



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0068954
(43) 공개일자 2025년05월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 209/14 (2006.01) B41M 5/00 (2006.01)
C07D 403/06 (2006.01) C09B 44/12 (2006.01)
D06P 3/00 (2006.01) D06P 5/30 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07D 209/14 (2013.01)
B41M 5/0023 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0155093
(22) 출원일자 2023년11월10일
심사청구일자 2023년11월10일

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

전체 청구항 수 : 총 10 항

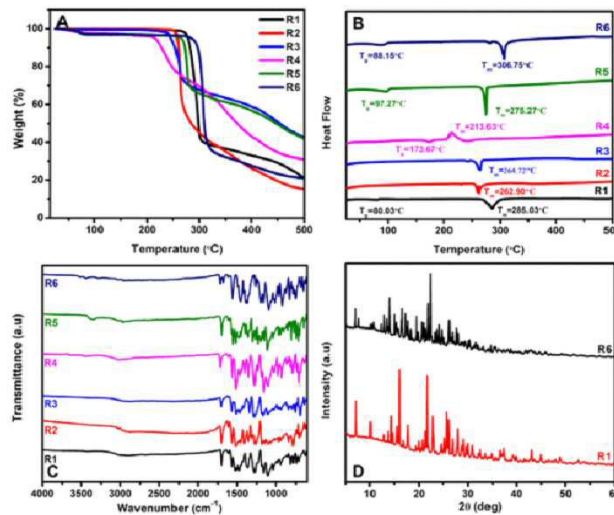
(54) 발명의 명칭 인돌류 기반의 신규 유기 화합물 및 이를 포함하는 양이온성 염료 조성물

(57) 요약

본 발명은 인돌류 기반의 신규 유기 화합물 및 이를 포함하는 양이온성 염료 조성물에 관한 것으로, 쉽게 구할 수 있는 출발 물질을 사용하여 인돌류 기반의 신규 유기 화합물을 합성하였으며, 상기 신규 유기 화합물을 포함하는 양이온성 염료 조성물로 제공될 수 있고, 상기 염료 조성물은 모든 용매에 잘 용해되며, 염료 분산액에도 잘 용해되며, 분산제의 종류에 따른 색상의 편차가 나타나지 않고, 우수한 색상 강도를 나타낼 수 있다.

또한, 종래 직물의 염색 방법 이외에 잉크젯 인쇄를 통해 쉽게 인쇄될 수 있어, 직물 뿐 아니라 종이에도 인쇄될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B41M 5/0047 (2013.01)

C07D 403/06 (2013.01)

C09B 44/123 (2013.01)

D06P 3/004 (2013.01)

D06P 5/30 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415186818
과제번호	20015952
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발
연구과제명	VOCs를 포함하지 않는 내광성 4이상의 고내구성 친환경 수분산 안료잉크 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	충남대학교 산학협력단
연구기간	2021.04.01 ~ 2024.12.31

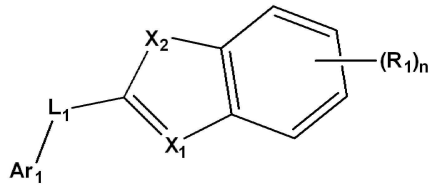
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

[화학식 1]



여기서,

n 은 1 내지 4의 정수이며,

X_1 은 $C(R_2)$ 또는 $N^+(R_3)$ 이며,

X_2 는 $C(R_4)(R_5)$, $N(R_6)$, 0 및 S로 이루어진 군에서 선택되며,

L_1 은 단일결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐렌기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

Ar_1 은 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 60의 헤테로아릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴알킬기로 이루어진 군에서 선택되며,

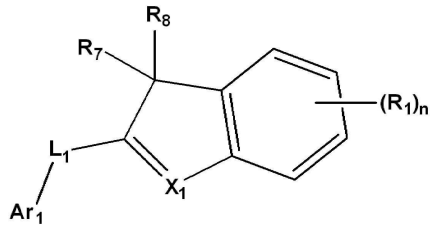
R_1 내지 R_6 은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로젠기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 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 7 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 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 선택된다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물:

[화학식 2]



여기서,

n , X_1 , R_1 , L_1 및 Ar_1 은 제1항에서 정의한 바와 같고,

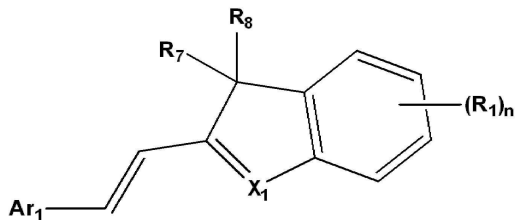
R_7 및 R_8 은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로젠기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 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 7 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 24의 헤테로 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 선택된다.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물:

[화학식 3]



여기서,

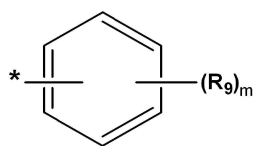
n , X_1 , R_1 , Ar_1 , R_7 및 R_8 은 제2항에서 정의한 바와 같다.

청구항 4

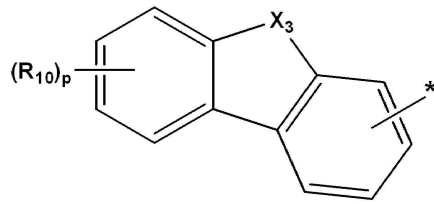
제1항에 있어서,

상기 Ar_1 은 하기 화학식 4 내지 6으로 표시되는 치환기인 화합물:

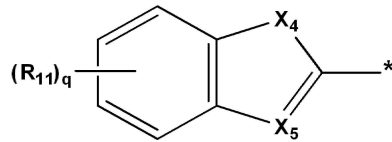
[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]



여기서,

*는 결합되는 부분이며,

m은 0 내지 5의 정수이며,

p 및 q는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이며,

X₃ 및 X₄는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 C(R₁₂)(R₁₃), N(R₁₄), O 및 S로 이루어진 군에서 선택되며,

X₅는 C(R₁₅) 또는 N⁺(R₁₆)이며,

R₉ 및 R₁₆은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 시아노기, 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 1 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 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 7 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 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 선택된다.

청구항 5

제1항 내지 제4항에 따른 화합물을 포함하는

양이온성 염료 조성물.

청구항 6

제5항에 따른 양이온성 염료 조성물을 포함하며,

상기 양이온성 염료 조성물을 충전한 잉크젯 프린터를 통해 인쇄하는 것인

잉크젯 프린팅 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 잉크젯 프린팅은 종이 또는 직물에 원하는 형상을 인쇄하는 것인

잉크젯 프리팅 방법.

청구항 8

제5항에 따른 양이온성 염료 조성물을 이용하여,
염색 장치 내에서 직물을 염색하는
직물의 염색 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,
상기 직물은 소수성 직물인
직물의 염색 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,
상기 소수성 직물은 아크릴 섬유, 폴리에스테르 섬유, 나일론 섬유 및 모다크릴 섬유로 이루어진 군에서 선택되는
직물의 염색 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 인돌류 기반의 신규 유기 화합물 및 이를 포함하는 양이온성 염료 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 아세테이트, 폴리에스테르 등의 합성 섬유는 종래의 셀룰로오스 및 단백질 섬유에 비하여 소수성이 매우 크기 때문에 종래의 친수성이 큰 염료에 의해 염색되기가 매우 힘들었다.
- [0003] 이러한 소수성 섬유의 염색은 수용성 그룹을 함유하지 않으며, 물에 녹지 않은 염료로서 물에 분산하여 이용하는 분산염료가 사용되어 왔다. 그러나 분산염료는, 그 특성상 우수한 염착률 및 고일광 견뢰도를 충분히 실현할 수 없으며, 더욱이, 폴리에스테르의 혼방섬유 등에 대한 친화성도 명확하지 않다.
- [0004] 이러한 문제점을 해결하기 위해 종래 선행 특허에서 일광 견뢰도가 우수한 염료를 개시하고 있으나, 상기 염료는 염착성 및 제품 농도가 떨어지거나 일광 견뢰도가 좋지 않은 것으로 확인되었다.
- [0005] 이에, 일광 견뢰도 뿐만 아니라 발색성 및 염착률을 향상시키기 위하여, 분산염료 조성물들을 혼합하는 시도가 있지만, 우수한 고일광 견뢰도 및 염착률을 발휘하면서, 우수한 발색성 등을 가지는 다양한 색상의 염료는 개발되지 못하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) KR 10-2007-0004638 A1

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 인돌류 기반의 신규 유기 화합물 및 이를 포함하는 양이온성 염료 조성물을 제공하는 것이다.

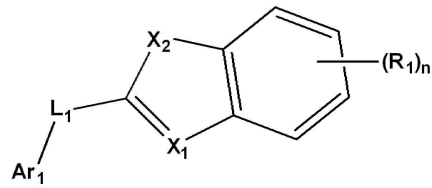
[0008] 본 발명의 다른 목적은 쉽게 구할 수 있는 출발 물질을 사용하여 인돌류 기반의 신규 유기 화합물을 합성하였으며, 상기 신규 유기 화합물을 포함하는 양이온성 염료 조성물로 제공될 수 있고, 상기 염료 조성물은 모든 용매에 잘 용해되며, 염료 분산액에도 잘 용해되며, 분산제의 종류에 따른 색상의 편차가 나타나지 않고, 우수한 색상 강도를 나타낼 수 있는 염료 조성물을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 종래 직물의 염색 방법 이외에 잉크젯 인쇄를 통해 쉽게 인쇄될 수 있어, 직물 뿐 아니라 종이에도 인쇄될 수 있는 염료 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0011] [화학식 1]



[0012]

여기서,

[0013]

n 은 1 내지 4의 정수이며,

[0014]

X_1 은 $C(R_2)$ 또는 $N^+(R_3)$ 이며,

[0015]

X_2 는 $C(R_4)(R_5)$, $N(R_6)$, 0 및 S로 이루어진 군에서 선택되며,

[0016]

L_1 은 단일결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐렌기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0017]

Ar_1 은 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 60의 헤테로아릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴알킬기로 이루어진 군에서 선택되며,

[0018]

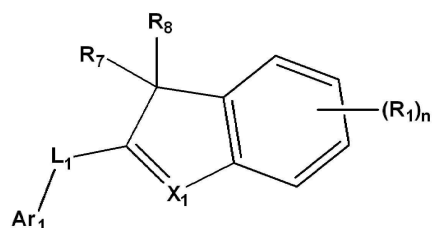
R_1 내지 R_6 은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 시아노기, 니트로기, 할로젠기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 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 7 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 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 선택된다.

