

# 초임계 유체 염색용 아조계 분산염료 합성 및 PET 섬유에 대한 염색 특성 연구

## Synthesis of Azo Based Disperse Dyes for Dyeing Polyester Fiber in Supercritical Carbon Dioxide

### \*Corresponding author

Kun Jun  
([kjun@kriect.re.kr](mailto:kjun@kriect.re.kr))

신승림, 안경룡, 이선혜, 고은희<sup>1</sup>, 이인열<sup>1</sup>, 김창일<sup>2</sup>, 전근\*

한국화학연구원 계면재료화학공정연구센터, <sup>1</sup>한국섬유소재연구원 스마트&에코소재연구팀, <sup>2</sup>(주)아크로마코리아 염료연구소

Seung-Rim Shin, Kyoung-Lyong An, Sunhye Lee, Eunhee Ko<sup>1</sup>, In-Yeol Lee<sup>1</sup>, Changil Kim<sup>2</sup> and Kun Jun\*

Interface Materials and Chemical Engineering Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon, Korea

<sup>1</sup>Smart&ECO Textile R&D Team, Korea High Tech Textile Research Institute, Yangju, Korea

<sup>2</sup>R&D Center, Archroma Korea LTD, Ulsan, Korea

Received\_February 10, 2021

Revised\_March 10, 2021

Accepted\_March 15, 2021

### Textile Coloration and Finishing

TCF 33-1/2021-03/10-23

© 2021 The Korean Society of  
Dyers and Finishers

**Abstract** In order to synthesize the dye suitable for supercritical carbon dioxide( $\text{ScCO}_2$ ) dyeing, a series of azo based disperse dyes were prepared using various aniline derivatives as diazo components and indol derivatives as coupling components. Dyeing process in  $\text{ScCO}_2$  of the synthesized dyes was performed on PET fiber at  $120^\circ\text{C}$  for 2 hrs under 250bar pressure with 0.5% o.w.f. of dye concentration. The absorption maxima varied from 400 to 580nm depending on the substituted groups in aniline derivatives and the indol derivatives. The dyes showed high molar extinction coefficients( $\epsilon$ ) of  $27,000\text{--}61,000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Dyed PET fiber exhibited excellent brightness and good light, washing and perspiration(acid/alkali) fastness properties.

**Keywords** azo based disperse dyes, supercritical carbon dioxide, polyester, dyeing, fastness

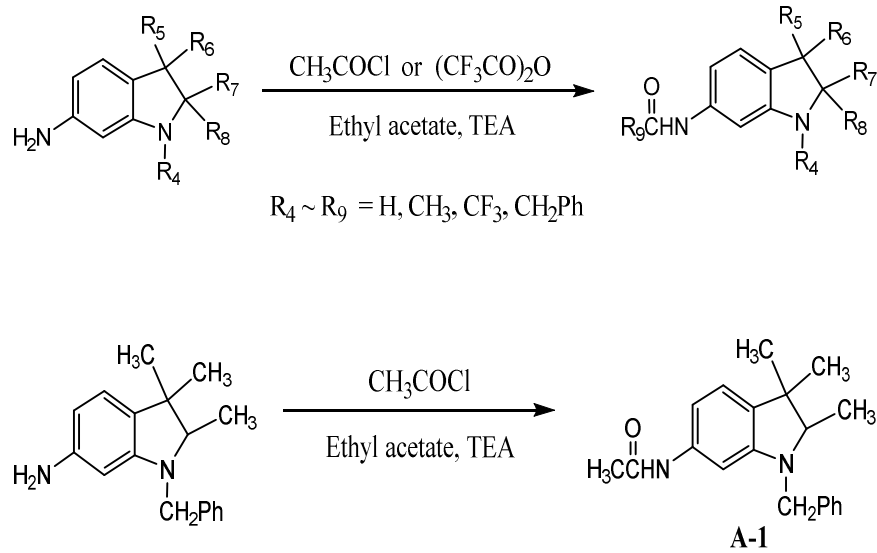
## 1. 서 론

1990년 Schollmeyer 등은 초임계 이산화탄소에 분산염료를 용해하여 폴리에스테르 섬유를 염색하는 초임계 유체 염색공정을 발표하였고<sup>1-3)</sup>, 2012년 네덜란드의 DyeCoo사에서 초임계 유체 염색기가 상용화되면서 나이키, 아디다스와 같은 글로벌 브랜드들이 초임계 유체 염색을 이용한 의류 제품을 출시하면서 전 세계적으로 초임계 유체 염색에 대한 관심이 고조되고 있다<sup>4-8)</sup>.

