



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0157040
(43) 공개일자 2023년11월16일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C09B 67/22</i> (2006.01) <i>C09B 62/04</i> (2006.01)
 <i>C09B 67/46</i> (2006.01) <i>D06P 1/16</i> (2006.01)
 <i>D06P 1/94</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C09B 67/004</i> (2013.01)
 <i>C09B 62/04</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2022-0056525
 (22) 출원일자 2022년05월09일
 심사청구일자 2022년05월09일</p> | <p>(71) 출원인
 충남대학교산학협력단
 대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)</p> <p>(72) 발명자
 손영아
 대전광역시 유성구 지족로 343 반석마을아파트2단지 211동2201호</p> <p>라주 펜탈라
 대전광역시 유성구 대학로 99 충남대학교 바이오응용화학연구소</p> <p>(74) 대리인
 원대규</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 10 항

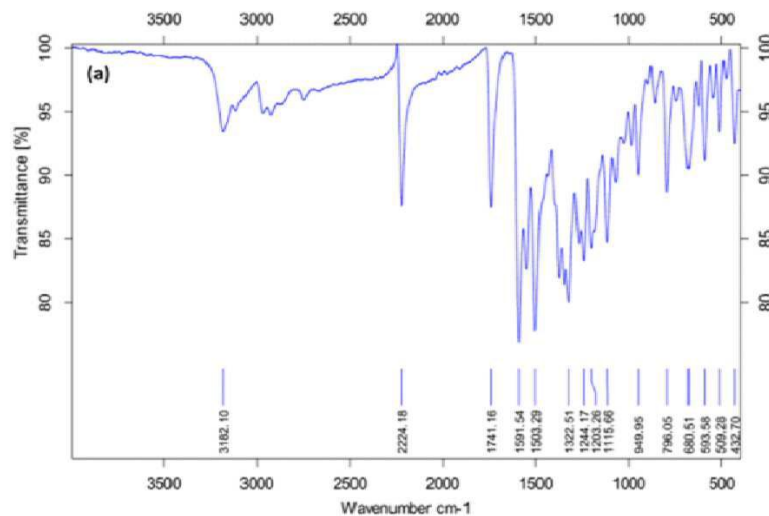
(54) 발명의 명칭 반응성 분산 염료 조성물 및 이를 이용한 초임계 유체 염색 방법

(57) 요약

본 발명은 반응성 분산 염료 조성물 및 이를 이용한 초임계 유체 염색 방법에 관한 것으로, 아미노(N-H) 작용기, 하이드록시(-OH) 작용기 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 작용기를 포함하는 섬유 또는 직물 재료를 초임계 유체를 이용하여 염색할 수 있는 반응성 분산 염료 조성물로, 상기 섬유 또는 직물 재료는 염색 공정 후, 우수한 색상 강도, 염료 고정 효율 및 색상 견뢰도 특성을 나타낼 수 있다.

또한, 상기 분산 염료 조성물 및 초임계 유체를 이용한 염색 방법을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09B 67/0084 (2013.01)

D06P 1/16 (2013.01)

D06P 1/94 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415174080
과제번호	10078334
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품산업전문기술개발사업(R&D)
연구과제명	초임계 유체 염색용 염료 및 최적 공정기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	삼원산업(주)
연구기간	2021.04.01 ~ 2022.03.31

명세서

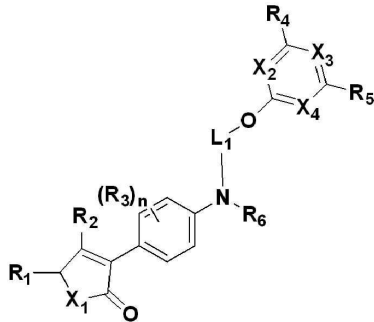
청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는

반응성 분산 염료 조성물:

[화학식 1]



여기서,

n 은 0 내지 4의 정수이며,

X_1 은 $N(R_6)$, $C(R_7)(R_8)$, 0 또는 S이며,

X_2 내지 X_4 는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 $C(R_9)$ 또는 N이며,

L_1 은 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 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

R_1 내지 R_9 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 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 선택되며,

상기 L_1 및 R_1 내지 R_9 가 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.

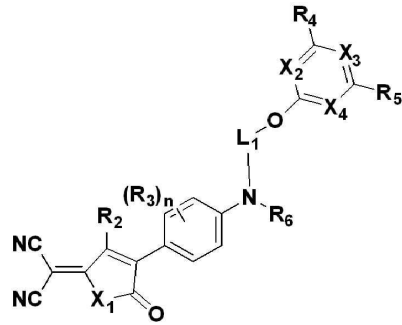
청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인

반응성 분산 염료 조성물:

[화학식 2]



여기서,

n , X_1 내지 X_4 및 R_2 내지 R_6 은 제1항에서 정의한 바와 같다.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 X_1 은 $N(R_6)$ 인

반응성 분산 염료 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 X_2 내지 X_4 중 하나 이상은 N인

반응성 분산 염료 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 R_2 는 시아노기(-CN)인

반응성 분산 염료 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 L_1 은 단일결합 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기인

반응성 분산 염료 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 반응성 분산 염료 조성물은 초임계 유체를 이용하여 섬유 또는 직물 재료를 염색하는

반응성 분산 염료 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 섬유 또는 직물 재료는 아미노(N-H) 작용기, 하이드록시(-OH) 작용기 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 작용기를 포함하는 것인

반응성 분산 염료 조성물.

청구항 9

제1항에 따른 반응성 분산 염료 조성물; 및

초임계 유체를 이용하여,

아미노(N-H) 작용기, 하이드록시(-OH) 작용기 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 작용기를 포함하는 섬유 또는 직물 재료를 염색하는

반응성 분산 염료 조성물을 이용한 염색 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 초임계 유체는 이산화탄소(CO₂)인

반응성 분산 염료 조성물을 이용한 염색 방법.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 반응성 분산 염료 조성물 및 이를 이용한 초임계 유체 염색 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근에 염색의 실시에 있어서, 염색물의 품질 및 염색공정의 경제성과 관련한 요건들을 증가시키고 있다. 특히, 적응성과 관련하여 향상된 특성을 갖는 신규하고 용이하게 수득 가능한 염료 조성물이 지속적으로 요구되고 있다.

[0003] 오늘날 염색은 직접성(substantivity)이 충분하고 동시에 고착되지 않은 염료의 세척 용이성이 우수한 반응성 염료를 요구한다. 또한, 이들 반응성 염료는 우수한 색상 수율 및 높은 반응성을 나타내야 하며, 특히 고착도가 높은 염색물을 수득하는 것을 목적으로 한다.

[0004] 다수의 경우에, 반응성 염료의 빌드업(build-up) 거동은 이러한 요구조건을, 특히 깊은 색조를 염색하는데 있어서 충분하지 않기 때문에 염색업자들은 적합한 반응성 염료를 배합하여 사용하는 것이 필요하다.

[0005] 종래 반응성 염료 조성물에 관한 선행문헌 1은 비닐설폰에스터기를 가지는 반응성 흑색 염료에 색도 조절용 염료 화합물을 적절한 비율로 혼합한 반응성 흑색 조성물에 관해 기재되어 있고, 이는 그 제조방법이 비교적 단순하고 낮은 비용으로 만들 수 있다는 장점이 있으나, 색 농도가 약하고 고농도에서 염색 후 잔욕이 진하다는 단점이 있었다.

[0006] 또한, 선행문헌 2는 종래 흑색 염료 조성물에 사용되는 화합물, 모노클로로 트리아진 또는 비닐 설폰기를 함유하는 화합물 및 다이아조기를 함유하는 화합물로 구성된 염료 조성물에 관해 기재되어 있으며, 상기과 같은 조합의 염료는 색 농도가 강하고 고농도에서 잔욕이 적은 장점이 있어 가장 많이 사용되지만, 염색이 끝나고 행균 과정 및 소핑(계면활성제를 사용하여 100 °C 근처에서 미고착 염료를 제거하는 과정) 과정에서 미 고착 염료의 제거에 시간과 용수가 많이 드는 단점이 있었다.

[0007] 특히 최근에 지구 온난화에 의한 물 부족 현상으로 염색 과정에서 용수 절감에 국제적인 화두가 되고 있다.

[0008] 1kg의 합성 또는 천연 섬유를 염색하는 전통적인 염색 방법에서는 약 100 내지 145 리터의 물이 필요하며, 또한, 염색 과정 상에서 염료를 용해시키기 위한 다양한 화학 첨가제의 과다한 사용이 필요하다. 종래 염색 방법은 수생 생물에 심각한 발암 영향을 미치고 환경에도 유해한 다량의 폐수를 생성한다.

[0009] 이러한 종래 염색 방법의 문제를 해결하기 위해, 초임계 염색 공정을 시범 적용하고 있으나, 색 농도가 강하고, 염료 고정 효율 및 색상 견뢰도 특성이 우수한 염료 조성물에 대한 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) KR 10-0522164 B1

(특허문헌 0002) KR 10-0499448 B1

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 반응성 분산 염료 조성물 및 이를 이용한 초임계 유체 염색 방법을 제공하는 것이다.