[0019]

또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0020]

[화학식 2]



[0022]

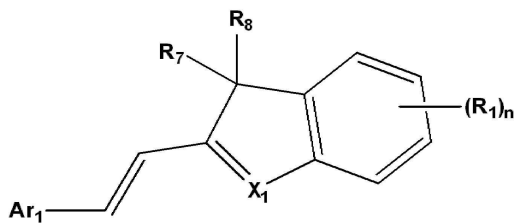
[0023] 여기서,

[0024] n , X_1 , R_1 , L_1 및 Ar_1 은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고,

[0025] R_7 및 R_8 은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 시아노기, 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 1 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 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 7 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 24의 헤테로 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 선택된다.

[0026] 또한, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0027] [화학식 3]



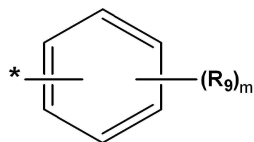
[0028]

[0029] 여기서,

[0030] n , X_1 , R_1 , Ar_1 , R_7 및 R_8 은 상기 화학식 2에서 정의한 바와 같다.

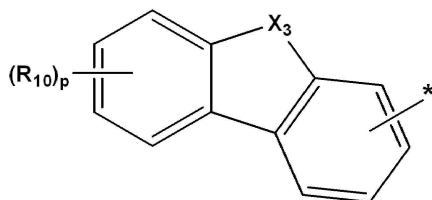
[0031] 또한, 상기 Ar_1 은 하기 화학식 4 내지 6으로 표시되는 치환기일 수 있다:

[0032] [화학식 4]



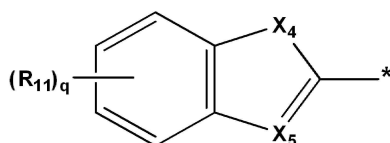
[0033]

[0034] [화학식 5]



[0035]

[0036] [화학식 6]



[0037]

[0038] 여기서,

[0039] *는 결합되는 부분이며,

- [0040] m 은 0 내지 5의 정수이며,
- [0041] p 및 q 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이며,
- [0042] X_3 및 X_4 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 $C(R_{12})(R_{13})$, $N(R_{14})$, 0 및 S로 이루어진 군에서 선택되며,
- [0043] X_5 는 $C(R_{15})$ 또는 $N^+(R_{16})$ 이며,
- [0044] R_9 및 R_{16} 은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 시아노기, 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 1 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 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 7 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 24의 헤테로 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 선택된다.
- [0045] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 양이온성 염료 조성물은 상기 화합물을 포함할 수 있다.
- [0046] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 잉크젯 프린팅 방법은 상기 양이온성 염료 조성물을 포함하며, 상기 양이온성 염료 조성물을 충전한 잉크젯 프린팅을 통해 인쇄하는 것일 수 있다.
- [0047] 또한, 상기 잉크젯 프린팅은 종이 또는 직물에 원하는 형상을 인쇄하는 것일 수 있다.
- [0048] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 직물의 염색 방법은 상기 양이온성 염료 조성물을 이용하여, 염색 장치 내에서 직물을 염색하는 것일 수 있다.
- [0049] 또한, 상기 직물은 소수성 직물일 수 있다.
- [0050] 또한, 상기 소수성 직물은 아크릴 섬유, 폴리에스테르 섬유, 나일론 섬유 및 모다크릴 섬유로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0051] 본 발명에서 “수소”는 수소, 경수소, 중수소 또는 삼중수소이다.
- [0052] 본 발명에서 “할로젠기”는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드이다.
- [0053] 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.
- [0054] 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.
- [0055] 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.
- [0056] 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.
- [0057] 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 아릴기와 축합된 형태도 포함될 수 있다. 이러한 헤테로아릴의 예로는 피리딜, 피라지닐, 피리미디닐, 피리다지닐, 트리아지닐과 같은 6-원 모노사이클릭 고리, 페녹사티에닐(phenoxathieryl), 인돌리지닐(indoliziny), 인돌릴(indoly), 퓨리닐(puriny), 퀴놀릴(quinoly), 벤조티아졸(benzothiazole), 카바졸릴(carbazoly)과 같은 폴리사이클릭 고리 및 2-푸라닐, N-이미다졸릴, 2-이속사졸릴, 2-피리디닐, 2-피리미디닐 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0058] 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.

[0059] 본 발명에서 "헤테로아릴알킬기"는 헤테로고리기로 치환된 아릴-알킬 그룹을 의미한다.

[0060] 본 발명에서 "축합고리"는 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리, 축합 헤테로방향족 고리 또는 이들의 조합된 형태를 의미한다.

[0061] 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.

[0062] 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.

[0063] 본 발명에서 치환기는 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 선택되며, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

발명의 효과

[0064] 본 발명은 쉽게 구할 수 있는 출발 물질을 사용하여 인돌류 기반의 신규 유기 화합물을 합성하였으며, 상기 신규 유기 화합물을 포함하는 양이온성 염료 조성물로 제공될 수 있고, 상기 염료 조성물은 모든 용매에 잘 용해되며, 염료 분산액에도 잘 용해되며, 분산제의 종류에 따른 색상의 편차가 나타나지 않고, 우수한 색상 강도를 나타낼 수 있다.

[0065] 또한, 종래 직물의 염색 방법 이외에 잉크젯 인쇄를 통해 쉽게 인쇄될 수 있어, 직물 뿐 아니라 종이에도 인쇄될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0066] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 TGA, DSC, FTIR 및 XRD 스펙트럼이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 에탄올 용액에 대한 시각적 색상에 대한 것이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 에탄올 용액에 대한 UV-Visble 흡광도 스펙트럼이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물을 에탄올에 용해하고, UV 자외선에 노출시킨 후 분해 비율을 계산한 결과이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 C/C0 대 시간(h) 그래프에서 염료 분해 추정치, $-\ln(C/C_0)$ 대 시간(h) 그래프에서 환원 역학 추정치 및 속도 상수 그래프에 관한 것이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 분산 염료 준비에 대한 이미지이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물을 포함하는 분산 용액에 대한 색상 및 UV-Visble 흡광도 스펙트럼이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물로 염색한 모다크릴 직물에 대한 사진이다.

도 9은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 색도 및 K/S 값 막대 다이어그램이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물로 염색한 직물에 대한 UV-Visble 스펙트럼이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 염료 소진 % 값이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물을 이용하여 잉크젯 프린팅 하는 과정에 대한 것이다.

도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물을 이용하여 종이에 인쇄한 이미지 및 직물에 인쇄한 이미지이다.

도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물에 대한 HOMO-LUMO 에너지 레벨이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0067] 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.

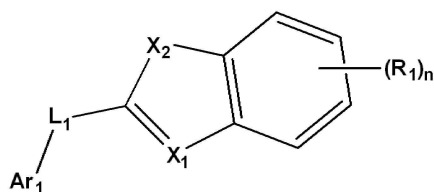
[0068] 섬유 산업에서 염색과 인쇄는 섬유 직물 및 기타 재료에 색상과 디자인을 도입하는 데 사용되는 다양하고 중요한 방법이다. 섬유 산업은 패션, 착용 및 마케팅 요구에 맞는 광범위한 섬유 제품을 확장하고 생산하고 있으며, 외관, 질감, 강도, 광택, 무게, 유연성, 경제성 및 염색 및 인쇄를 위한 염료 능력과 같은 점점 더 경쟁이 치열해지는 기술 과제에 직면해 있다. 오늘날 섬유에 대한 수요가 증가함에 따라 화학 섬유 및 방직 섬유의 제조가 거의 몇 배로 증가했으며, 섬유 제조 및 후속 제거 공정의 생태적 영향에 대한 우려가 대두되고 있다. 그러나 혁신과 성장에 대한 기대는 이러한 산업 활동으로 인한 높은 환경 오염 및 대량의 폐수 발생과 상충된다. 최근의 많은 연구에 따르면 섬유 산업은 유해하고 독성이 있는 화학 물질의 산업적 생산과 생산 과정에서 이러한 화학 물질의 방출로 인해 담수 및 대기 미생물 시스템에 해를 끼칠 위험에 처해 있다.

[0069] 이제 현대 사회는 평범한 부드러움과 우아한 섬유 직물을 갖춘 고급스러운 고부가가치 섬유를 찾고 있다. 합성 섬유, 특히 폴리에스테르, 아크릴 및 이 두 가지를 혼합한 합성 섬유는 전 세계적으로 생산량이 증가하고 있으며, 직물과 다양한 패턴의 주요 역할 중 하나에 기여하고 있다. 상기 아크릴 섬유는 가장 중요한 인공 섬유이며, 폴리에스테르와 나일론이 그 뒤를 잇고 있다. 상기 아크릴 직물은 가볍고 부드러우며 따뜻하고, 양모와 가장 유사한 특성을 가지고 있으며, 짧은 스테이플 장비에서 방적할 때 면과 같은 다른 섬유를 모방하는 데 사용할 수 있다. 또한 의류, 자재, 가정용 가구, 컨버터블 차량, 차양, 페인트 롤러 커버, 손뜨개 및 뜨개질 원사, 스크린, 봉제 인형 등에 광범위하게 사용되어 왔다. 상기 아크릴 섬유는 친수성, 내화학성, 전도성, 항균성, 내화성 및 신축성 강도와 같은 다른 특성을 가지고 있다. 상기 아크릴 직물은 산성, 반응성, 음이온성 및 직접 염료를 사용하여 인쇄하거나 염색하기가 매우 어렵고 아크릴 착색에는 주로 사용되지 않는다. 섬유의 이온 작용기와 염료 분자 사이의 반발 효과는 염색에 영향을 미친다.

[0070] 분산 염료는 섬유와 품질 관계가 좋지 않기 때문에 색상이 칙칙하고 세탁 특성이 좋지 않다. 또한 염색 공정은 약 190℃에서 수행되기 때문에 섬유가 노랗게 변하게 된다. 상기 아크릴 섬유에서 수용성이 좋은 양이온 성질을 가진 염료는 강렬한 색조와 높은 텅크 강도를 생성하고 밝기가 감소한다. 본 발명은 잉크젯 프린터를 사용하여 다양한 기질에 인쇄하고 아크릴 직물에 염색할 때 염료 분자의 전이성을 향상시키는 것이다. 이에 본 발명에서는 상기 해결하고자 하는 과제를 충족시키기 위해 인돌류 기반의 양이온성 염료 유도체들을 합성하였다.