초임계 유체 염색은 기존 수계 염색공정에서 염색 매체로 사용하는 물을 초임계 유체인 이산화탄소를 매체로 사용하는 비수계 염색공정으로 염료 이외의 분산제나 계면활성제와 같은

첨가제가 필요 없을 뿐만 아니라, 미착색 염료는 회수하여 재사용할 수 있고 염색 매체로 사용하는 이산화탄소도 90~95% 이상 회수할 수 있어 기존 수계 염색공정에서의 문제점인 폐수를 전혀 발생시키지 않으며, 염색 이후 섬유의 건조 공정이 필요하지 않아 에너지를 크게 절약할 수 있어 에너지 효율이 우수한 친환경적인 청정 염색공정이다<sup>9-12)</sup>.

초임계 유체 염색기 상용화에 성공한 네덜란드의 DyeCoo사와 염료 메이커인 독일의 Huntsman은 초임계 유체 염색용 염료 개발을 추진하여 PET 및 Spandex 혼방 섬유소재에 염색이 가능한 계면활성제가 전혀 포함되지 않은 순수한 염료만으로 되어 있는 상업용 분산염료를 개발하였으며, 현재 초임계 유체 염색용 염료는 Huntsman과 인도의 Colourtex사에서 개발되어 제한적으로 공급되고 있으나, 국내에서는 초임계 유체 염색



**Scheme 1.** Preparation of indol derivatives.

용 염료에 대한 개발이 전혀 이루어지고 있지 않아 새로운 염료의 개발이 필요하다.

이에 본 연구팀에서는 초임계 유체 염색용 염료 개발을 수행해 오고 있으며, 선행연구에서 아닐린 유도체를 디아조화물로 그리고 글리신 에틸에스테르와 탄산 에틸에스테르 유도체를 커플러로 사용하여 황색, 오렌지색 및 적색의 아조계 분산염료를 합성하고, 합성한 염료들을 폴리에스테르 섬유에 초임계 유체 염색한 염색물들의 견뢰도 특성에 관한 연구를 수행하여 색상과 물성이 우수한 다수의 아조계 분산염료에 관하여 보고하였다.<sup>13)</sup>

본 연구에서는 높은 색상 강도와 우수한 내구성을 가지는 다양한 색상의 염료 개발을 위하여 다양한 치환기를 함유하는 아닐린 유도체를 디아조화물로, 그리고 인돌 유도체를 커플러로 사용하여 황색, 오렌지색, 적색, 마젠타, 자주색 및 청색의 아조계 분산염료를 합성하였으며, 합성한 염료들을 폴리에스테르 섬유에 초임계 유체 염색을 하여 얻어진 염색물들의 견뢰도 특성에 관하여 연구하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시약 및 시료

염료의 합성에 사용된 아미노 인돌 유도체는 기존의 보고<sup>14)</sup>에 있는 방법을 이용하여 합성하였고, 1-메틸-2-페닐인돌(D-1, >99%, TCI, Japan) 및 1-에틸-2-페닐인돌(D-2, >98%, TCI, Japan) 중간체를 비롯한 모든 시약은 순도 95% 이상의 1급 시약을 사용하였다.

염색 소재는 정련이 된 Polyester Double Knit 시료를 사용하였다.