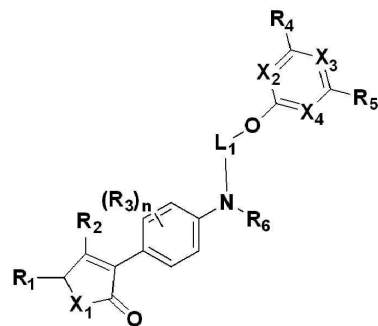
[0012] 본 발명의 다른 목적은 섬유 또는 직물 재료를 초임계 유체를 이용하여 염색할 수 있는 반응성 분산 염료 조성물로, 상기 섬유 또는 직물 재료는 염색 공정 후, 우수한 색상 강도, 염료 고정 효율 및 색상 견뢰도 특성을 나타낼 수 있는 반응성 분산 염료 조성물을 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명의 다른 목적은 상기 분산 염료 조성물 및 초임계 유체를 활용한 염색 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 반응성 분산 염료 조성물에 관한 것이다:

[0015] [화학식 1]



[0016]

여기서,

[0018] n은 0 내지 4의 정수이며,

[0019] X1은 N(R6), C(R7)(R8), O 또는 S이며,

[0020] X2 내지 X4는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 C(R9) 또는 N이며,

[0021] L1은 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 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

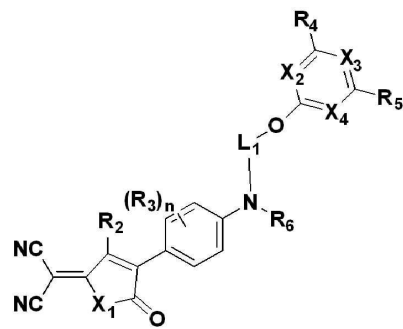
[0022] R1 내지 R9는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로젠기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의

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 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 선택되며,

[0023] 상기 L_1 및 R_1 내지 R_9 가 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.

[0024] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0025] [화학식 2]



[0026]

[0027] 여기서,

[0028] n , X_1 내지 X_4 및 R_2 내지 R_6 은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[0029] 상기 X_1 은 $N(R_6)$ 일 수 있다.

[0030] 상기 X_2 내지 X_4 중 하나 이상은 N일 수 있다.

[0031] 상기 R_2 는 시아노기(-CN)일 수 있다.

[0032] 상기 L_1 은 단일결합 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기일 수 있다.

[0033] 상기 반응성 분산 염료 조성물은 초임계 유체를 이용하여 섬유 또는 식물 재료를 염색할 수 있다.

[0034] 상기 섬유 또는 식물 재료는 아미노(N-H) 작용기, 하이드록시(-OH) 작용기 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 작용기를 포함할 수 있다.

[0035] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 반응성 분산 염료 조성물을 이용한 염색 방법은 상기 반응성 분산 염료 조성물; 및 초임계 유체를 이용하며, 아미노(N-H) 작용기, 하이드록시(-OH) 작용기 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 작용기를 포함하는 섬유 또는 식물 재료를 염색할 수 있다.

[0036] 상기 초임계 유체는 이산화탄소(CO_2)일 수 있다.

[0037] 본 발명에서 “수소”는 수소, 경수소, 중수소 또는 삼중수소이다.

[0038] 본 발명에서 “할로젠기”는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드이다.

- [0039] 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.
- [0040] 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.
- [0041] 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.
- [0042] 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.
- [0043] 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 피리디닐, 피라지닐, 피리미디닐, 피리다지닐, 트리아지닐과 같은 6-원 모노사이클릭 고리, 페녹사티에닐(phenoxathieryl), 인돌리지닐(indoliziny), 인돌릴(indolyl), 퓨리닐(puriny), 퀴놀릴(quinolyl), 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.
- [0044] 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.
- [0045] 본 발명에서 “헤테로아릴알킬기”는 헤테로고리기로 치환된 아릴-알킬 그룹을 의미한다.
- [0046] 본 발명에서 “축합고리”는 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리, 축합 헤테로방향족 고리 또는 이들의 조합된 형태를 의미한다.
- [0047] 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.
- [0048] 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. 또한, 상기 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 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.

발명의 효과

- [0049] 본 발명은 섬유 또는 식물 재료를 초임계 유체를 이용하여 염색할 수 있는 반응성 분산 염료 조성물로, 상기 섬유 또는 식물 재료는 염색 공정 후, 우수한 색상 강도, 염료 고정 효율 및 색상 견뢰도 특성을 나타낼 수 있다.
- [0050] 또한, 상기 분산 염료 조성물 및 초임계 유체를 활용한 염색 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0051] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 염료 조성물의 FT-IR 분석 결과이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 염료 조성물의 NMR 분석 결과이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 염료 조성물의 NMR 분석 결과이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 염료 조성물의 자외선 가시 스펙트럼 및 염색된 나일론 및 면 직물의 반사 스펙트럼 결과이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 염료 조성물의 TGA 분석 결과이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 염료 조성물을 이용하여 염색된 나일론 및 면 직물에 대한 사진이다.
- 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 염색된 나일론 및 면직물의 광발광 스펙트럼 측정 결과이다.

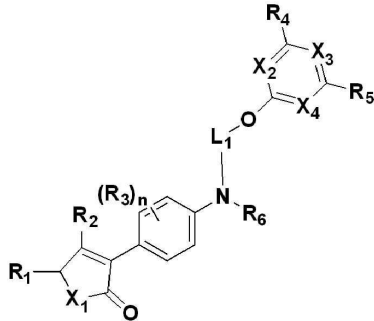
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0052] 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.
- [0053] 기존의 수성 염색 공정은 천연 및 합성 섬유의 염색을 위해 많은 양의 물을 필요로 한다. 염색 공정이 완료된 후, 염료 조성물, 염색 보조제 및 일부 화학 첨가제 등이 포함된 염색 폐수를 생성한다. 상기 염색 폐수가 배출되는 경우, 생물체에 악영향을 미칠 수 있고, 세계적으로 심각한 오염 문제를 야기할 수 있다.
- [0054] 최근에는 이러한 문제를 해결하기 위해, 폐수로부터 염료 조성물을 추출할 수 있는 한외 여과 공정 또는 수확법이 활용되고 있다. 다만, 상기 후처리 방법은 비용이 많이 발생하는 것으로, 이는 섬유 업체에 추가적인 경제적 부담이 된다.
- [0055] 이에 섬유업계에서는 환경 문제를 해결하기 위해 친환경 염색 방법을 개발하고자 한다.
- [0056] 상기 친환경 염색 방법으로는, 전기화학 염색, 발포 염색, 마이크로파 염색, 초음파 염색, 플라즈마 처리, 공기 염색 기술, 역미셀 염색 및 초임계 유체 염색 등과 같은 새로운 염색 기술이 개발되었다.
- [0057] 상기 초임계 유체 염색 기술은 경제적 측면 및 생태학적 측면에서 대중적으로 활용이 가능하다. 일반적으로 소수성 염료(분산 염료) 조성물은 폴리프로필렌, 폴리에스터 등과 같은 소수성 섬유에 사용된다.
- [0058] 나일론, 면, 양모 등과 같은 친수성 섬유에는 수용성 염료를 필요로 한다.
- [0059] 상기 초임계 유체 염색 방법을 적용하여, 일부 폴리에스터 직물의 염색은 분산 염료를 사용하여, 상업으로 이용 가능한 수준에 도달하였다. 나일론 및 면 섬유는 섬유 산업에서 널리 사용되는 소재이다. 상기 나일론 섬유는 면과 혼방하여 군복용 직물을 생산하는 데 사용될 수 있다.
- [0060] 다만, 나일론 및 면의 염색은 비극성 초임계 유체 매질에서 상기 분산 염료의 팽윤 및 불용성 부족으로 인해 염색이 불가하여, 초임계 CO₂ 매질에서 반응성 염료를 이용한 염색 공정이 불가하다.
- [0061] 이에, 본 발명은 소수성 초임계 유체인 CO₂에서 나일론 및 면 직물을 모두 염색할 수 있는 단일 염료 조성물에 관한 것이다.
- [0062] 종래 나일론 및 면 직물을 분산 염료로 염색하고자 하였으나, 색상 강도 및 견뢰도 특성이 매우 약한 문제가 있다. 상기 분산 염료는 충분한 용해도를 갖지만 물리적 결합(Van der Waals force가 약함)만이 색상 강도 및 내구성 특성에 영향을 미친다.
- [0063] 이에, 나일론 및 면 직물의 착색을 개선하기 위해 가장 필요시 되는 것은 반응성 분산 염료 조성물을 개발하는 것이다.
- [0064] 상기 반응성 분산 염료는 소수성 및 친수성 작용기의 조합을 가지고 있다. 상기 소수성기는 소수성 초임계 CO₂ 매질에서 염료 조성물의 용해도를 높이며, 상기 친수성 작용기는 나일론(-NH)의 반응성 부위 및 면(-OH) 직물의 반응성 부위와 강한 화학적 결합(공유 결합)을 통해, 직물과 강한 결합 효과를 나타낼 수 있다.

[0065] 본 발명은 반응성 분산 염료 조성물을 제공하는 것으로, 염료-염료 및 염료-섬유 간의 상호 작용을 증가시켜 우수한 견뢰도를 나타낼 수 있다. 본 발명의 반응성 분산 염료 조성물은 환경 친화적인 초임계 CO₂ 매질에서 나일론 직물 및 면 직물의 염색 공정에 이용될 수 있고, 색상 특성 및 색상 견뢰도 특성이 우수하다.