[0071] 구체적으로 상기 인돌류 기반의 신규 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0072] [화학식 1]



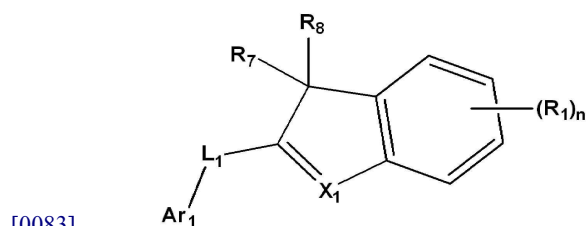
[0073]

[0074] 여기서,

[0075] n은 1 내지 4의 정수이며,

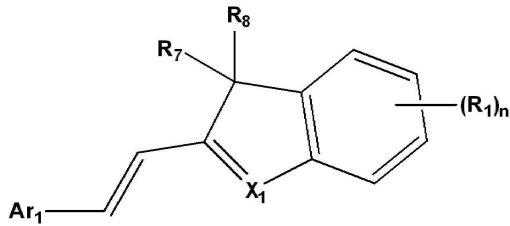
- [0076] X_1 은 $C(R_2)$ 또는 $N^+(R_3)$ 이며,
- [0077] X_2 는 $C(R_4)(R_5)$, $N(R_6)$, 0 및 S로 이루어진 군에서 선택되며,
- [0078] L_1 은 단일결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐렌기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기로 이루어진 군으로부터 선택되며,
- [0079] Ar_1 은 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 60의 헤테로아릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴알킬기로 이루어진 군에서 선택되며,
- [0080] R_1 내지 R_6 은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 시아노기, 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 1 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 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 7 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 24의 헤테로 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 선택된다.
- [0081] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0082] [화학식 2]



- [0084] 여기서,
- [0085] n , X_1 , R_1 , L_1 및 Ar_1 은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고,
- [0086] R_7 및 R_8 은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 시아노기, 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 1 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 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 7 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 24의 헤테로 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 선택된다.
- [0087] 또한, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0088] [화학식 3]



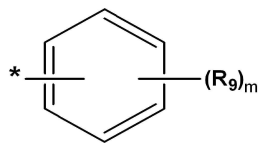
[0089]

[0090] 여기서,

[0091] n , X_1 , R_1 , Ar_1 , R_7 및 R_8 은 상기 화학식 2에서 정의한 바와 같다.

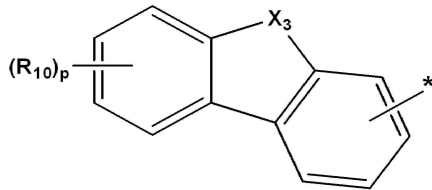
[0092] 또한, 상기 Ar_1 은 하기 화학식 4 내지 6으로 표시되는 치환기일 수 있다:

[0093] [화학식 4]



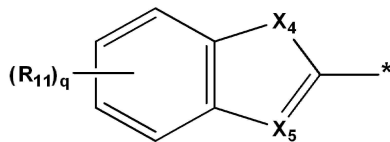
[0094]

[0095] [화학식 5]



[0096]

[0097] [화학식 6]



[0098]

[0099] 여기서,

[0100] *는 결합되는 부분이며,

[0101] m 은 0 내지 5의 정수이며,

[0102] p 및 q 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이며,

[0103] X_3 및 X_4 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 $C(R_{12})(R_{13})$, $N(R_{14})$, O 및 S로 이루어진 군에서 선택되며,

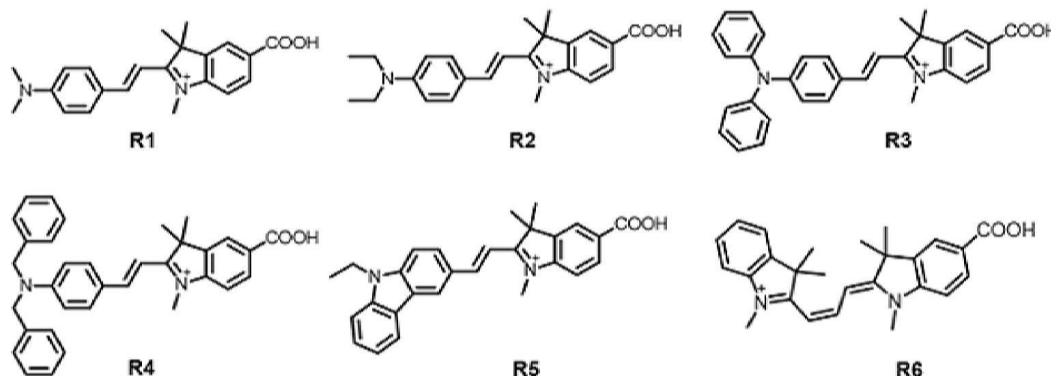
[0104] X_5 는 $C(R_{15})$ 또는 $N^+(R_{16})$ 이며,

[0105] R_9 및 R_{16} 은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 시아노기, 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 1 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 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 7 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 24의 헤테로 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 선택된다.

[0106] 상기 X_1 은 $N^+(R_3)$ 일 수 있다.

[0107] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식으로 표시되는 화합물일 수 있다:



[0109]

[0110] 실험예

[0111] 분석에 사용된 기기

[0112] 본 발명의 신규 화합물에 대한 NMR 분석은 브루커(AVANCE III 600)를 이용하였다. 용액 및 고체 상태의 염료 분자에 대한 자외선 가시광선 테이터는 애질런트 8453 분광기를 이용하였다. 분광학적으로 특성화된 염료 분자, R1-R6 및 그 중간체(1H, 13C-NMR 및 HRMS), NMR 스펙트럼을 기록하는 데 사용된 브루커 AVANCE III 600MHz 분광기, DMSO-d₆ 및 CDC13는 측정에 사용된 용매이다. 모든 샘플의 질량 스펙트럼을 기록하는 데는 브루커 마이크로토프-Q를 사용하였다.

[0113] 5-카복시-2-(4-(디메틸아미노)스티릴)-1,3,3-트리메틸-3H-인돌-1-요오드화이온(5-carboxy-2-(4-(dimethylamino)styryl)-1,3,3-trimethyl-3H-indol-1-ium iodide, R1)의 합성

[0114] 질소 분위기에서 4-(디메틸아미노)벤즈알데히드(4-(dimethylamino)benzaldehyde, 2.5g, 16.7 mmol)와 중간체 3의 요오드화염(5.8 g, 16.7 mmol)을 25 mL의 에탄올 용매에 넣었다. 피페리딘 2~3방울을 첨가하고 80°C에서 6시간 동안 교반하면서 반응을 계속하였다. 그런 다음 냉각하여 침전물을 형성하고, 이를 여과하고 최소량의 차가운 에탄올로 세척하여 추가 정제하고 완전히 건조하여 순수한 제품 R1 (5.1 g, 63.9 %)을 얻었다.

[0115] ¹H-NMR; 600 MHz (DMSO-d₆): 13.19 (1H, s); 8.38 (1H, d, J= 15.6 Hz); 8.29 (1H, d, J= 1.8 Hz); 8.09 (3H, m); 7.75 (1H, d, J= 8.4 Hz); 7.24 (1H, d, J= 15.6 Hz); 6.90 (2H, d, J= 9.0 Hz); 3.97 (3H, s); 3.20 (6H, s); 1.79 (6H, s). ¹³C-NMR; 150 MHz (DMSO-d₆): δ 181.05; 167.20; 155.80; 155.45; 146.05, 143.03; 135.25; 130.85; 129.70; 123.97; 123.02; 113.70; 112.93; 105.30; 51.08; 33.67; 26.73. HRMS: m/z calcd. for C₂₂H₂₅N₂O₂ [M]⁺: 349.1911, found 349.1918.

[0116] 5-카복시-2-(4-(디에틸아미노)스티릴)-1,3,3-트리메틸-3H-인돌-1-요오드화이온(5-carboxy-2-(4-(diethylamino)styryl)-1,3,3-trimethyl-3H-indol-1-ium iodide, R2)의 합성

[0117] 질소 분위기에서 4-(디에틸아미노)벤즈알데히드(2.5g, 14.1mmol)와 중간체 3의 요오드화염(4.9g, 14.1mmol)을 에탄올 용매 25mL에 용해시켰다. 피페리딘 2~3방울을 첨가하고 80°C에서 6시간 동안 교반하면서 반응을 계속하였다. 그런 다음 냉각하여 침전물을 형성하고, 이를 여과하고 최소량의 차가운 에탄올로 세척하여 추가 정제하고 완전히 건조하여 순수한 제품 R2 (5.3 g, 74.4 %)를 얻었다.

[0118] ¹H-NMR; 600 MHz (DMSO-d₆): 13.18 (1H, s); 8.35 (1H, d, J= 15.6 Hz); 8.28 (1H, d, J= 1.8 Hz); 8.09 (3H, m); 7.74 (1H, d, J= 8.4 Hz); 7.20 (1H, d, J= 15.0 Hz); 6.90 (2H, d, J= 9.0 Hz); 3.95 (3H, s); 3.56

(4H, q); 1.78 (6H, s); 1.17 (6H, t, J = 7.2 Hz). ¹³C-NMR; 150 MHz (DMSO-d₆): δ 180.74; 167.22; 155.57; 153.64; 146.09, 142.93; 130.86; 129.56; 129.70; 123.95; 122.82; 113.56; 112.76; 104.85; 50.96; 45.09; 33.57; 26.78; 13.08. HRMS: m/z calcd. for C₂₄H₂₉N₂O₂ [M]⁺: 377.2224, found 377.2220.

[0119] 5-카르복시-2-(4-(디페닐아미노)스티릴)-1,3,3-트리메틸-3H-인돌-1-요오드화 요오드화물 (5-carboxy-2-(4-(diphenylamino)styryl)-1,3,3-trimethyl-3H-indol-1-ium iodide, R3)의 합성

[0120] 질소 분위기에서 4-(디페닐아미노)벤즈알데히드(2.5g, 9.1mmol)와 중간체 3의 요오드화염(3.2g, 9.1mmol)을 에탄올 용매 25mL에 용해하였다. 피페리딘 2~3방울을 첨가하고 80℃에서 6시간 동안 교반하면서 반응을 계속하였다. 그런 다음 냉각하여 침전물을 형성하고, 이를 여과하고 최소량의 차가운 에탄올로 세척하여 추가 정제하고 완전히 건조하여 순수한 제품 R3 (3.6 g, 65.5 %)를 얻었다.

[0121] ¹H-NMR; 600 MHz (DMSO-d₆): 13.32 (1H, s); 8.43 (1H, d, J = 16.2 Hz); 8.37 (1H, d, J = 1.2 Hz); 8.13 (3H, m); 7.89 (1H, d, J = 8.4 Hz); 7.42 (5H, m); 7.25 (6H, m); 6.87 (2H, d, J = 8.4 Hz); 4.07 (3H, s); 1.81 (6H, s). ¹³C-NMR; 150 MHz (DMSO-d₆): δ 182.99; 167.09; 155.03; 153.36; 145.75, 145.42; 143.71; 133.97; 130.88; 130.61; 127.08; 126.86; 126.62; 124.14; 118.59; 114.86; 109.19; 56.49; 52.01; 34.59; 26.18; 19.02. HRMS: m/z calcd. for C₃₂H₂₉N₂O₂ [M]⁺: 473.2224, found 473.2223.