### 2.2 인돌 유도체 합성

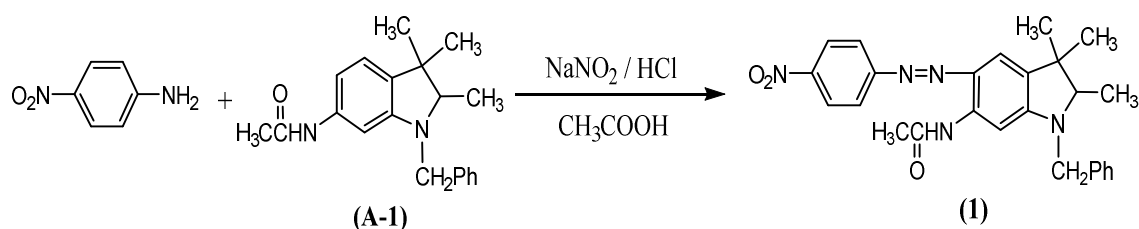
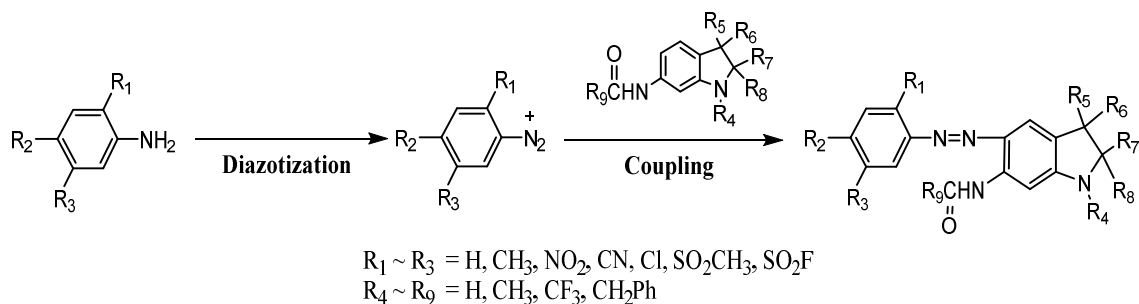
인돌 유도체는 Scheme 1과 같이 합성하였다. 6-아미노인돌 유도체를 에틸아세테이트에 용해시키고 트리에틸아민과 염화아세틸 또는 무수 트리플루오르초산을 천천히 가해준 다음 반응물을 교반하여 반응을 완결하였다. 반응 혼합물에 물을 첨가하여 30분 동안 교반 후 유기층을 분리하고 증류수로 여러 번 씻어준 다음, 회수한 유기층을 감압 증류하여 얻어진 고체 생성물을 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 다양한 인돌 유도체를 얻었다.

#### 2.2.1 인돌 유도체 A-1의 합성

6-아미노-2,3-디하이드로-2,3,3-트리메틸-1-(1-페닐메틸)-1H-인돌 1.33g(5.0mmol)을 에틸아세테이트 20ml에 용해시키고 반응물을 -5°C로 유지한 다음, 트리에틸아민 0.7ml(5.0 mmol)을 가해주고 반응용액을 10분 동안 교반한 후 염화아세틸 0.39g(5.0mmol)을 천천히 가해주고 반응물이 승온되지 않도록 주의하면서 1시간 동안 교반하였다. 그런 다음, 증류수 50ml를 반응물에 천천히 가해주고 30분 동안 교반 후 유기층을 분리하고 증류수로 여러 번 씻어준 다음, 회수한 유기층을 감압 증류하여 얻어진 생성물을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피(전개용매: 에틸아세테이트 : n-헥산 = 2 : 1)로 정제하여 N-[2,3-디하이드로-2,3,3-트리메틸-1-(1-페닐메틸)-1H-인돌-6-일]-아세트아마이드(A-1) 1.33g을 얻었다[A-1; 수율: 86%, MS(m/e) : 308].

#### 2.2.2 인돌 유도체 A-2, B-1~2, C-1~2의 합성

인돌 유도체 A-1과 동일한 방법으로 합성하고 염화아세틸 대신 무수 트리플루오르초산을 사용하여 인돌 유도체 2,2,2-트리플루오르-N-[2,3-디하이드로-2,3,3-트리메틸-1-(1-페닐메



**Scheme 2.** Preparation of azo disperse dyes.

틸)-1*H*-인돌-6-일]-아세트아마이드(A-2)를 얻었다[A-2; 수율: 84%, MS(m/e): 362].

6-아미노-2,3-디하이드로-2,3,3-트리메틸-1-(1-메틸)-1*H*-인돌을 사용하고 A-1~2와 같은 방법으로 합성하여 B-1~2를 얻었다[B-1; 수율: 81%, MS(m/e): 232, B-2; 수율: 87%, MS(m/e): 286].

6-아미노-2,3-디하이드로-1-(1-페닐메틸)-1*H*-인돌을 사용하고 A-1~2와 같은 방법으로 합성하여 C-1~2를 얻었다[C-1; 수율: 76%, MS(m/e): 266, C-2; 수율: 76%, MS(m/e): 320].

### 2.3 염료 합성

신규 아조계 분산염료는 Scheme 2와 같이 합성하였다. 1개 이상의 치환기가 도입된 아닐린 유도체를 초산 또는 초산과 프로피온산의 혼합용액에 분산시켜 교반한 다음 염산, 아질산나트륨( $\text{NaNO}_2$ ) 또는 니트로실황산( $\text{HO}_3\text{SONO}$ )을 첨가하여 디아조화한 용액과 인돌 유도체를 알콜 또는 아세톤에 용해시켜 준비한 커플러 용액을 혼합하여 커플링 반응을 완결하였다. 반응 혼합물에 물을 첨가하여 석출한 고체 상태의 염료를 여과하여 분리한 다음 메탄올로 씻어주어 미반응 커플러 및 기타 불순물을 제거하고 건조하여 10~99%의 수율로 다양한 색상의 아조계 분산염료를 얻을 수 있었다.