[0066] 구체적으로, 반응성 분산 염료 조성물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다:

[0067] [화학식 1]



[0068]

[0069] 여기서,

[0070] n은 0 내지 4의 정수이며,

[0071] X₁은 N(R₆), C(R₇)(R₈), O 또는 S이며,

[0072] X₂ 내지 X₄는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 C(R₉) 또는 N이며,

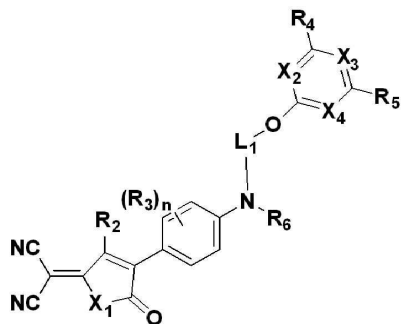
[0073] L₁은 단일결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0074] R₁ 내지 R₉는 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 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,

[0075] 상기 L₁ 및 R₁ 내지 R₉가 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 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.

[0076] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0077] [화학식 2]



[0078]

[0079] 여기서,

[0080] n , X_1 내지 X_4 및 R_2 내지 R_6 은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.[0081] 상기 X_1 은 $N(R_6)$ 이며, 상기 X_2 내지 X_4 중 하나 이상은 N일 수 있다. 구체적으로, X_2 내지 X_4 는 N이며, R_4 및 R_5 는 할로젠기이며, 바람직하게는 -Cl이지만 상기 예시에 국한되지 않는다.[0082] 상기 R_2 는 시아노기(-CN)일 수 있다. 상기 L_1 은 단일결합 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기이며, 바람직하게는 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기이며, 보다 바람직하게는 에틸렌기일 수 있다.

[0083] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 반응성 분산 염료 조성물을 이용한 염색 방법은 상기 반응성 분산 염료 조성물; 및 초임계 유체를 이용하며, 아미노(N-H) 작용기, 하이드록시(-OH) 작용기 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 작용기를 포함하는 섬유 또는 직물 재료를 염색할 수 있다.

[0084] 상기 섬유 또는 직물 재료는 보다 구체적으로 나일론 또는 면이지만, 상기 예시에 국한되지 않고, 아미노 작용기, 하이드록시 작용기 등과 같이 본 발명의 친수성기와 결합할 수 있는 작용기를 포함하는 섬유 또는 직물은 제한 없이 모두 사용 가능하다.

[0085] 상기 초임계 유체는 이산화탄소(CO_2)일 수 있다.[0087] **합성 및 실험 방법**[0088] **실험 재료**[0089] 디에틸 옥살레이트(Diethyl oxalate), 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진(2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine) 및 2-(N-에틸-m-톨루이드노)에탄올2-(N-Ethyl-m-toluidino)ethanol은 TCI Chemicals에서 구입하였다. 말로노나이트릴(Malononitrile), 21% 나트륨 에톡사이드 용액(Sodium ethoxide solution), 메탄설폰닐 클로라이드(methanesulfonyl chloride) 및 N,N-디이소프로필에틸아민(N,N-Diisopropylethylamine)은 Sigma Aldrich에서 구입하였다. HPLC 등급 용매인 에탄올(EtOH), N,N-디메틸폼아마이드(N,N-Dimethylformamide, DMF) 및 디클로로메탄(Dichloromethane, DCM)은 Samchun Pure Chemical Co.에서 구입하였다. 중량이 $246.5g/m^2$ 및 웨일 밀도(density wale)가 36/inch x 코스(Course) 52/인치인 100% 나일론 더블 피케 직물 및 58/inch, 22G, 웨일 밀도가 30/inch x 코스(Course) 36/inch인 정제된 100% 면 더블피케 원단은 (주)아크로마코리아에서 구입하였다. 염색 실험에는 순수 CO_2 가스(99.6 vol%)를 사용하였다.[0090] **실험 기구**[0091] Electrothermal-IA9100/OA는 고형물의 용점을 결정하는데 사용하였으며, 보정하지 않았다. ALPHA-P 분광계는 KBr 디스크에 적외선(IR) 스펙트럼($4000-400cm^{-1}$)을 기록하는 데 사용하였다. NMR 스펙트럼은 실온의 $CDCl_3$ 및 DMSO- d_6 용매에서 AVANCE III 분광계를 이용하여 기록하였다. AB Sciex 4000 QTRAP는 스캔 범위 200 내지 2000 amu에서 전자분무 이온화 질량 스펙트럼(ESI-MS)을 기록하는 데 사용하였다. Bruker microOTOF-Q 분광계는 고분해능 질량 분석을 기록하는 데 사용하였다. Agilent 8453 분광 광도계는 경로 길이가 1.0cm인 석영 유리에 UV-가시광선 스펙트럼을 기록하는 데 사용하였다. 염색된 나일론과 면직물의 반사 스펙트럼은 Shimadzu UV-26000 분

광광도계를 이용하였다.

[0092] **염료 조성물의 준비**

[0093] 설계된 표적 반응성 분산 염료 조성물을 합성하기 위해서는 4단계의 반응이 진행된다. 첫 번째 단계에서, 2.0mmol의 말로노나이트릴(malononitrile) 및 20% 나트륨 에톡사이드 용액과 같은 1.0mmol의 염기를 에탄올 용매 내에서 반응시켜 말로노나이트릴(malononitrile) 이량체 생성물을 형성하였다. 말로노나이트릴(malononitrile)의 메틸렌기는 두 개의 강력한 전자 끌기 시아노기가 있기 때문에 메틸렌 양성자는 본질적으로 산성으로 작용한다. 또한, 말로노나이트릴(malononitrile)의 pKa 값(약 11.0)을 통해, 메틸렌 양성자의 산성 특성을 확인할 수 있다.

[0094] 따라서 1.0mmol의 나트륨 에톡사이드가 하나의 말로노나이트릴의 메틸렌기에서 양성자를 추출하여 탄소 음이온을 형성하고, 추가로 다른 말로노나이트릴과 반응하여 이량체 생성물(2)을 연황색 고체로 생성할 수 있다. 상기 반응물을 여과에 의해 수집하고 공기 중에서 건조하였다.

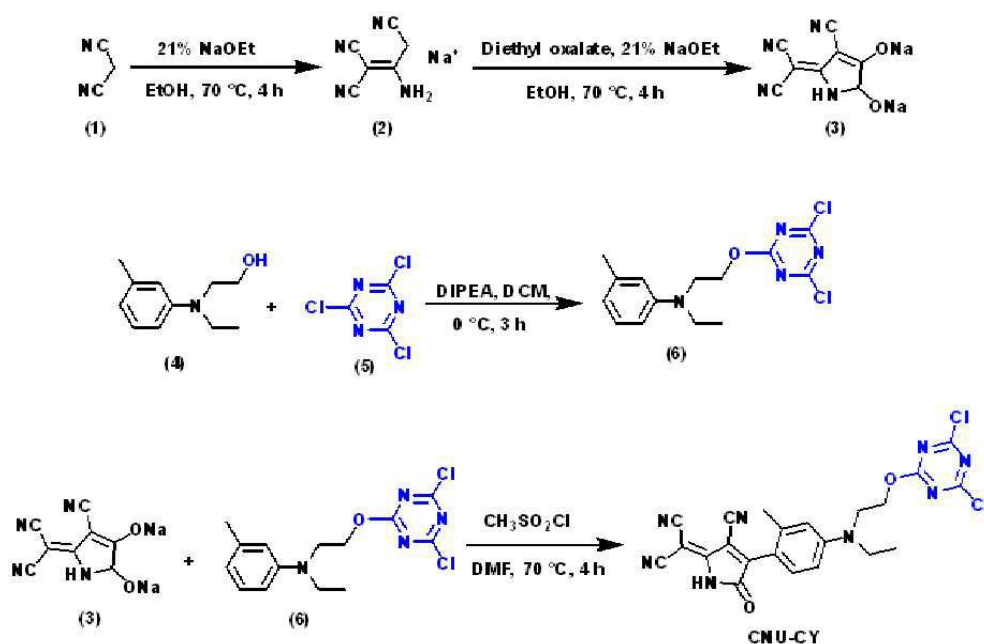
[0095] 두 번째 단계에서는 상기 건조한 이량체 생성물(2)과 디에틸 옥살레이트(diethyl oxalate) 사이의 고리화 반응을 수행하여 트리시아노피롤 헤테로 고리 생성물(tricyanopyrrole hetero cyclic product, 3)을 진한 노란색 고체로 양호한 수율로 얻었다. 상기 고체는 여과에 의해 수집되고 공기 중에서 건조하였다.

[0096] 세 번째 단계에서는 커플러 제품(the coupler product, 6)을 준비하였다. 상기 생성물(6)을 제조하기 위해, 2-(에틸(m-톨릴)아미노)에탄-1-올을 염기로서 디이소프로필에틸아민의 존재 하에 트리아진과 반응시켰다.

[0097] 마지막으로 네 번째 단계에서는 DMF 용매에서 메탄설폰일 클로라이드의 존재 하에 트리시아노피롤 헤테로고리 화합물(3)과 커플러 생성물(6)을 커플링 반응시켜 CNU-CY를 제조하였다.