[0122] 5-카복시-2-(4-(디벤질아미노)스티릴)-1,3,3-트리메틸-3H-인돌-1-요오드화이온(5-carboxy-2-(4-(dibenzylamino)styryl)-1,3,3-trimethyl-3H-indol-1-ium iodide, R4)의 합성

[0123] 질소 분위기에서 4-(디벤질아미노)벤즈알데히드(2.5g, 8.3mmol)와 중간체 3의 요오드화염(2.9g, 8.3mmol)을 에탄올 용매 25mL에 용해시켰다. 피페리딘 2~3방울을 첨가하고 80℃에서 6시간 동안 교반하면서 반응을 계속하였다. 그런 다음 냉각하여 침전물을 형성하고, 이를 여과하고 최소량의 차가운 에탄올로 세척하여 추가 정제하고 완전히 건조하여 순수한 제품 R4 (2.9 g, 55.6 %)를 얻었다.

[0124] ¹H-NMR; 600 MHz (DMSO-d₆): 13.26 (1H, s); 8.35 (1H, d, J = 15.6 Hz); 8.31 (1H, s); 8.06 (3H, m); 7.79 (1H, d, J = 8.4 Hz); 7.29 (11H, m); 6.94 (2H, d, J = 9.0 Hz); 4.97 (4H, s); 3.97 (3H, s); 1.77 (6H, s). ¹³C-NMR; 150 MHz (DMSO-d₆): δ 181.79; 167.18; 155.79; 154.36; 145.90, 143.23; 137.80; 134.89; 130.85; 130.26; 129.19; 127.69; 127.47; 127.10; 124.02; 123.70; 114.08; 113.64; 106.41; 56.49; 54.72; 51.37; 33.85; 26.53; 19.02. HRMS: m/z calcd. for C₃₄H₃₃N₂O₂ [M]⁺: 501.2537, found 501.2522.

[0125] 5-카복시-2-(2-(9-에틸-9H-카바졸-3-일)비닐)-1,3,3-트리메틸-3H-인돌-1-요오드화이온(5-carboxy-2-(2-(9-ethyl-9H-carbazol-3-yl)vinyl)-1,3,3-trimethyl-3H-indol-1-ium iodide, R5)의 합성

[0126] 질소 분위기에서 9-에틸-9H-카르바졸-3-카르발데히드(2.5g, 11.1mmol)와 중간체 3의 요오드화물 염(3.9g, 11.1mmol)을 에탄올 용매 25mL에 용해시켰다. 피페리딘 2~3방울을 첨가하고 80℃에서 6시간 동안 교반하면서 반응을 계속하였다. 그런 다음 냉각하여 침전물을 형성하고, 이를 여과하고 최소량의 차가운 에탄올로 세척하여 추가 정제하고 완전히 건조하여 순수한 제품 R5 (4.1 g, 63.9 %)를 얻었다.

[0127] ¹H-NMR; 600 MHz (DMSO-d₆): 13.33 (1H, s); 9.19 (1H, s); 8.73 (1H, d, J = 15.6 Hz); 8.40 (2H, m); 8.27 (1H, d, J = 7.8 Hz); 8.17 (1H, m); 7.93 (1H, d, J = 8.4 Hz); 7.85 (1H, d, J = 8.4 Hz); 7.74 (2H, m); 7.57 (1H, m); 7.37 (1H, m); 4.54 (2H, q); 4.18 (3H, s); 1.89 (6H, s); 1.37 (3H, t, J = 7.2 Hz). ¹³C-NMR; 150 MHz (DMSO-d₆): δ 183.41; 167.10; 155.28; 145.75; 143.81, 143.79; 140.90; 131.01; 130.89; 129.97; 127.56; 126.31; 125.98; 124.17; 123.74; 122.88; 121.30; 121.20; 114.97; 110.80; 109.67; 56.49; 52.18; 38.07; 34.80; 26.23; 19.02; 14.33. HRMS: m/z calcd. for C₂₈H₂₇N₂O₂ [M]⁺: 423.2067, found 423.2058.

[0128] 2-3-(5-카복시-1,3,3-트리메틸인돌린-2-일리덴)프로프-1-엔-1-일-1,3,3-트리메틸-3H-인돌-1-요오드화이온(2-3-(5-carboxy-1,3,3-trimethylindolin-2-ylidene)prop-1-en-1-yl-1,3,3-trimethyl-3H-indol-1-ium iodide, R

6)의 합성

[0129] 질소 분위기에서 2-(1,3,3-트리메틸인돌린-2-일리덴)아세트알데히드(2.5g, 12.4mmol)와 중간체 3의 요오드화물 염(4.3g, 12.4mmol)을 에탄올 용매 25mL에 넣었다. 피페리딘 2~3방울을 첨가하고 80℃에서 6시간 동안 교반하면서 반응을 계속하였다. 그런 다음 냉각하여 침전물을 형성하고, 이를 여과하고 최소량의 차가운 에탄올로 세척하여 추가 정제하고 완전히 건조하여 순수한 제품 R6(3.5g, 53.3%)을 얻었다.

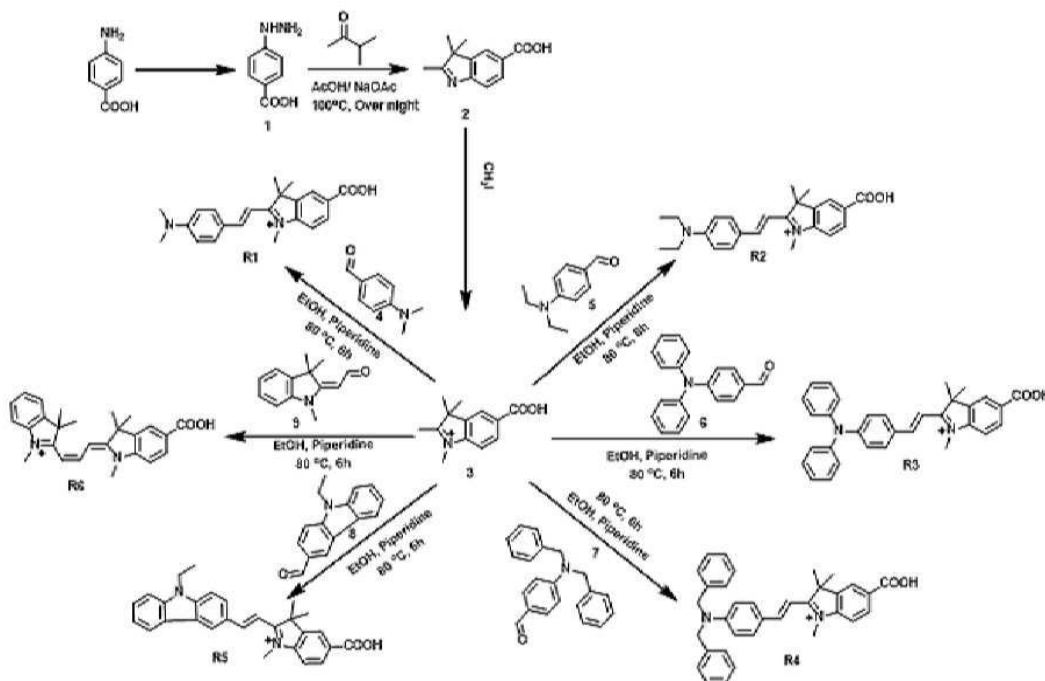
[0130] $^1\text{H-NMR}$; 600 MHz (DMSO-d_6): 13.02 (1H, s); 8.34 (1H, t, $J = 13.8$ Hz); 8.13 (1H, d, $J = 1.2$ Hz); 8.02 (1H, m); 7.68 (1H, d, $J = 7.2$ Hz); 7.54 (1H, d, $J = 7.8$ Hz); 7.48 (2H, m); 7.35 (1H, m); 6.60 (1H, d, $J = 13.2$ Hz); 6.46 (1H, d, $J = 13.2$ Hz); 3.72 (3H, s); 3.64 (3H, s); 1.72 (6H, s); 1.71 (6H, s). $^{13}\text{C-NMR}$; 150 MHz (DMSO-d_6): δ 176.17; 174.39; 167.43; 150.34; 146.90, 142.96; 131.06; 129.12; 127.40; 126.34; 123.74; 122.95; 112.57; 111.22; 104.95; 103.19; 49.78; 48.72; 32.31; 27.79; 27.54. HRMS: m/z calcd. for $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_2$ $[\text{M}]^+$: 401.2224, found 401.2225.

[0131] 실험결과

[0132] 설계 및 합성

[0133] 반응성이 높은 인돌 양이온 염료의 유도체는 모다크릴 직물 염색 및 인쇄 응용 분야를 위해 합성하였다. 빙옥 조건에서 4-아미노벤조산을 히드라진으로 처리하는 피셔-인돌 응축 공정(Fischer-Indole condensation process)을 수행하였다. 또한 100° C에서 하룻밤 동안 산성(AcOH) 조건에서 4-하이드라진 벤조산을 3-메틸-2-부타논과 반응시켜 2에서 인돌 분자를 형성하였다. 인돌린 2의 질소기는 요오드화 메틸을 사용하여 N-알킬화에 의해 형성되어 쿼터화염 3을 생성하였다. 4-(디페닐아미노)벤즈알데히드 6, 4-(디벤질아미노)벤즈알데히드 7, 9-에틸-9H-카바졸-3-카발데히드 8 및 2-(1,3,3-트리메틸인돌린-2-일리덴)아세트알데히드 9와 같은 알데히드는 POCl_3 및 DMF를 사용하여 쉽게 제조하였다. 마지막으로, 인돌레늄염 3의 활성 메틸기를 80℃에서 6시간 동안 에탄올을 용매로, 피페리딘을 촉매로 사용하는 노예베나겔 반응(Knoevenagel reaction) 방법을 통해 해당 알데히드 4-9와 결합하여 각각 원하는 염료 R1-R6을 형성하였다.