#### 2.3.1 염료 1의 합성

4-니트로아닐린 0.69g(5mmol)을 초산 10ml에 분산시키고 실온에서 30분 동안 교반 후, 진한 염산 1.5ml을 천천히 가해주고 반응물을 0~5°C로 냉각하였다. 그런 다음 3*N* 아질산나트륨( $\text{NaNO}_2$ ) 1.8ml(5.4mmol)를 반응물의 온도가 5°C를 넘지 않도록 주의하면서 20분 동안 천천히 가해주고 반응물을 0~5°C

에서 1시간 동안 교반 후, 설파믹산 0.05g을 가해주어 과량의 아질산을 제거하고 디아조화 반응을 완결하였다.

*N*-[2,3-디하이드로-2,3,3-트리메틸-1-(1-페닐메틸)-1*H*-인돌-6-일]-아세트아마이드(A-1) 1.54g(5mmol)을 MeOH 10ml에 완전히 용해한 다음, 상기 디아조화액에 반응물의 온도가 승온되지 않도록 주의하면서 10분 동안 천천히 첨가하고 0~5°C에서 1.5시간 동안 교반하였다.

반응용액에 아세트산나트륨( $\text{NaOAc}$ ) 1.5g을 가해주고 실온에서 30분 동안 교반한 후, 반응용액을 증류수 50ml에 붓고 1시간 동안 교반하여 얻어진 고체 생성물을 여과하고 증류수로 충분히 씻어준 다음 소량의 메탄올로 씻어주고 건조하여 *N*-[2,3-디하이드로-2,3,3-트리메틸-1-(1-페닐메틸)-5-[2-(4-니트로페닐)-디아젠일]-1*H*-인돌-6-일]-아세트아마이드(1)을 1.92g(84%) 얻었다.

#### 2.3.2 염료 2~12, 15~26, 29~40의 합성

*N*-[2,3-디하이드로-2,3,3-트리메틸-1-(1-페닐메틸)-1*H*-인돌-6-일]-아세트아마이드(A-1) 또는 2,2,2-트리플루오르-*N*-[2,3-디하이드로-2,3,3-트리메틸-1-(1-페닐메틸)-1*H*-인돌-6-일]-아세트아마이드(A-2)를 다양한 아닐린 유도체를 사용하고 화합물 1과 동일한 방법으로 합성하여 Table 1의 염료 2~12를 얻었다.

*N*-[2,3-디하이드로-2,3,3-트리메틸-1-(1-메틸)-1*H*-인돌-6-일]-아세트아마이드(B-1) 또는 2,2,2-트리플루오르-*N*-[2,3-디하이드로-2,3,3-트리메틸-1-(1-메틸)-1*H*-인돌-6-일]-아세트아마이드(B-2)를 다양한 아닐린 유도체와 커플링 반응하여 Table 2의 염료 15~26을 얻었다.

*N*-[2,3-디하이드로-1-(1-페닐메틸)-1*H*-인돌-6-일]-아세트아마이드(C-1) 또는 2,2,2-트리플루오르-*N*-[2,3-디하이드로-1-(1-

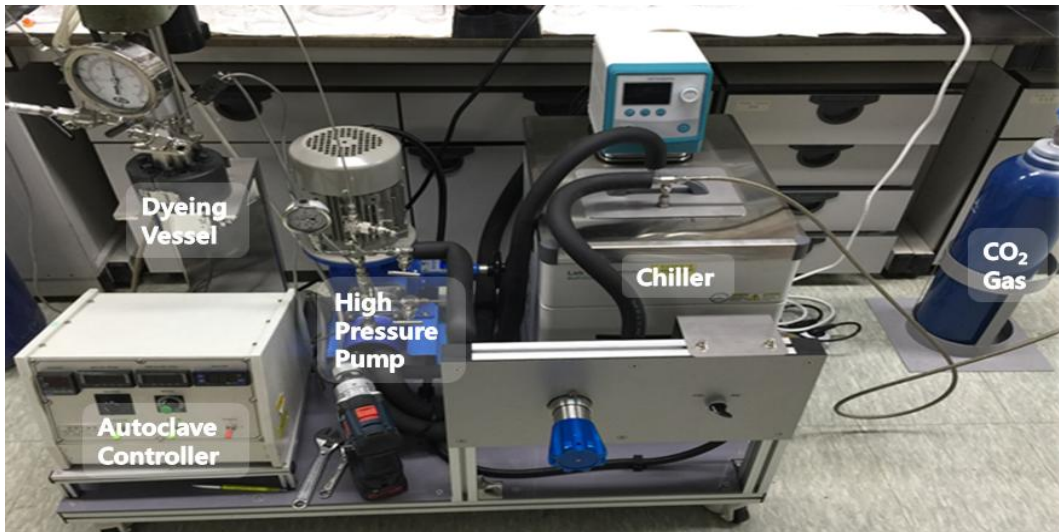


Figure 1. Supercritical CO<sub>2</sub> dyeing equipment.