[0098] 반응 혼합물에 냉수를 첨가하여 암청색 고체 생성물을 얻었다. 고체를 여과하고 물로 여러 번 세척하고 공기 중에서 건조시켰다. CNU-CY 전체 합성 반응은 하기 반응식 1과 같다:

[0099] [반응식 1]



[0100]

[0101] 2-아미노프로프-1-엔-1,1,3-트리카르보니트릴 나트륨 염(2-Aminoprop-1-ene-1,1,3-tricarbonitrile sodium salt, 2)

[0102] 21% 나트륨 에톡사이드 용액(12.2g, 37.867mmol)을 화합물(1)(5g, 75.734mmol)이 용해된 50mL 에탄올에 30분 동안 0℃에서 천천히 첨가하였다. 첨가 후, 반응 혼합물의 온도를 4시간 동안 70℃까지 올렸다. 담황색 침전물의 형성을 관찰하였다. 그 다음, 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고 생성된 고체를 여과하고 건조하여 화합물 (2)(4.5g, 수율 45%)을 수득하였다. 상기 화합물 (2)는 정제하지 않고 그대로 2단계에 사용하였다.

[0103] 나트륨 4-시아노-5-(디시아노메틸렌)-2,5-디하이드로-1H-피롤-2,3-비스(올레이트)(Sodium 4-cyano-5-(dicyanomethylene)-2,5-dihydro-1H-pyrrole-2,3-bis(olate), 3)

- [0104] 21% 나트륨 에톡사이드 용액(8.44g, 26.196mmol)을 화합물(2)(4g, 25.801mmol) 및 디에틸 옥살레이트(3.79g, 25.948mmol)이 용해된 50mL 에탄올의 교반 용액에 30분 동안 0℃에서 천천히 첨가하였다. 첨가 후, 반응 혼합물의 온도를 4시간 동안 70℃까지 올렸다. 진한 황색 침전물의 형성을 관찰하였다. 그 다음, 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고 생성된 고체를 여과하고 건조하여 화합물(3)(3.9g, 수율 65%)을 수득하였다. 상기 화합물 (3)은 정제하지 않고 커플링 단계에 직접 사용하였다.
- [0105] N-(2-((4,6-디클로로-1,3,5-트리아진-2-일)옥시)에틸)-N-에틸-3-메틸아닐린(N-(2-((4,6-dichloro-1,3,5-triazin-2-yl)oxy)ethyl)-N-ethyl-3-methylaniline, 6)
- [0106] 2-(에틸(m-톨릴)아미노)에탄-1-올(4)(2g, 11.165mmol)이 용해된 DCM(50mL)의 교반 용액에 DIPEA(2.16g, 16.747mmol)를 0℃에서 첨가하였다. 10분 후, 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진(2.04g, 11.165mmol)이 용해된 DCM(50mL)를 첨가하고 실온에서 24시간 동안 교반하였다. 반응 용액에 물(50mL)을 첨가하고 DCM 층을 분리하였다. 수성층을 DCM(50mL)으로 처리하였다. 결합한 유기층을 황산나트륨으로 건조시키고, 여과하고, 농축시켰다. 생성된 회백색 고체를 헥산으로 세척하고 순수한 고체(6)로 얻었다.
- [0107] Yield: 2.5 g, (69%); mp: 210-212 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ 7.05 (t, J = 7.9 Hz, 1H), 6.50 - 6.45 (m, 3H), 4.55 (t, J = 6.4 Hz, 2H), 3.64 (t, J = 6.4 Hz, 2H), 3.37 (q, J = 6.9 Hz, 2H), 2.24 (s, 3H), 1.11 (t, J = 6.9 Hz, 3H). ESI (m/z): 327.0 [M+H]⁺.
- [0108] 2-(3-시아노-4-(4-((2-((4,6-디클로로-1,3,5-트리아진-2-일)옥시)에틸)(에틸)아미노)-2-메틸페닐)-5-옥소-1,5-디히드로-2H-피롤-2-일리덴)말로노나이트릴(2-(3-cyano-4-(4-((2-((4,6-dichloro-1,3,5-triazin-2-yl)oxy)ethyl)(ethyl)amino)-2-methylphenyl)-5-oxo-1,5-dihydro-2H-pyrrol-2-ylidene)malononitrile, CNU-CY)
- [0109] 나트륨 4-시아노-5-(디시아노메틸렌)-2,5-디히드로-1H-피롤-2,3-비스(올레이트)(3)(1g, 4.31mmol) 및 N-(2-((4,6-디클로로-1,3,5-트리아진-2-일)옥시)에틸)-N-에틸-3-메틸아닐린(6)(1.4g, 4.31mmol)을 10mL의 DMF에 녹였다. 상기 혼합물에 메탄설포닐 클로라이드(0.5g, 4.31mmol)를 0℃에서 10분 동안 첨가하였다. 첨가 후, 반응 용액이 녹황색으로 변한 후, 반응 혼합물의 온도를 80℃까지 올리고 5시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물은 암청색으로 변했다. 또한, 반응 온도를 실온으로 냉각하고 냉수 10mL를 첨가하였다. 진한 파란색 고체를 얻었다. 생성물을 여과하고 물(3 x 30mL)로 세척하여 순수한 화합물 CNU-CY를 청색 고체로 수득하였다.
- [0110] Yield: 2.55 g, (51%); mp: 261-263℃; ¹H NMR (DMSO-d₆, 600 MHz): δ 7.41 (d, J = 9.4 Hz, 1H), 6.80 - 6.75 (m, 2H), 3.82 - 3.75 (m, 4H), 3.54 (q, J = 6.9 Hz, 2H), 2.36 (s, 3H), 1.14 (t, J = 6.9 Hz, 3H); ¹³C NMR (DMSO-d₆, 150 MHz): δ 167.8, 151.1, 150.7, 141.2, 133.7, 114.8, 114.0, 112.4, 111.5, 109.4, 105.6, 50.7, 44.6, 41.3, 21.2, 12.1. ESI (m/z): 495.0 [M+H]⁺.
- [0111] 초임계 CO₂ 염색 절차
- [0112] 초임계 CO₂ 염색 실험은 일반적으로 초임계 유체 염색에 이용하는 동일한 초임계 유체 염색 장비를 사용하여 CNU-CY로 나일론 및 면 직물을 염색하였다.
- [0113] 먼저, 깨끗한 나일론 또는 면직물(약 10g, 50cm x 10cm)을 염색 오토클레이브에 넣었다. 상기 CNU-CY 염료 분말 0.5% owf 용량을 사용하고 염료 용기에 넣었다. 50mM의 Et3N 염기를 염색 실험에 사용하였고 염색 용기 바닥에 직접 위치시켰다. 이산화탄소는 열교환기와 냉각조를 통해 강제 펌프를 통해 펌핑하였다. 상기 CNU-CY 염료 분말은 염료 용기에 미리 용해되어 염색 용기에 들어갔다. 오토클레이브 온도를 120℃까지 가열하고, 압력을 25 MPa로 유지하였다. 이후, 1시간 동안 염색 공정을 진행하였다. 상기 염색 공정이 끝난 후 고압 이산화탄소를 염색 오토클레이브에서 분리기 유닛으로 방출하였다. 염색 오토클레이브가 주변 온도에 도달하면 염색된 직물을 용기에서 가져와 추가 분석에 사용하였다. 또한, 정제실에서 정제한 후 이산화탄소를 회수하여 재활용 용기에 보관하였다.
- [0114] 열중량 분석(TGA)
- [0115] 화합물 CNU-CY의 TGA는 공기 분위기에서 TGA-Q50 기기를 사용하였다. 25 내지 800 °C의 온도 범위에서 10 ± 0.1 mg의 CNU-CY를 이용하였으며, 가열 속도는 10 °C/min이다.
- [0116] 건뢰도 분석(Fastness test)

[0117] 나일론과 면직물을 초임계 CO₂ 매질로 염색한 후 염색된 직물에 대하여 견뢰도 시험을 수행하였다. 세탁, 크로킹, 내광 및 땀 견뢰도 실험에 대한 색상 견뢰도 시험은 이전에 알려진 방법을 이용하였다. KS K ISO 105 - C06:2014, KS K ISO 105-X12:2001 KS K ISO 105 - B02:2015 및 KS K ISO 105 - E04:2015 세탁 견뢰도, 크로킹 견뢰도, 내광 견뢰도 및 땀 견뢰도 시험 방법을 사용하였다.

[0118] 색상 평가 및 수평도

[0119] 유색 나일론 및 면직물에 대한 CIELab 좌표는 D 65 광원 및 10° 관찰자 설정을 사용하여 Datacolor 650 및 분광 광도계에 의해 결정하였다. CIELab 이론에서 L*은 밝기를 나타낸다. * 기호는 공간에서 양수에서 음수로 변경된다. 즉, 빨강-녹색 축에서 색상이 빨강에서 녹색으로 변경된다. 마찬가지로 b*는 공간에서 양수에서 음수로 변경된다. 즉, 노란색-파란색 축에서 색상이 노란색에서 파란색으로 변경된다. h는 색 공간에서 0° 에서 360° 까지의 색조 각도를 나타낸다. C*는 Chroma의 약자로 염색된 원단의 밝기에 대한 정보를 제공하였다. RUI(Relative Unevenness Index)는 염색된 직물의 평탄도를 나타내는 데 사용하였다. RUI 값은 주로 다음 4가지 방정식으로 계산하였다.

$$S_{\lambda} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (R_i - \bar{R})^2}{n-1}} \quad (1)$$

S_{λ} = standard deviation (s_{λ}) of reflectance values

n = no. of spots measured at each wavelength

R_i = reflectance value of the i^{th} measurement for each wavelength

$\bar{R}$ = mean value of reflectance values of n measurements for each wavelength

[0120]

$$(RUI)_u = \sum_{\lambda=400}^{700} S_{\lambda} \quad (2)$$

$$(RUI)_c = \sum_{\lambda=400}^{700} S_{\lambda} / \bar{R} \quad (3)$$

$(RUI)_u$ = uncorrected relative unevenness index

$(RUI)_c$ = corrected relative unevenness index

$$(RUI) = \sum_{\lambda=400}^{700} (S_{\lambda} / \bar{R}) V_{\lambda} \quad (4)$$

(RUI) = relative unevenness index

(V_{λ}) = photopic relative luminous efficiency function

[0121]

[0122] 색강도(K/S) 및 염료의 반영율 시험

[0123] 가장 일반적으로 사용되는 빠른 방법 색상 강도 테스트는 염색된 나일론 및 면직물의 색상 결정에 사용할 수 있다. Kubelka-Munk 방정식(5)은 색상 강도를 계산하는 데 사용하였다.