[0134] 상기 합성 방법에 대한 반응식은 하기와 같다:



[0135]

[0137] 열 안정성, FTIR 및 XRD 연구

- [0138] 합성된 염료 분자 R1-R6의 물리적 특성을 확인하기 위해 25℃에서 500℃까지 N₂ 대기가 있는 상태에서 10℃/min로 승온하며 TGA 및 DSC 분석을 수행했으며, 그 결과는 도 1A와 같다.
- [0139] 상기 실험 결과에서 열무게 측정 중량 손실 수치는 최소값(50~80℃ 온도에서 R4-R6 염료의 중량 손실 비율의 3% 미만)으로 나타났다. 250℃ 이후 염료 R1, R2, R6의 총 중량 감소율은 각각 78.87%, 84.67%, 75.88%로 총 중량 감소량의 78.87%, 84.67%, 75.88%를 기록하였다. 그러나 염료 R3, R4, R5는 200℃ 이상(R3 중량 감소율 36.51%, R4 중량 감소율 24.03%, R5 중량 감소율 36.07%)과 300℃ 이상(R3 중량 감소율 20.87%, R4 중량 감소율 41.03%, R5 중량 감소율 18.95%) 2단계의 열분해 온도(Td) 단계를 보였다. 위의 측정 결과를 바탕으로 모든 염료가 최대 200℃까지 열적으로 안정하다는 결론을 내렸다. 또한, 염료 R1 ~ R6의 DSC 연구 흡열 피크 특성을 측정한 결과, 전이 용융 온도(T_m)는 각각 285.03℃(R1), 230.03℃(R2), 264.07℃(R3), 213.63℃(R4), 275.27℃(R5), 306.75℃(R6)이며, 그 결과는 도 1B와 같다.
- [0140] 합성 염료의 작용기 진동에 의해 교란된 흡수 대역에 대해 FT-IR 분석을 통해 확인하였다. 1706-1720 cm⁻¹ 범위에서 강한 피크가 나타났는데, 이는 염료의 카르복실산(C=O) 연신에 해당한다. 또한 1450-1620 cm⁻¹에서 방향족 C=C 스트레칭이 강화되었고 방향족 고리가 이미 다중 그룹으로 치환되어 약한 굽힘 피크가 나타났다. 이미다졸-방향족 C=N 스트레칭의 존재는 1260-1350 cm⁻¹의 범위에서 관찰되었다. 비닐리덴의 C=C 굽힘 피크 지점을 연결하는 이미다졸 및 알테히드 작용기는 810-930 cm⁻¹의 범위에서 나타났다(도 1C). 또한 염료의 형태학적 특성을 확인하기 위해 대표적인 경우로 염료 R1과 R6에 대해 분말 XRD를 분석하였다. 결과에서 두 염료 모두 명확한 결정성 패턴을 보였다. 도 1D와 같이, 두 염료 모두 XRD에서 거의 유사한 패턴을 보였다. 또한 상기 염료는 직물과 종이에 적합한 염색 및 인쇄 용도로 사용될 수 있다.
- [0141] 시각적 색상 및 자외선 가시광선 측정
- [0142] 마젠타색 염료를 만들기 위해 모든 분자의 수용체 단위(카르복시 인돌륨기)를 일정하게 유지하면서 전자 주개 단위에서 약간의 차이가 있는 일련의 분자를 만들었다. 합성된 염료 분자 R1-R6의 예비 색상은 에탄올 용액에 용해하여 결정하였다. 각 분자의 색은 도 2와 같다. N-메틸(R1) 및 N-에틸(R2)은 선명한 보라색, N-페닐(R3)은 청분홍색, N-벤질(R4)과 인돌린(R6) 모이어티는 분홍색, 카르복시 인돌륨 프로브와 융합된 카르바졸(R5) 분자는 붉은 오렌지색을 띠는 것으로 관찰되었다. 이 모든 시아닌 염료는 선명한 색상을 생성했으며 에탄올에 매우 잘 녹았다(도 2). 이 모든 염료 분자의 자외선 가시광선 흡수 스펙트럼을 기록한 결과는 도 3과 같다. 염료 R1 λ_{max}의 흡광도 스펙트럼은 559nm에서, R2는 562nm에서, R3는 547nm에서, R4는 550nm에서, R5는 513nm에서, R6는 553nm에서 관찰되었다. 염료 분자 R5를 제외한 다른 전체 염료의 흡광도 피크는 547 ~ 562nm 범위였습니다. λ_{max}의 작은 차이로 인해 색조가 달라진다. 염료 분자의 색은 λ_{max} 뿐만 아니라 피크의 머리와 꼬리 부분의 피크 폭에 의해서도 결정된다. 색상 변화와 해당 UV 데이터는 도 2 및 3과 같다.
- [0143] 내광성 측정을 위한 자외선 가시광선 연구
- [0144] 염료 R1-R6의 내광성은 자외선 가시 스펙트럼 연구를 통해 결정되었다. 모든 염료 농도(1 x 10⁻⁵ M)와 용매(에탄올)는 일정하게 유지되었다. 용액을 바이알에 옮긴 후 강한 자외선에 노출시켰다. 염료 R1 λ_{max}의 흡광도 스펙트럼은 559nm에서, R2는 562nm에서, R3는 547nm에서, R4는 550nm에서, R5는 513nm에서, R6는 553nm에서 관찰되었다. 해당 염료 λ_{max}는 1시간마다 자외선을 조사한 후 측정했으며, 최소 6시간 동안 자외선 가시 스펙트럼 연구를 사용하여 변화를 모니터링하였다. 관찰된 스펙트럼 변화는 도 4와 같다. 염료 R1은 약 4%에서 분해되고, 그 다음으로는 R2(13%), R3(35%), R4(10%), R5(38%), R6(2.5%) 순으로 분해되었다. 상기 모든 염료에서 얻은 결과는 염료 R1과 R6이 다른 염료에 비해 훨씬 낮은 분해율을 나타냄을 확인하였다. 시간에 대한 염료 R1-R6의 분해 비율을 계산하였으며 그 결과는 도 5와 같다.
- [0145] 염료 열화율의 추정
- [0146] 본 발명의 염료에 대한 염료 분해율은 자외선 조사 전후의 데이터로부터 측정하였다. 염료 분해는 R6>R1>R4>R2>R3>R5의 순서로 확인되었다. 시간에 대한 C/C₀의 플롯을 측정하여 도 6A에 표시했으며, 여기서 C는 시간에 대한 염료의 농도이고 C₀는 염료의 초기 농도이다. 도 6B 및 C에 표시된 것처럼 모든 염료에 대해 -ln(C/C₀)과 시간(h) 사이의 선형 관계가 얻어졌으며, 이 데이터로부터 -ln(C/C₀) = kt 방정식을 사용하여 모든 염료 분자에 대한 속도 상수(k)를 얻었으며, 그 결과는 도 6D와 같다. 측정 결과는 염료 R1과 R6이 다른 염료에

비해 염료 분해가 낮다는 것을 나타낸다. 따라서 염료 분자 R1과 R6은 다른 모든 염료 분자에 비해 훨씬 더 안정적이다.

[0147] R1-R6의 시아닌 염료 혼합 분산액 제조

[0148] 먼저 균일한 양이온성 잉크 염료와 분산제 혼합물을 제조하기 위해 시중에서 구입한 분산액을 아래와 같이 중량으로 환산하여 제조하였다: 분산제는 분산제와 탈이온수의 1:1 비율로 제조되었다. 그런 다음 50℃에서 30분 동안 초음파 처리하였다. 반응성이 높은 인돌 양이온 유도체 잉크는 아크릴 원단 무게(w/w, 원단 무게 1g)에 따라 3%(w/w, 총 중량, 0.030g)로 취했다. 이러한 인돌 양이온성 잉크를 10% 에탄올과 3% 에틸렌 글리콜(w/w, 양이온성 잉크 중량, 0.03g)에 용해하고 분산제 10mL를 혼합물에 첨가하였다. 또한, 이 염료 분산 혼합물을 50℃에서 30분 동안 초음파 처리로 가열하였다. 따라서 이 균일하게 분산된 염료 용액은 아크릴 직물에 염색할 수 있다(도 7).

[0149] R1-R6 염료 분산 용액의 육안 및 자외선 가시 스펙트럼 연구

[0150] 합성된 6 가지 염료 R1-R6을 위에서 상술한 염색 공정에 의해 염색 용액에 분산시켰다. 분산제 용액의 색상은 도 8A에 표시되어 있으며 해당 자외선 가시 스펙트럼은 도 8B와 같다. 염료 R1 $\lambda_{\max}$ 의 흡광도 스펙트럼은 552nm에서, R2는 558nm에서, R3는 541nm에서, R4는 541nm에서, R5는 510nm에서, R6는 550nm이다. 염료 분자 R5는 명확한 피크가 나타나지 않았고 다른 염료의 경우 흡광도 피크가 540~550nm 범위에 있었다. 용액과 분산제가 있는 상태에서 기록된 염료 R1-R6 자외선 가시 스펙트럼은 $\lambda_{\max}$ 에서 약간의 변화를 보여 염료 간에 어떤 종류의 상호작용이 있음을 의미한다. 분산제의 이러한 염료는 모다크릴 직물 염색에 추가로 사용되었다.

[0151] 염색

[0152] 균일하게 분산된 잉크 샘플을 사용한 아크릴 직물 실험의 염색 테스트에는 한발자동제어(주) 모델 ACE-6000T 적외선 염색기(한국)를 사용하였다. 처리되지 않은 모다크릴 원단(5 x 10 cm, 약 1 g)을 밀봉된 스테인리스 스틸 튜브 용기에 넣고 준비된 양이온 분산 염료를 첨가하였다. 상기 양이온성 염료는 전통적인 기법으로 모다크릴 원단에 염색되었다. 이 경우 직물을 염료 용액에 담그고 염색 장치의 용기에 적절히 넣어 초기 온도를 25℃로 유지하였다. 또한, 염색 기기를 밀봉하고 온도를 분당 2℃씩 서서히 100℃까지 높인 후 60분 동안 염색 과정을 계속 진행하였다. 마지막으로 염료 배스를 2℃/min의 속도로 실온으로 천천히 냉각시켰다. 그런 다음 동일한 염색기 ACE-6000T에서 비누칠을 수행하였다. 비누칠은 100℃에서 15분간 수행한 후 실온으로 서서히 식힌 다음 직물을 물로 세척하여 직물에서 결합되지 않은 염료와 비누칠 용액을 제거하였다. 염색된 모다크릴 원단을 하루 동안 야외에서 건조시켰다. 도 9에 표시된 염색된 직물과 나머지 염색되지 않은 재료는 추가 연구를 진행하였다.

[0153] CIE 색상 좌표 및 강도의 색상 평가

[0154] 염색 직물과 제트 프린트 직물의 색상 지수 계수는 400~700nm 범위의 데이터컬러 분광광도계로 측정하며, 염색 직물의 평균 반사율에서 쿠벨카-멍크 계수로 계산된 흡수-산란 비율을 결정하였다. 다음 공식을 사용하여 쿠벨카-멍크 계수(K/S) 값을 계산하였다:

[0155] [흡수-산란 비율 방정식]

$$[0156] \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\min})^2}{2R_{\min}}$$

[0157] 여기서 K는 염색된 원단의 흡수 계수, S는 염색된 원단의 산란 계수, Rmin은 염색된 원단의 색상 품질에 대한 광학적 특성을 나타내는 분광 반사율이다.

