상태의 감온변색 화합물의 감온변색 특성

[0176] 고체 상태의 감온변색 화합물(STC1-STC8)의 UV-Vis 흡광 스펙트럼을 측정하였다. 도 7을 살펴보면, 플루오란 모이어티(STC1-STC8)는 40 °C에서 500 nm 주위에 피크가 없다. RT로 냉각될 때, 감온변색 화합물은, 대략 500 내지 550 nm 영역에서 흡수 피크를 나타내고 있다. 이는 전자 받개 페놀(electron acceptor phenolic) 및 스피로 락톤 단위(spirolactone unit) 사이에 분자 내 영향(intramolecular effect)에 따른 플루오란의 개환(ring-opening)에 의한 것이다. 즉, 이러한 감온변색 특성은 비스페놀-A (color developer)의 부재에서 발생하는 것이고, 플루오란의 고리 c는 발색 현상액(color developer)으로 작용하는 것이다.

[0177] 본 발명은, 감온변색 색소재료인 산 개시제를 사용하지 않고 분자내 화학반응으로 고리 열림 반응이 가능한 새로운 구조의 플루오란계 화합물 및 플루오란계 화합물의 마이크로캡슐을 제공하는 것으로, 산성활성화제로 작용할 수 있는 phenolic OH를 포함하는 신규한 염료로 적용 가능한 락톤 단위를 기본으로 하는 플루오란 모이어티를 갖는 페놀 치환된 플루오란계 감온변색 화합물을 제공한다. 이는 비스페놀 A 없이 강한 발색 특성을 나타낼 수 있다. 또한, 감온변색 화합물의 마이크로캡슐을 제공하며, 이는 섬유 등과 같은 다양한 기재에 적용하여 가역적 감온변색 특성을 효과적으로 나타내는 온도감지기(thermal indicator)로 활용할 수 있다.

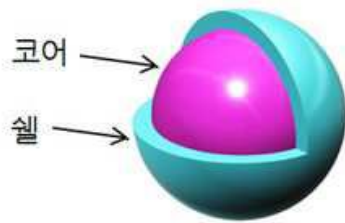
[0178]

[0179]

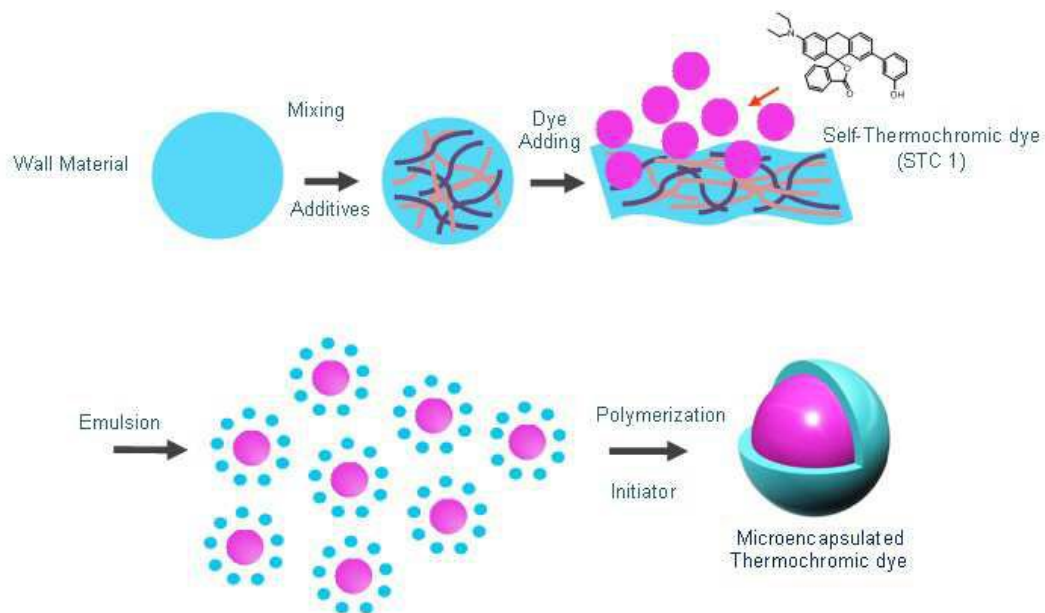
[0181]