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{min})^2}{2R_{min}} \quad (5)$$

Where K and S are the spectral absorption and scattering coefficient;

R_{min} = Minimum spectral reflectance ratio.

[0124]

[0125] R_{min} 값은 Shimadzu UV-26000 분광광도계로 유색 나일론과 면직물을 측정하여 구했다. 또한 나일론과 면직물에서 용매 추출 후 남은 염료의 반사율을 찾기 위해 식 (6)을 사용하였다. (K/S)염색과 (K/S)추출의 비율을 나타낸다. (K/S)추출은 속슬렛 추출법을 이용하여 얻었다. 염색된 나일론과 면직물에 아세톤 용매를 처리하고 1시간 가열하여 염색되지 않은 염료 입자를 제거하는 방법이다. 염료 추출 직물을 사용하여 상기 식 (5)에 따라

추출된 색상 강도(K/S)를 측정하였다. 마지막으로 (K/S)염색된 값과 (K/S)추출된 값은 식 (6)에 사용하였다.

$$Reflect \% dye = \frac{(K/S)_{extracted}}{(K/S)_{dyed}} \times 100\% \quad (6)$$

실험 결과

FT-IR 스펙트럼 분석

얻어진 반응성 분산 염료 조성물은 FT-IR 분석에 의해 특성화되었으며 해당 스펙트럼은 도 1과 같다. 상기 스펙트럼에서 3182 cm^{-1} 에서 관찰된 집중 밴드는 트리아노피롤리돈 헤테로사이클릭 고리의 N-H 신축 진동에 해당한다. =C-H기의 비대칭 및 대칭 신축 진동이 2973 cm^{-1} 및 2922 cm^{-1} 로 확인하였다. Sp^3 C-H 신축 진동이 2866 cm^{-1} 로 확인하였다. 시아노 그룹($-\text{C}\equiv\text{N}$)의 신축 진동에 해당하는 2224 cm^{-1} 에서 날카로운 집중 밴드가 나타났다. 1741 cm^{-1} 에서의 흡수 밴드는 피롤리돈 카르보닐($-\text{C}=\text{O}$) 그룹에 기인한 것이다.

일반적으로, 알킬 또는 아릴 치환된 피롤리돈은 1650 - 1690 cm^{-1} 에서 ($-\text{C}=\text{O}$) 밴드가 확인되었다. 그러나 CNU-CY 염료 분자에서는 피롤리돈 헤테로사이클릭 링(pyrrolidone heterocyclic ring)의 두 번째 위치에 강한 전자를 끄는 말로노나이트릴(malononitrile)기가 존재하기 때문에 질소 원자의 고립 전자쌍이 말로노나이트릴(malononitrile)기의 다섯 번째 위치의 피롤리돈 카르보닐기 대신 결합에 대부분 참여한다. 따라서 피롤리돈 카보닐(pyrrolidone carbonyl)기의 스트레칭 주파수는 더 높은 파수로 이동한다. 반응 작용성 트리아진기의 $-\text{C}=\text{N}$ 기 및 방향족 탄화수소화합물 내 $-\text{C}=\text{C}-$ 기의 신축 진동은 각각 1591 cm^{-1} 및 1503 cm^{-1} 에서 관찰되었다. 트리아진 고리의 C-Cl 그룹에 대한 특징적인 피크는 796 cm^{-1} 에서 관찰되었다. FT-IR에서 관찰된 특성 밴드를 기반으로 합성된 반응성 분산 염료에 예상되는 작용기가 존재함을 확인하였다.

NMR 스펙트럼 분석

CNU-CY의 NMR(^1H and ^{13}C) 스펙트럼은 도 2 및 도 3과 같다.

스펙트럼에서, 5' 프로톤(proton)이 ortho 커플링에 참여하기 때문에 6' 프로톤(proton)인 방향족 프로톤(proton)은 이중선으로 나타났다. 커플링 상수 J 값은 9.4Hz이며 또한 직교 커플링을 추가로 확인하였다. 3' 및 5' 양성자는 6.78 내지 6.76 δ ppm 범위에서 다중선으로 나타났다. 상기 두 proton의 up field shift는 잠재적으로 N-에틸 아닐린(N-ethyl aniline)기의 전자 공여로 인한 ortho 위치 때문이다. 또한, 지방족 영역에서는 3.80 내지 3.76 δ ppm에서 산소와 질소 부착 메틸렌 프로톤(methylene proton)이 함께 다중선으로 나타났다. 3.54 δ ppm에서 명확하게 관찰된 4중향 피크 및 1.14 δ ppm에서 삼중향 피크는 각각 질소 부착 메틸렌 양성자와 인접한 메틸 양성자에 해당한다. 상기 두 그룹의 경우 결합 상수 값 J는 6.9Hz이며, 이는 메틸렌기 및 메틸기가 인접해 있음을 의미한다. 2.36 δ ppm에서의 강한 단일향 피크는 톨릴기이다. 2.50 δ ppm에서의 섀텟 피크와 3.34 δ ppm에서의 집중적인 넓은 피크는 각각 DMSO- d_6 및 물이다. ^1H NMR 스펙트럼에서 관찰된 프로톤(proton)의 화학적 이동 값을 기반으로 합성된 CNU-CY 염료의 화학 구조를 확인하였다.

^{13}C NMR 스펙트럼에서 특징적인 피롤리돈 카보닐(pyrrolidone carbonyl)($-\text{C}=\text{O}$) C_5 그룹은 168.3 δ ppm에서 공명하였다. 트리아진 고리에서 산소 부착 탄소 $\text{C}2''$ 는 158.3 δ ppm에서 나타난 반면, 염소 부착 탄소 $\text{C}4''$, $\text{C}6''$ ($-\text{C}-\text{Cl}$)은 151.6 δ ppm에서 나타났다. 또한, 피롤리돈 고리의 $\text{C}2$ 탄소는 더 많은 전자를 끄는 시아노 그룹의 존재로 인해 더 많이 벗겨지며 151.2 δ ppm에서 나타났다. 질소에 직접 부착된 방향족 탄소($\text{C}4'$)는 상당히 다운 필드인 약 141.8 δ ppm에서 나타났다. 수소화되지 않은 sp^2 -혼성화 방향족 탄소 $\text{C}2'$, $\text{C}1'$, $\text{C}4$, $\text{C}3$ 은 각각 134.3, 106.1, 115.4, 112.9에서 나타났다. 시아노기 탄소는 112.7 δ ppm에서 나타났다. 또한, 수소화된 sp^2 -혼성화 방향족 탄화수소 $\text{C}6'$, $\text{C}5'$, $\text{C}3'$ 은 각각 114.6, 112.0, 110.0 δ ppm에서 공명된다. 지방족 영역에서는 60.0 δ ppm에서 산소 부착 탄소가 관찰된 반면, 45.1 δ ppm에서 질소 부착 탄소가 나타났다. 말로노나이트릴 메틸렌기는 51.2 δ ppm에서 나타났다. 추가로 질소화된 메틸렌 탄소와 인접한 메틸 탄소가 41.8 및 12.6 δ ppm에서 나타났다. 톨릴기($\text{C}2'-\text{CH}_3$)는 21.7 δ ppm에서 나타났다. ^{13}C NMR 스펙트럼은 CNU-CY의 화학 구조에서 탄소의 위치가 위에서 설계하고 제안한 방식으로 합성하였음을 의미한다.