[0158] K/S 값은 원단의 염색 품질과 원단 수율 결과의 염색 색상 강도 간의 상관관계를 나타낸다. 이 경우 양이온 염료 R1, R2 및 R6의 K/S 값이 가장 높으며, 이는 하기 표 1과 같이, 상기 염료 유도체가 우수한 발색 값을 나타냄을 의미한다. 실제로 나머지 양이온 염료는 염료 분산 용액을 준비할 때 이러한 양이온 잉크의 용해도 문제로 인해 가장 낮고 허용 가능한 K/S 값을 갖는 것으로 나타났다. 양이온성 잉크 R3-R5에 크거나 무거운 페닐 첨가제가 있는 경우 용해도 문제가 발생할 수 있다. 그러나 이러한 염료(R3-R5)는 염색 후 색상이 화려한 아크릴 직물을 생성하여 명도(L*) 값이 높고 적녹색(a*)이 낮으며 황청색(b*)이 가장 낮은 것으로 나타났지만 섬유 염색성이 떨어지는 것으로 나타났다. 색도 값은 표 1과 도 10A에 표시된 대로 데이터 색상 분광광도계를 사용하여 측정하였다. 도 10B의 L*a*b* 및 K/S 값을 기준으로 염색성은 다음과 같은 순서로 나타났다:

R1>R2>R6>R5>R4>R3. 모든 염료는 L* 및 C* 값이 양수이며, 이는 색상 색조가 밝은 색에서 어두운 색으로 밝아지는 방향으로 이동한다는 것을 나타낸다.

[0159] a 염료의 색상 색조의 양수 값을 적색-녹색 축의 적색도 방향으로 이동하여 표시하였다. b의 음수 값에서 염료 R5를 제외한 색조는 노란색-파란색 축의 푸르스름한 방향으로 이동하였다.

표 1

	L*	a*	b*	C*	h	(K/S)
R1	32.60	47.78	-37.14	60.53	322.15	9.89
R2	42.20	43.23	-37.97	57.53	318.70	9.55
R3	61.74	12.24	-15.36	19.64	308.55	1.24
R4	61.05	49.65	-10.25	50.69	348.83	2.57
R5	62.77	51.63	13.70	53.42	14.86	2.75
R6	54.09	69.46	-5.35	69.67	355.59	9.11

[0161] L* = 밝기 축, a* = 빨강-녹색 축, b* = 노랑-파랑 축, C* = 채도(채도), h = 색조 각도, K/S = 색상 강도

[0162] 염색 식물 자외선 가시광선 및 반사율 스펙트럼 연구

[0163] 염색된 원단은 도 9와 같다. 시아닌 염료 R1-R6은 대부분의 유기 용매, 특히 물과 톨루엔, 디클로로메탄, 클로로포름, 테트라하이드로푸란, 아세톤과 같은 일반적인 유기 용매에 대한 용해도가 우수하다. 6가지 염료 분자는 모두 이러한 용매에서 보라색에서 자홍색으로 변했다. 이 염료 분자는 각각 아미노기와 카르복실기가 전자 공여체와 수용체 역할을 하는 전자 주개-받개 발색소이기도 하다. 에탄올 용액의 자외선 가시 스펙트럼을 200~900nm에서 측정하였다(도 4). 염료의 흡광도 $\lambda_{\max}$ 는 559nm에서: R1은 559nm, R2는 562nm, R3는 547nm, R4는 550nm, R5는 513nm, R6는 553nm이다. 이는 분자의 n- π 전이에서 비롯된다. 또한 염색된 식물의 UV 가시광선 스펙트럼을 기록한 결과, 염색된 식물 R1은 530~588nm, R2는 540~590nm, R3는 568nm, R4는 550nm, R5는 510nm, R6는 500~565nm에서 넓은 피크가 나타났다(도 11).

[0164] 염색 후 모든 염료는 넓은 피크를 나타내지만 용액과 염색 후 염료 분자의 색상은 크게 변하지 않았다. 이는 이러한 분자가 식물 염색에 매우 효과적이라는 것을 의미한다. 전자 주개 기능의 작은 치환 변화에도 염색 시 눈에 띄는 색상 변화가 관찰되며, 전자 주개기의 치환에 따라 식물 내 염료의 강도가 달라지므로 전자 주개 단위의 치환을 변경하여 식물의 색상을 쉽게 조절할 수 있다. 염색된 원단의 반사율 스펙트럼도 측정하였다. 반사율 곡선은 530~588nm의 넓은 피크인 R1, 540~590nm의 R2, 568nm의 R3, 550nm의 R4, 510nm의 R5, 500~565nm의 R6을 중심으로 형성되었다.

[0165] 소진 비율

[0166] 자외선 가시 스펙트럼 데이터에서 염료 R1-R6에 대한 염료 소진율을 계산했으며, 그 결과는 도 12와 같다. 본 실험에서는 염색 전과 후의 염료 분산액을 사용하였다. 염료 용액 200mL를 물 2mL에 녹여 모든 염료에 대해 균일하게 혼합하여 자외선 가시광선 스펙트럼을 얻었다. 자외선 가시 스펙트럼을 보면 염료 R1은 약 50.2%, R2는 45%, R3는 72.9%, R4는 50.9%, R5는 9.7%, R6는 62.7%의 염료 소진율을 보였다. 카르바잘 융합 염료 분자 R5는 이 연구에서 연구된 다른 염료 분자와 비교할 때 섬유와 매우 약한 상호작용을 보였다.

[0167] 종이와 식물에 잉크젯 인쇄

[0168] 합성된 분자 R1-R6을 디지털 인쇄 재료로 사용하여 A4 용지와 식물 표면에 인쇄하였다. 이를 위해 캐논 프린터 모델 MG2590과 캐논 컬러 카트리지 CL-946을 사용하였다.

[0169] 상기 카트리지는 현지 시장에서 구입했으며 물과 에탄올로 세척하여 카트리지에 있는 잉크를 완전히 제거하였다. 에탄올 10mL, 글리세롤 0.25mL, 물 3mL에 염료 R1 약 0.5g을 섞어 균일한 용액으로 만든 후 나머지 염료 R2-R6 용액도 유사하게 제조하였다. 준비된 염료는 디지털 인쇄 잉크로 사용하기에 매우 적합하며 잉크를 카트리지에 주입하고 잉크젯 인쇄에서 수행되는 프로세스의 개략적인 표현은 도 13과 같다. 종이는 물론 원단에도 이미지가 인쇄되었으며 이는 도 14A 및 14B와 같다. 종이에 인쇄된 이미지의 색 강도는 식물에 인쇄된 이미지에 비해 매우 선명하고 눈에 잘 띈다.

[0170] 따라서 이 소재의 개발은 종이와 식물과 같은 기관에 인쇄하는 데 매우 편리하고 유리할 수 있다. 염색된 식물

과 인쇄된 이미지를 비교한 결과, 전자 주개 유닛에 페닐(R3, R4)과 카바졸(R5)이 치환된 염료는 염색된 직물에 서 많이 결합하지 않았다. 인쇄된 이미지에서는 카르바졸(R5)로 치환된 시안 염료만 다른 염료와 비교했을 때 결과가 좋지 않았다.

[0171] 프론티어 분자 궤도 분석

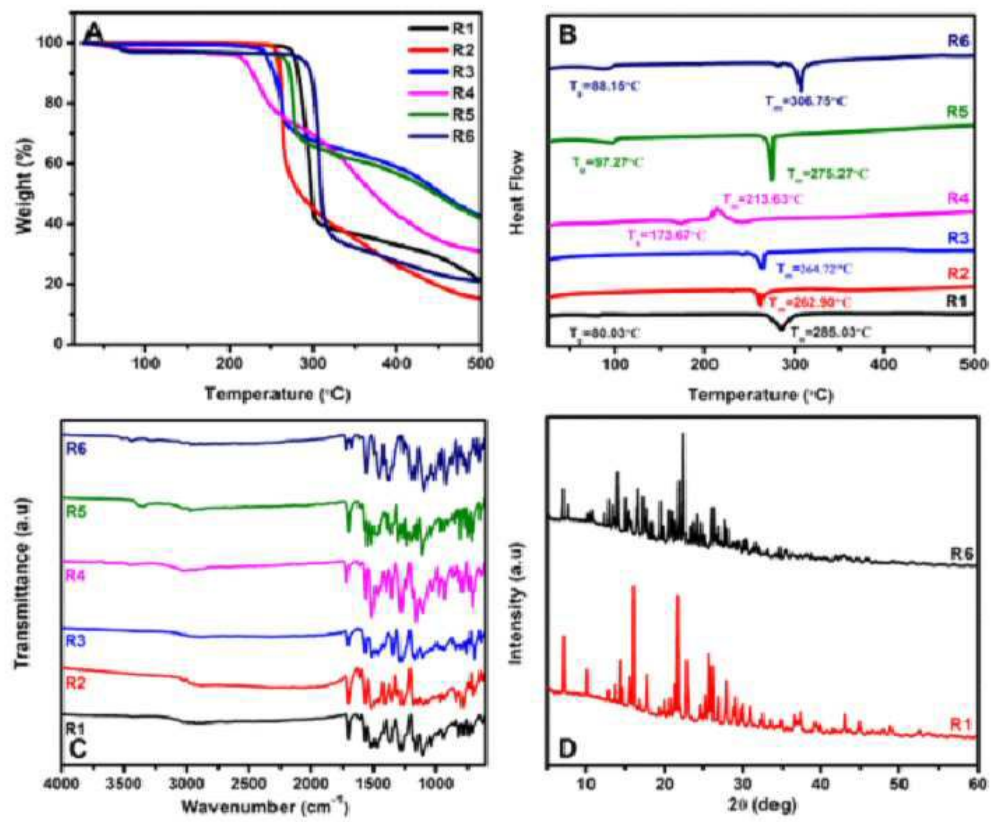
[0172] DFT 계산을 사용하여 분자 R1-R6의 색상($\lambda_{\max}$)과 치환 효과를 결정하였다. 가우시안 09 프로그램을 사용하여 B3LYP (321G) 기본 세트와 함께 분자 R1-R6의 HOMO 및 LUMO 에너지 갭을 측정하였다. 상기 계산 결과는 에너지 갭과 전자 분포에 대한 정보를 확인할 수 있다(도 15). 상기 계산을 통해, 염료 색상과 치환 효과 사이의 상관 관계를 확립할 수 있다. HOMO는 주로 아민으로 치환된 페닐 고리(전자 주개 단위)에서 발견되는 반면, LUMO는 카르복시기로 치환된 인돌륨 고리(전자 받개 단위)에 분명히 존재하였다. 분자 R1-R6의 에너지 갭은 2.4 ~ 2.7 eV 범위이다. 전자 주개와 전자 받개 유닛의 명확한 전자 분포는 이들 사이의 강한 전자 이동을 나타낸다. R1 = 2.515eV($\lambda_{\max}$ = 559nm), R2 = 2.481eV($\lambda_{\max}$ = 562nm), R3 = 2.626eV($\lambda_{\max}$ = 547nm), R4 = 2.554V($\lambda_{\max}$ = 550nm), R5 = 2.753eV($\lambda_{\max}$ = 513nm), R6 = 2.553eV($\lambda_{\max}$ = 553)이다. 에너지 갭은 N-에틸로 치환된 분자 R2의 경우 더 낮았고 카르바졸로 치환된 염료 R5의 경우 더 높았다. 따라서 염료 분자 R2는 염료 R5에 비해 더 큰 배색 변이를 나타냈다. DFT 계산과 자외선 가시 스펙트럼에서 얻은 에너지 갭과 $\lambda_{\max}$ 은 E가 증가하면 $\lambda_{\max}$ 가 감소하고 그 반대의 경우도 마찬가지이다.