도면

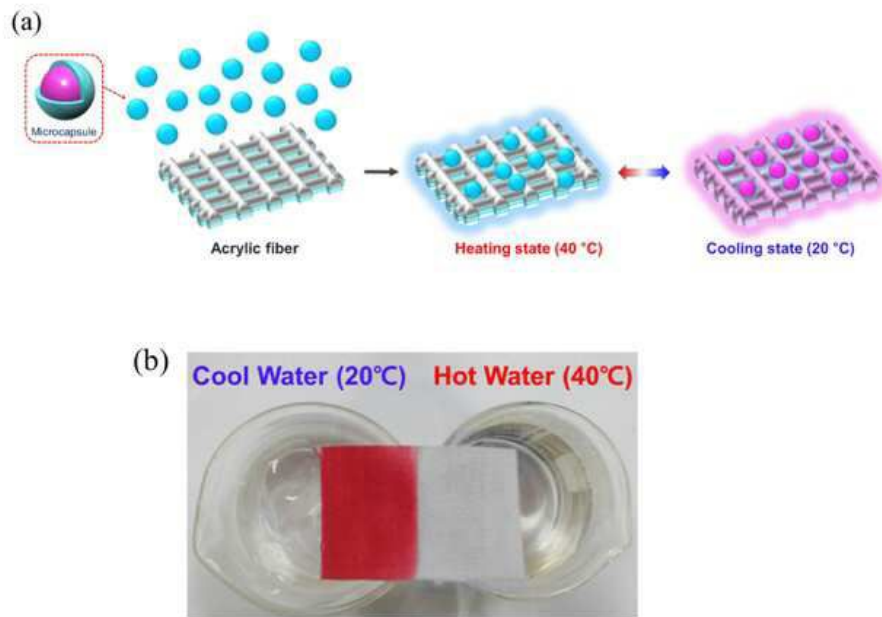
도면1



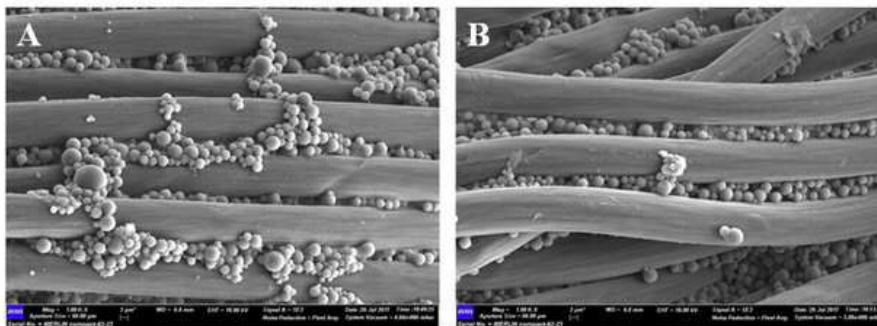
도면2



도면3



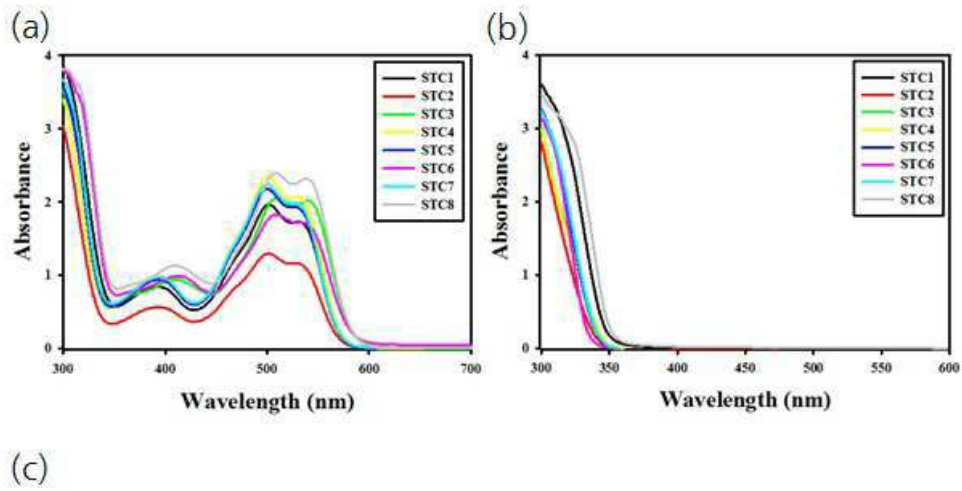
도면4



도면5



도면6



Fluorant	STC1	STC2	STC3	STC4	STC5	STC6	STC7	STC8
$\lambda_{max}(nm)$	502	500	507	500	501	508	500	508
	533	532	541	535	532	538	532	540

도면7