- [0136] 색상 특성
- [0137] CNU-CY의 광학적 이해를 위해, UV-Vis 흡수 스펙트럼으로 분석하였다. 분석을 위해, 비극성(디클로로메탄) 및 극성(아세톤) 용매를 이용하였다. $0.1 \times 10^{-4} \text{ L}(\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$ 의 염료 농도를 사용하여 UV 가시 흡수 스펙트럼을 기록하였다. 화합물 CNU-CY는 상기 용매에서 전형적인 청색을 나타냈다. 단일 흡수 협대역은 디클로로메탄에서 624 nm으로 나타난 반면, 아세톤 용매에서는 634 nm으로 단일 흡수 광대역이 관찰되었다. 상기 디클로로메탄은 극성이 낮고 유전 상수가 8.93 인 반면 아세톤은 20.7 이다. 최대 흡수는 도 4(a)와 같이 디클로로메탄보다 아세톤에서 약 10 nm 더 길게 이동되었다. 또한, 일부 강한 전기음성 원자(시아노(cyano) 및 헤테로사이클릭 피롤리돈(heterocyclic pyrrolidone))를 갖는 염료 분자는 극성 용매와 강한 수소 결합 상호 작용에 참여하는 반면 비극성 용매와 약한 수소 결합 상호 작용에 참여한다. 따라서 이러한 수소 결합 상호 작용은 비극성 용매에 비해 극성 용매에서 바닥 상태와 여기 상태 사이의 에너지 갭을 크게 감소시킨다. 그 결과, 극성 용매에서는 bathochromic shift와 비극성 용매에서는 hypsochromic shift가 관찰되었다. 스펙트럼 분석 결과에 의해, 분자가 비극성 용매에서도 좋은 흡수 능력으로 밝은 파란색을 나타내며, 이는 CNU-CY 염료 조성물이 비극성 초임계 CO₂ 조건에서도 직물의 착색에 유용하다는 것을 의미한다.
- [0138] 염색 직물의 반사 스펙트럼은 도 4(b)와 같다. 초임계 CO₂ 조건에서 염색한 후, 염색된 나일론과 면직물은 반사광에서 400 내지 590 nm에서 흡수하고 590 내지 725 nm에서 남겨둠으로써 기본 빨강 및 파랑 색상을 나타낸다. 나일론 직물의 반사율 곡선 최소값은 약 536nm이고 면직물의 경우 약 635nm이다. 나일론과 면직물에 대한 CNU-CY의 반사율 곡선은 그래프의 하단 영역에 표시되었으며, 이는 CNU-CY 염료가 염색된 직물에 더 많이 흡착되어 더 어두운 색조를 초래함을 의미한다(도 6).
- [0139] 열중량 분석 TGA
- [0140] CNU-CY의 열 안정성을 확인하기 위해, TGA 분석을 진행하였다. 분석 결과는 도 5와 같다. 상기 도 5를 참조하면, 염료의 초기 중량 감소 온도는 280℃에서 관찰되었다. 거의 완전한 중량 감소 온도는 510℃에서 관찰되었다. 상기 실험 결과에 의하면, 본 발명의 염료 조성물은 유효한 온도(열 안정성)에서 직물 염색에 적용될 수 있음을 의미한다.
- [0141] 색상 견뢰도 테스트
- [0142] 염색 실험이 끝난 후 염색된 나일론과 면직물을 대상으로 세탁 견뢰도, 크로킹 견뢰도, 내광 견뢰도, 땀 견뢰도 등의 견뢰도 시험을 실시하였다. 실험 결과는 하기 표 1 및 표 2와 같다.
- [0143] 사용 조건에서 나일론 및 면직물 모두에서 만족스러운 세탁 견뢰도 등급을 나타냈다. 세탁 견뢰도 등급은 나일론 직물의 경우 인접한 다중 섬유 직물의 퇴색 및 얼룩에 대해 4-5인 반면 면 직물의 경우 퇴색 등급은 4-5이지만 염색 등급은 면, 나일론 및 모직물의 경우 3-4에 도달하였다. 관찰된 면의 염색 색상은 크림색, 나일론의 경우 아몬드, 양모 직물의 경우 아이보리 색상이다. 이는 가수분해된 CNU-CY 염료 조성물이 알칼리 조건인 세탁 과정에서 나일론, 양모 및 면직물의 잠재적인 반응성 부위에 강한 친화력을 갖기 때문이다. 건조 및 습윤 도발 등급에 대한 크로킹 견뢰도는 나일론 및 면직물 모두에 대해 (4-5)이다. 또한 염료의 내광성은 나일론 및 면직물과 다르다. 이는 원단 특성에 따라 다를 수 있다. 나일론 직물의 내광성 등급은 2-3인 반면 면직물의 내광성 등급은 1이다. 이는 나일론 직물에서 자외선을 흡수하는 광택 제거제의 존재 때문일 수 있다. 따라서 직물은 자외선에 대한 저항성이 우수하다. 그러나 면의 경우 자외선이 직물을 통과하여 광분해됨에 따라, 내광성이 나쁘다. 마지막으로, 염료의 전반적인 내광성 등급은 나일론과 면직물 모두에 대해 상대적으로 덜 수용 가능하다. 염료의 광분해가 뒤따른다고 가정하면 광 환원 메커니즘 또는 N-탈알킬화 메커니즘일 수 있다. CNU-CY는 수용체가 공여체로부터 전자 밀도를 끌어당기기 위해 가속된다고 가정하고 트리시아노피롤 헤테로사이클 고리(수용체, 드로잉 그룹(-CN)가 있는 강한 전자로 인해)와 우수한 전자 공여 결합 성분(6)의 결합에 의해 형성되었다. 모이 어터 및 -CN 그룹의 질소 원자에 전자 밀도를 축적하고 나일론 및 면 폴리머에서 수소 원자를 추출하는 경향이 있다(광 환원 메커니즘). 또 다른 가능성은 일종항 산소를 공격하여 N-탈알킬화하는 것이다.
- [0144] 땀 견뢰도 결과는 염색된 나일론 및 면직물 모두에 대해 산성 및 알칼리성 매체에서 실험하였다. 상기 실험 조건 하에서 우수한 결과를 나타냈다. 나일론 직물은 산성 및 알칼리성 조건에서 퇴색하기 위한 땀 견뢰도 등급이 4-5이며, 면 직물 등급은 3-4이다. 나일론 직물의 산성 배지에서 염색 등급은 우수한 4-5이며, 면 직물은 3-4이지만, 나일론 직물의 알칼리성 배지에서는 면(로지 브라운), 나일론(엷은 보라색) 및 양모 직물(다크 아이보리)는 3-4까지 나타났다. 반면에 면(주황색), 나일론(엷은 보라색 빨강) 및 양모(짙은 아이보리)의 면직물 염색

색상은 2~3등급에 불과하다. 상기 특성은 알칼리성 매질에서 상기 직물의 반응성 작용기와 반응성 분산 염료의 트리아진 고리의 강한 친화성 때문일 수 있다. 상기와 같은 견뢰도 분석 결과에 의하면, 클로로트리아진 그룹이 있는 트리시아노피롤리돈 염료는 친환경 초임계 CO₂ 염색 조건에서 나일론 및 면직물에 대해 높은 실체성과 허용 가능한 색상 견뢰도를 나타낼 수 있다.

표 1

Fabric	Wash fastness							Crocking fastness		Light fastness
	Fading	Staining						Dry	Wet	
		Ac	C	N	P	A	W			
Nylon	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	2-3
Cotton	4-5	4-5	3-4	3-4	4-5	4-5	3-4	4-5	4-5	1

표 2

Fabric	Sweat fastness							
		Fading	Staining					
			Ac	C	N	P	A	W
Nylon	Acidic	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
Cotton		3-4	1-2	3-4	1-2	3-4	3-4	2
Nylon	Alkaline	4-5	4-5	3-4	3-4	4-5	4-5	3-4
Cotton		3-4	2	3-4	1-2	3-4	3-4	2

색상 평가

하기 표 3은 나일론과 면직물에 대한 CNU-CY 염료의 색좌표에 관한 것이다.

분석 결과, 나일론 원단의 경우 명도 값(L*)이 35.13인 반면 면직물의 경우 41.95로 나타났는데, 이는 반응성 분산염료가 나일론 원단에서 더 어두운 색상을 나타냄을 의미한다.

색상 상대는 나일론의 경우 a*의 양수 값, 면의 경우 *의 값이 음수이다. 색상은 나일론의 경우 빨간색 녹색 축에서 붉은색 방향으로, 면직물의 경우 녹색 방향으로 이동했음을 의미한다. 유사하게, 나일론의 경우 b*의 양수 값과 면의 경우 b*의 음수 값은 색상 색조가 나일론의 경우 노란색 파란색 축에서 노란색 방향으로, 면 직물의 경우 파란색 방향으로 이동했음을 의미한다. C* 값에 따르면 나일론 원단이 면 원단(C* = 21.48)보다 밝다(C* = 30.33). 나일론 직물의 색조 각도는 27.19이고 면 직물의 색조 각도는 268.35이다.

상대 불균형 지수(RUI) 값은 나일론 직물에서 약 0.31이고 면 직물에서 관찰된 값은 0.38이다. 상기 값으로부터 CNU-CY 염료 조성물은 초임계 이산화탄소 매질의 존재 하에 염색 공정에서, 직물 내에서 응집되지 않고 잘 분산되었다. 색좌표로부터 합성된 반응성 분산염료 조성물은 사용조건에서 나일론과 면직물에 대해 밝은 색상 특성과 양호한 평활도를 나타냈다.

또한, 색상 강도(K/S) 염색 값은 나일론은 12.17이고, 면은 10.44이다. (K/S) 염색 값을 기록한 후, 염색된 직물을 속슬렛 추출법으로 처리하여 고정되지 않은 염료를 제거하고 기록된 색상 강도 값(K/S)을 추출하였다. 나일론의 (K/S) 추출 값은 11.19이고 면의 추출 값은 9.18이다. 나일론 직물의 염료 반사율은 약 92%이고, 면직물의 반사율은 88%이다. 이는 주로 -OH 작용기에 비해 -NH 작용기의 반응성이 높기 때문으로, 나일론 직물은 면직물보다 염료 분자에 있는 클로로트리아진의 반응성 작용기와 더 효율적으로 반응하였다. 본 발명의 염료 조성물은 나일론 직물에서 기본 빨간색을, 면 직물에서 파란색을 나타낸다. 이는 염료 분자에 강한 전기음성 원자가 존재하면 면직물의 2차 -OH(전기음성도가 더 큰 산소 원자) 작용기와 강한 수소 결합 상호작용에 참여할 수 있기 때문이다. 결과적으로 바닥 상태와 여기 상태 사이의 에너지 갭이 감소한다. 나일론 직물은 염료 분자와 약한 수소 결합 상호작용(전기음성도가 낮은 질소 원자)에 참여할 수 있는 반면, hypsochromic shift을 유발할 수 있습니다.