[0173] 결론적으로, 쉽게 구할 수 있는 출발 물질을 사용하여 전자 주개 단위의 치환체가 다른 6가지 시아닌 염료를 쉽게 합성할 수 있었다. 준비된 염료 분자를 분광학적으로 특성화하였다. 상기 분자들은 거의 모든 용매에 잘 녹았다. 상기 염료는 R1에서 $\lambda_{\max}$: 559nm, R2: 562nm, R3: 547nm, R4: 550nm, R5: 513nm, R6: 553nm이다. 모다크릴 직물은 작업자용 경고 천과 같이 다양한 용도로 사용되기 때문에 적절한 염색을 위해 염료 분산액을 준비하였다. 상기 염료 분자는 용액과 분산제에서 비슷한 색상을 나타내며, 사용된 분산제에 따라 색상의 편차가 관찰되지 않았다. 염색된 직물은 R1(9.89), R2(9.55), R6(9.11) 분자의 경우 우수한 색상 강도 K/S를 보였고, R3(1.24), R4(2.57), R5(2.75)의 경우 매우 약한 색상 강도를 나타냈다. 이러한 염료는 잉크젯 인쇄를 사용하여 종이 및 직물과 같은 기질에 인쇄하는 데에도 사용될 수 있다. 준비된 잉크로부터 얻은 이미지는 염료 R5를 제외한 모든 염료에 대해 더 나은 착색을 보여주었다. 따라서 직물 염색에 비해 이러한 분자는 다양한 기질에 인쇄하는 데 독점적으로 사용할 수 있다. 이 6가지 염료 분자에 대한 이론적 계산을 수행한 결과, ΔE 가 증가하면 $\lambda_{\max}$ 이 감소하는 것을 관찰할 수 있었으며, 따라서 이론적 설계와 합성을 통해 다양한 색상을 가진 맞춤형 분자를 얻을 수 있었다.