수소 결합 상호작용 외에도 광발광 스펙트럼은 염색되지 않은 나일론과 면직물에 대해서도 기록되었습니다. 도 7에서 325 nm 여기 파장에서 염색되지 않은 나일론 직물은 발광 특성을 나타내지 않은 반면 면직물은 1325 au 강도에서 436 nm에서 발광을 나타냈으며 이는 주로 면직물에 형광 증백제가 존재하기 때문입니다. 도 7은 염색

되지 않은 면직물의 (a) 가시광선 및 (b) 자외선 아래의 이미지이다.

[0154] CNU-CY로 염색한 후 514 nm 여기 파장에서 3643 au 강도의 나일론 직물 642 nm와 면직물에서 관찰된 최대 광발광이 감소하여 572 nm에서만 1248 au를 나타냈다. 형광증백제와 CNU-CY는 처리된 면직물의 휘도에 상승적인 영향을 미치고, 직물의 색상에도 영향을 미칠 수 있음을 알 수 있다.

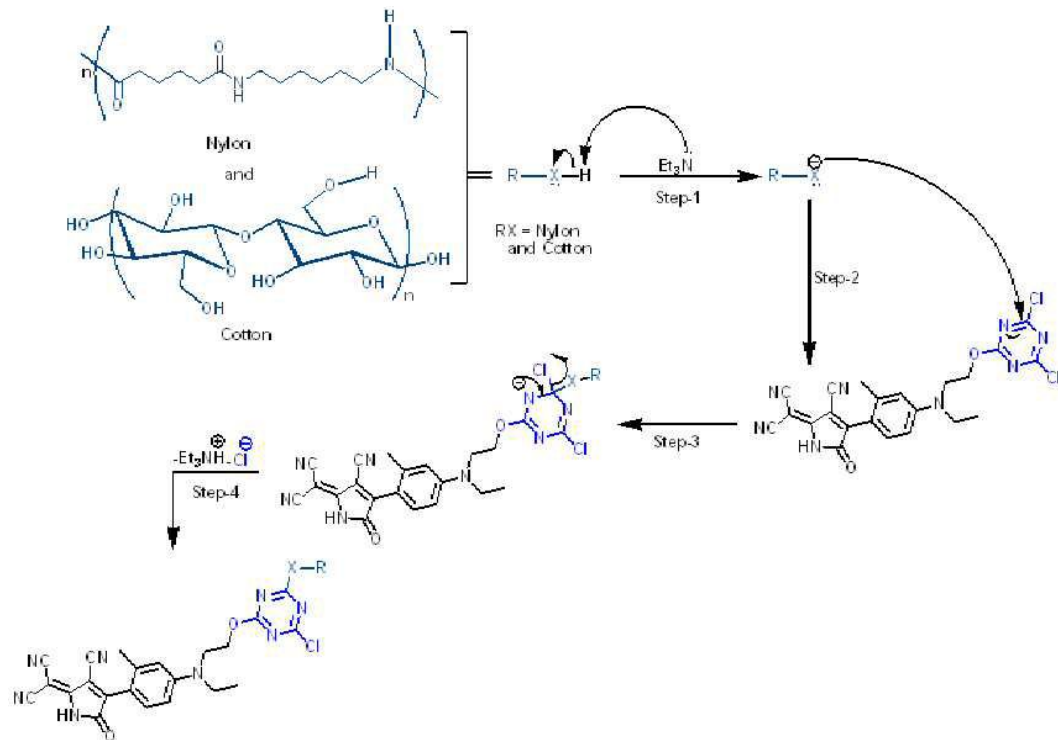
표 3

[0155]

Fabric	L*	a*	b*	C*	h	K/S _(dyed)	K/S _(extr)	Reflect % dye	RUI
Nylon	35.13	26.97	13.86	30.33	27.19	12.17	11.19	92	0.31
Cotton	41.95	-0.62	-21.47	21.48	268.35	10.44	9.18	88	0.38

[0156] 나일론 및 면직물의 염색 메커니즘

[0157] 염료 고정 속도는 염료에서 중요한 역할을 한다. 상기 표 3에서 나일론 직물에 도달한 염료의 반사율은 92%이고 면 직물에 대해서는 88%입니다. CNU-CY 염료의 구조적 특성에 따라 염색 메커니즘을 다음과 같이 논의하였다. 나일론 직물에는 아미노기(-NH)가 포함되어 있는 반면 면직물에는 히드록시기(-OH)가 있다. 따라서 트리메틸아민 염기는 나일론과 면직물의 거대사슬의 -NH 및 -OH기를 자극하여 강한 친핵체로 만든다(1단계). 상기 친핵체는 트리아진의 친전자성 중심과 친핵성 치환 반응을 거쳐 강한 공유 결합을 형성한다(반응식 2)(단계 2, 3 및 4). 공유 결합 외에도 CNU-CY는 더 많은 전기 음성 원자(-CN)를 가지며 나일론 및 면직물과 강한 수소 결합 상호작용에 참여한다. 따라서 염료 고정 효율이 증가한다. 한편, 염색고착효율은 면직물보다 나일론직물이 약간 높다. 이는 -OH기(면)보다 -NH기(나일론)의 강한 친핵성과 면직물보다 나일론 직물에 대한 초임계 이산화탄소의 우수한 가소화 효과 때문일 수 있다.



[0158]

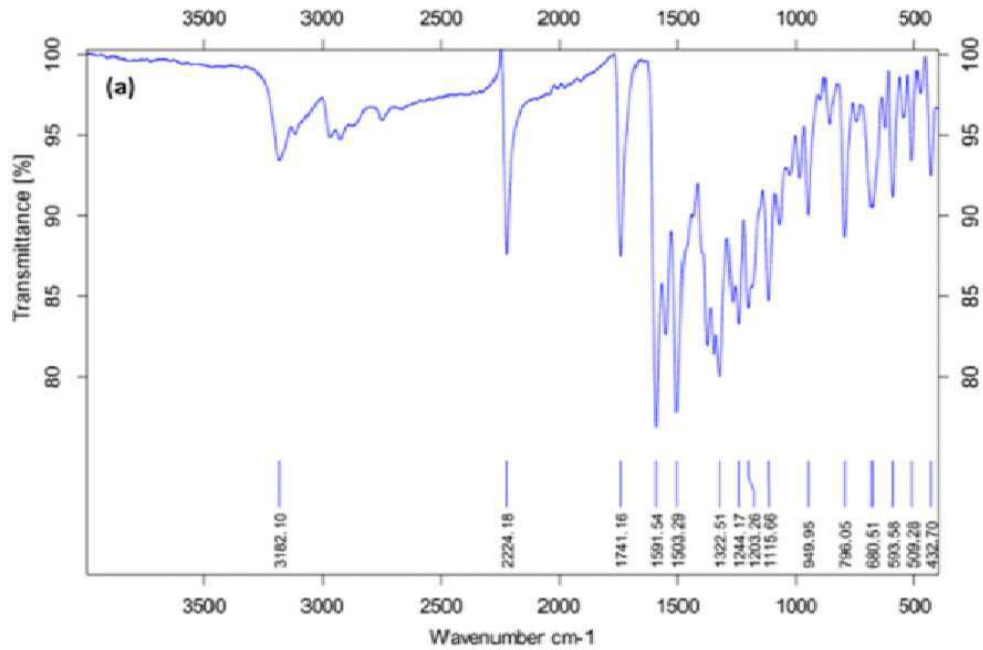
[0159] 결론적으로 트리아진 반응성기(CNU-CY) 염료와 결합된 트리시아노피롤리돈을 설계하고 제조하였으며 분광분석을 통해 그 구조를 확인하였다. 합성은 간단한 화학 반응과 저렴한 출발 물질을 사용하였으며, 모든 중간체와 목적 화합물은 간단한 여과 기술로 얻었으며 다른 추가 정제(에너지 절약)가 필요하지 않다. 0.5 % (owf) CNU-CY는 120℃ 및 25MPa에서 초임계 CO₂ 매질의 존재 하에 나일론 및 면직물의 착색에 사용될 수 있다. 상기 본 발명의 염료는 우수한 K/S를 나타낼 수 있고, 염색된 직물에 대한 염료의 반사율(나일론 12.17 및 92%, 면 10.44 및 88%)이 우수하다. 이는 주로 염료 분자의 반응성 그룹과 -NH(나일론) 및 -OH(면) 사이에 강한 공유 결합이 형성되기 때문이다. 상기 염료 분자는 직물과의 수소 결합 상호작용에 참여할 수 있는 전기음성도가 더 큰 관능기를 갖고 있어 색상 강도와 고정 효율을 높이는 데 도움이 된다. 또한, CNU-CY 염료 조성물은 허용 가능한 색상 건

피도 특성을 나타냈다. 이상의 결과는 간단한 합성법으로 트리시아노피롤리돈계 반응성 분산염료를 제조할 수 있음을 의미하며, 친환경 초임계 CO₂ 조건을 이용하여 합성 및 천연섬유의 착색에 용이하게 적용할 수 있음을 의미한다.

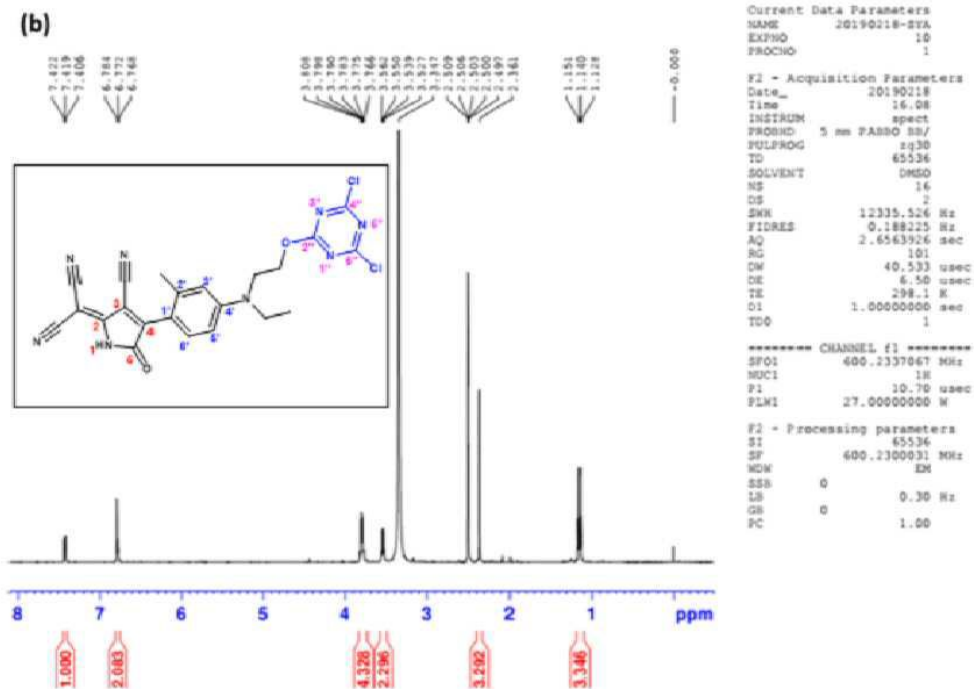
[0160] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

도면

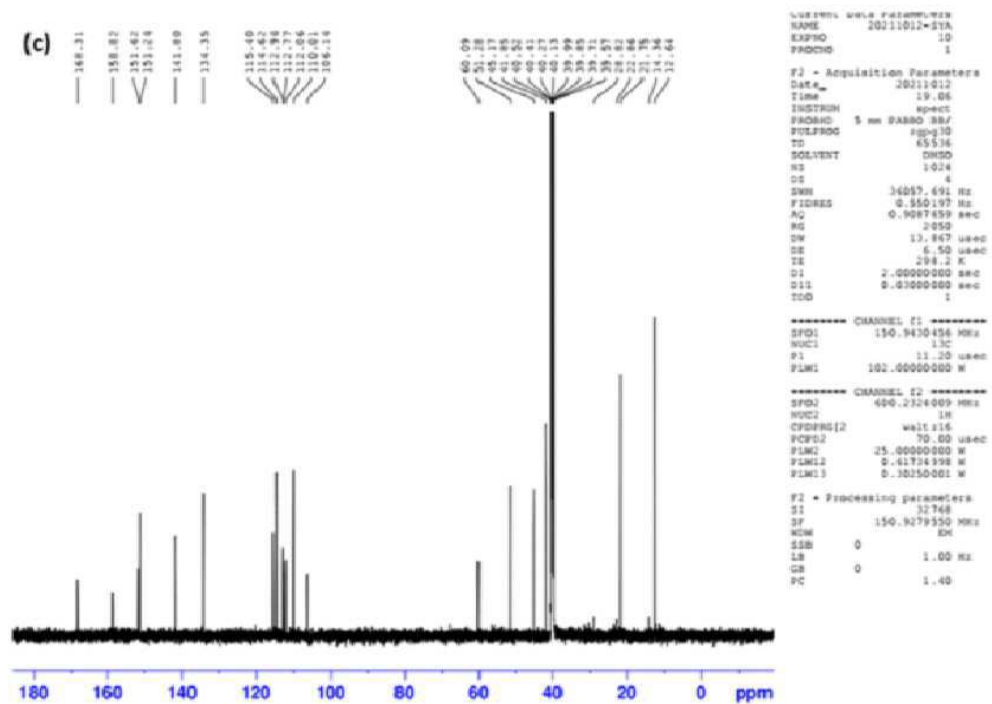
도면1



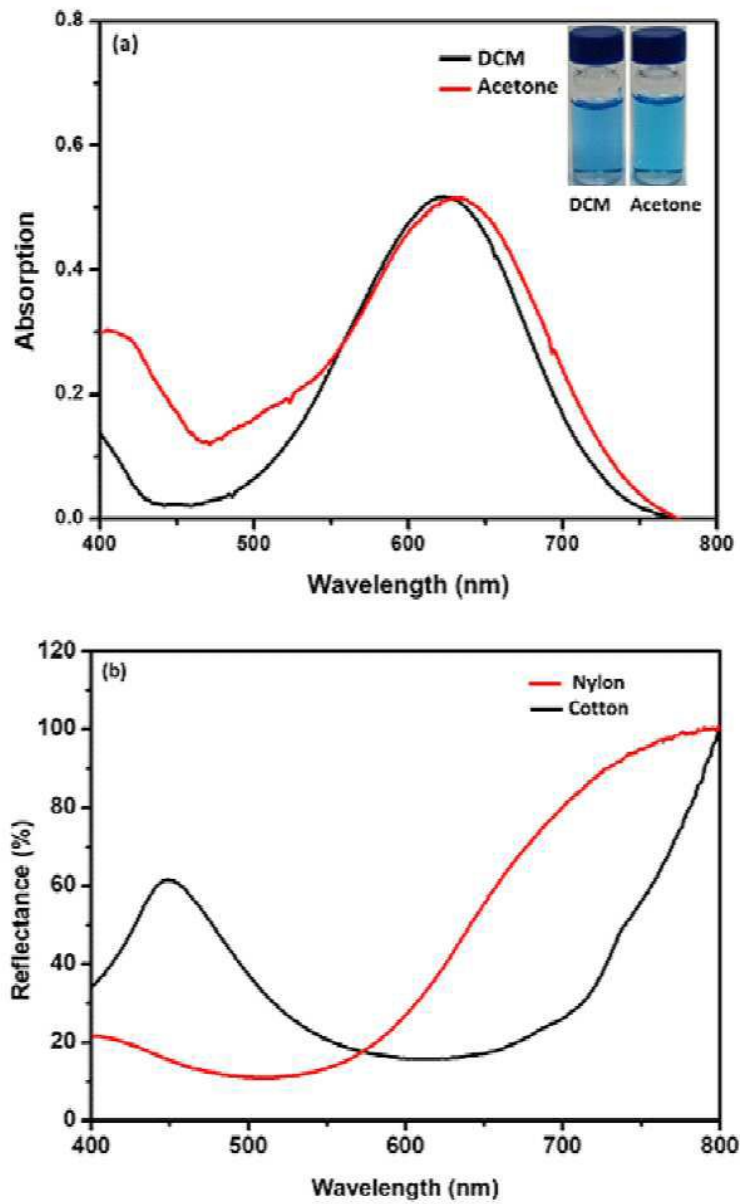
도면2



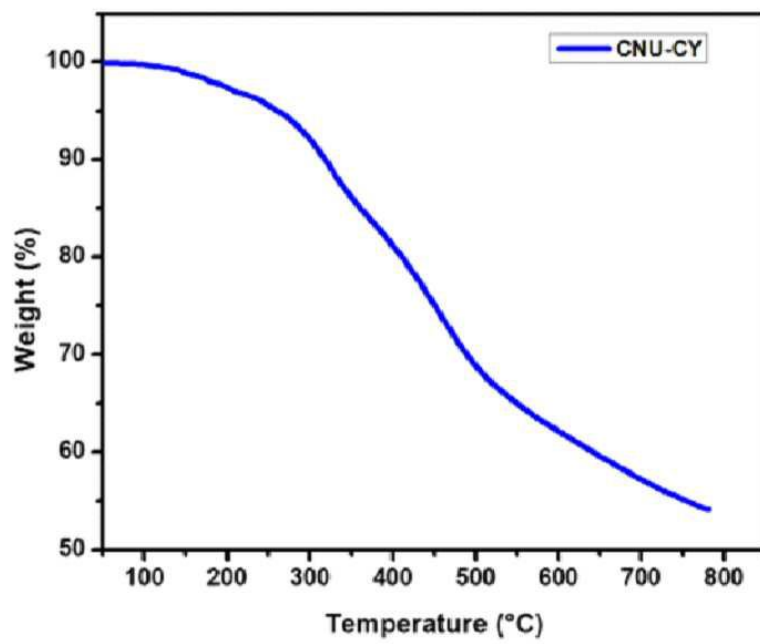
도면3



도면4



도면5



도면6



도면7