[0174] 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

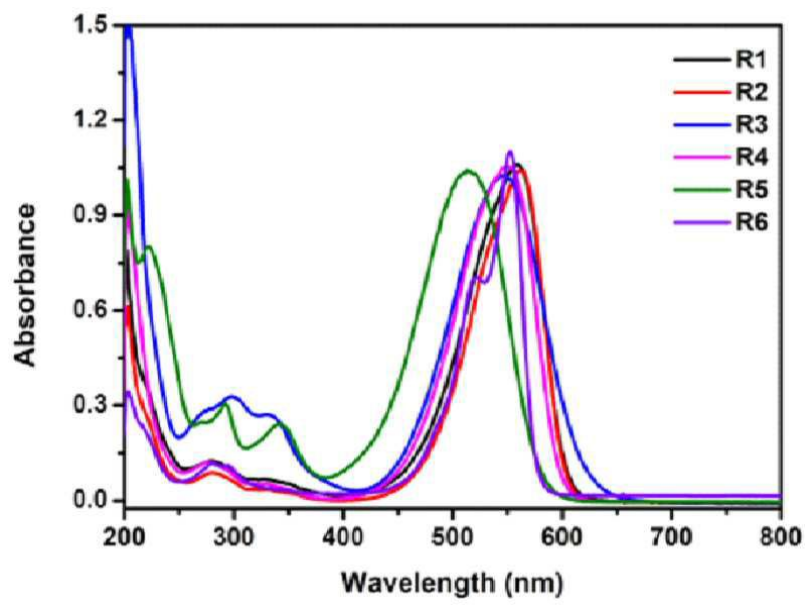
도면1



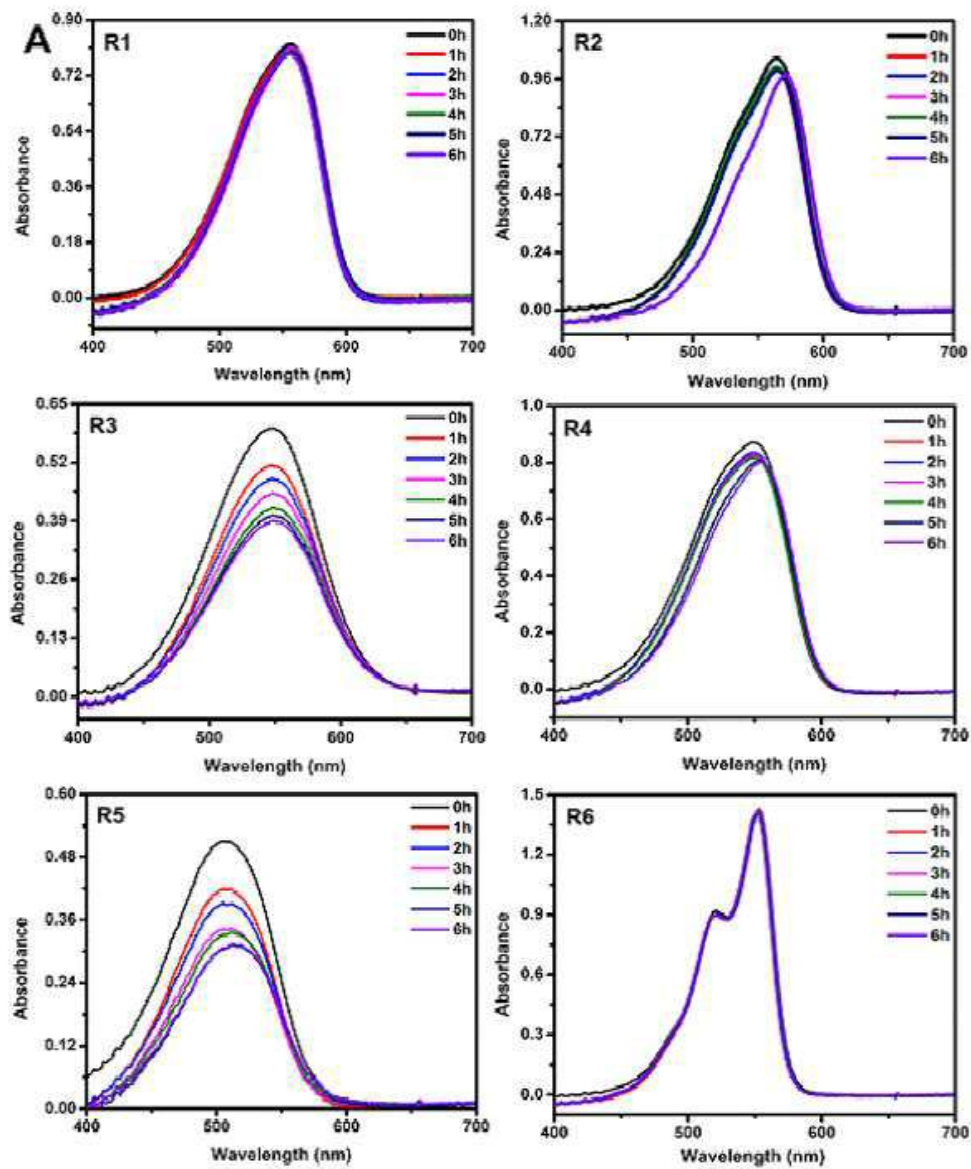
도면2



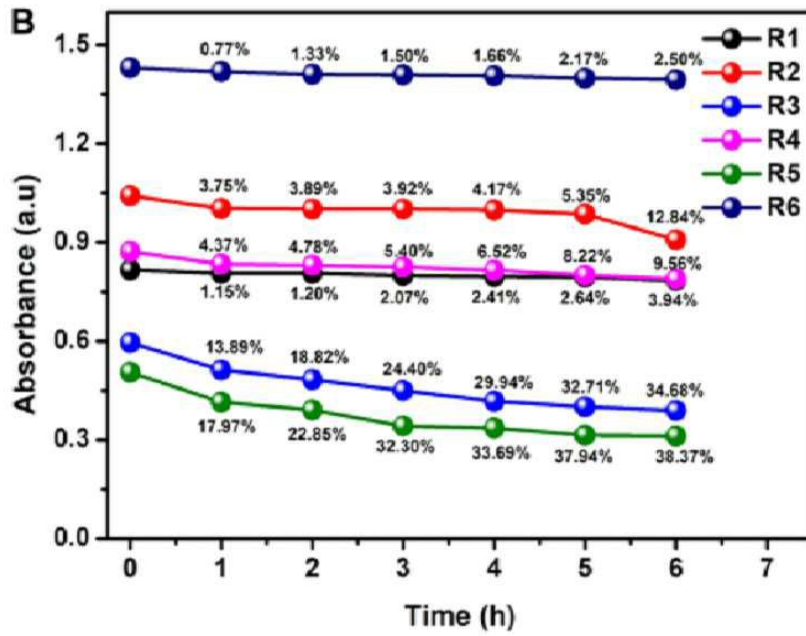
도면3



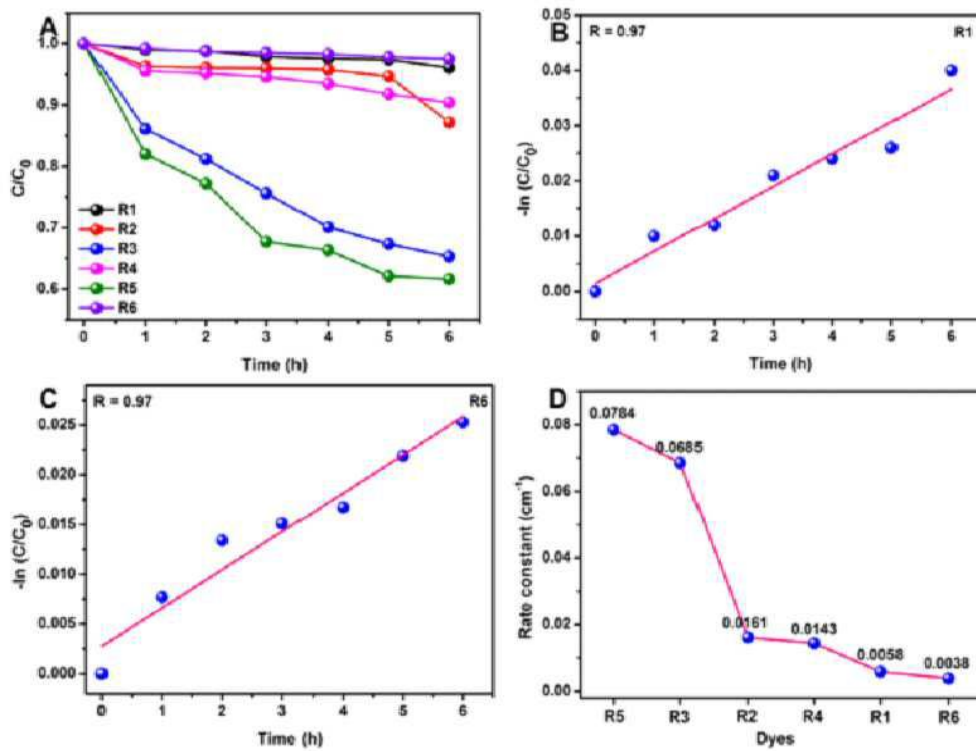
도면4



도면5



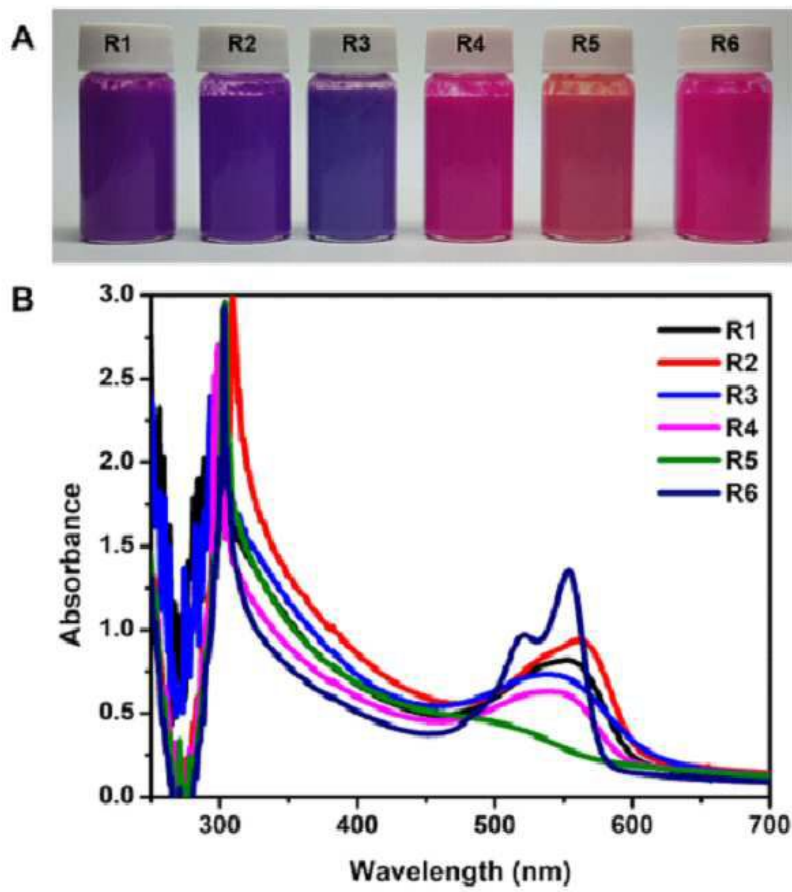
도면6



도면7



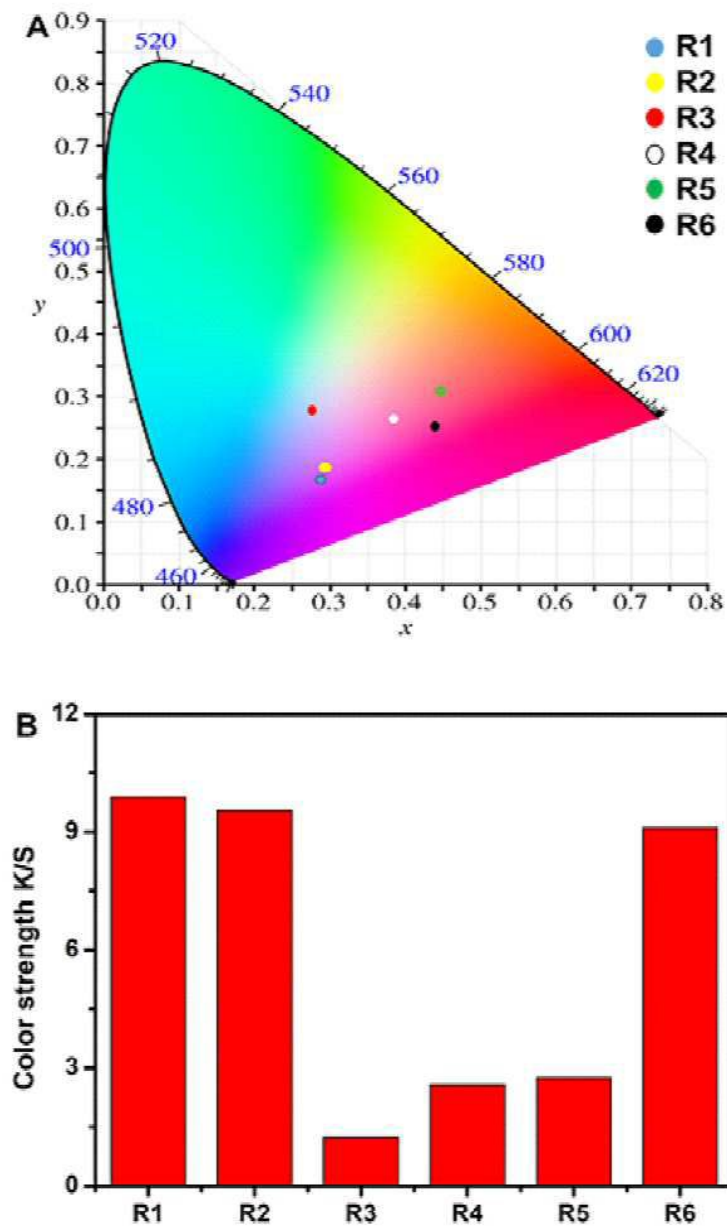
도면8



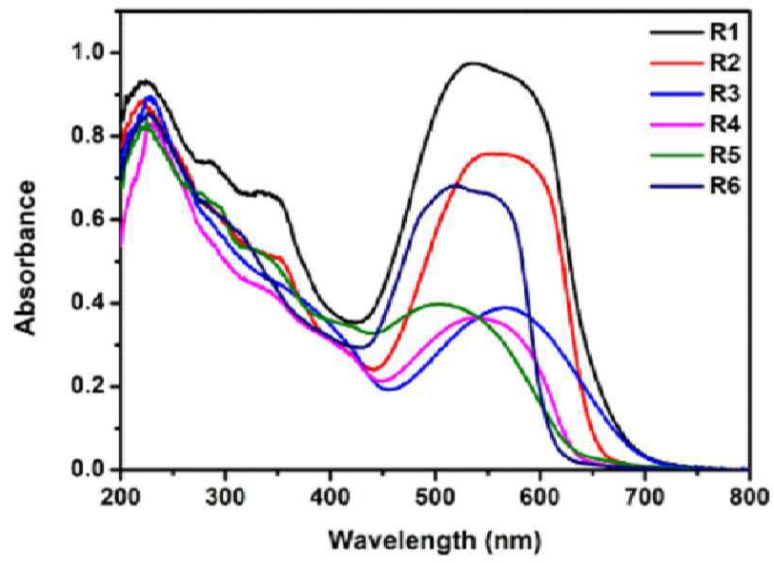
도면9



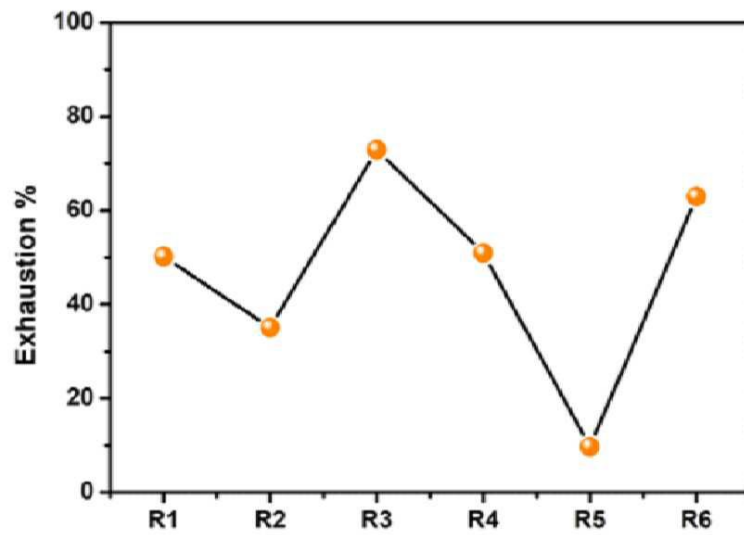
도면10



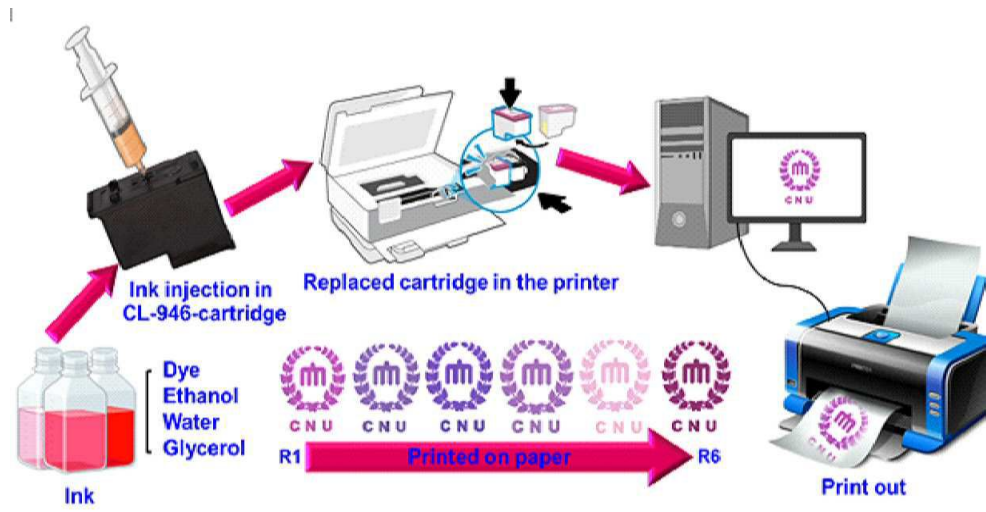
도면11



도면12



도면13



도면14