-페닐메틸)-1H-인돌-6-일]-아세트아마이드(C-2)를 다양한 아닐린 유도체와 커플링 반응하여 Table 3의 염료 29~40을 얻었다.

### 2.3.3 염료 43~46의 합성

1-메틸-2-페닐인돌(D-1) 또는 1-에틸-2-페닐인돌(D-2)을 다양한 아닐린 유도체와 커플링 반응하여 Table 4의 염료 43~46을 얻었다.

### 2.3.4 염료 13~14, 27~28, 41~42, 47~48의 합성

2,5-디클로로-4-(플루오르술포닐)아닐린 1.22g(5mmol)를 초산(6ml)과 프로피온산(4ml)에 분산시키고 반응물을 -5~0°C로 냉각한 다음, 40% 니트로실황산(HO<sub>3</sub>SONO) 0.95ml(5.5mmol)을 가해주고 같은 온도에서 디아조화 반응을 완료한 후 염료 1과 같은 방법으로 화합물 A-1, A-2, B-1, B-2, C-1, C-2, D-1 또는 D-2와 커플링 반응을 진행하여 Table 1 내지 4의 염료 13~14, 27~28, 41~42, 47~48을 얻었다.

## 2.4 염료 분석

신규 합성한 아조계 분산염료의 구조 확인을 위하여 질량분석(MS/EI, JOEL JMS-700, USA) 및 핵자기공명분석(<sup>1</sup>H NMR, Bruker Avance II 500MHz, USA)을 이용하였으며 핵자기공명분석은 CDCl<sub>3</sub>를 용매로 사용하였다. 분광흡수스펙트럼 분석을 위해서는 UV-Visible 분광광도계(SHIMADZU-UV-3600 plus UV-VIS-NIR scanning spectrophotometer, Japan)가 사용되었다.

## 2.5 초임계 염색장치

본 연구에서는 Figure 1과 같이 150ml의 Lab Scale 초임계 염색 장치를 기존 연구자들의 설비를 토대로 직접 제작하여 사

용하였다<sup>15)</sup>.

## 2.6 초임계 염색 방법

본 연구에서 수행한 초임계 염색 실험은 이산화탄소(99.9% 순도) 용매와 정련이 된 100% 폴리에스테르 더블니트 원단 (After scouring, 30inch, 22G, Wale 30/inch × Course 45 /inch) 10g을 사용하여 염료 농도 0.5% o.w.f.로 DyeCoo사의 염색 조건을 적용하여 120°C, 250bar에서 2시간 동안 염색하였다<sup>8,16,17)</sup>.

## 2.7 견뢰도 측정

염색한 시료의 일광, 세탁, 땀(산, 염기)에 대한 견뢰도 측정은 각각 KS K ISO 105-B08 : 제논 아크법, KS K ISO 105-C06 A1S, KS K ISO 105-E04 방법에 의해 평가하였다.

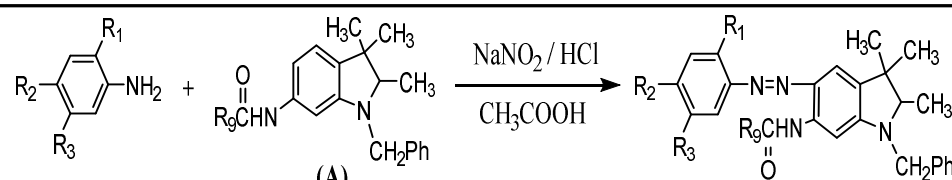
# 3. 결과 및 고찰

## 3.1 염료 중간체와 염료의 합성 및 분석

Scheme 1과 같이 염료 중간체인 메틸, 페닐메틸, 아세트아마이드 또는 트리플루오르아세트아마이드 치환기를 함유하는 2,3-디하이드로인돌 유도체 6종 및 Scheme 2와 같이 다양한 치환기를 함유하는 신규 아조계 분산염료 48종을 합성하였다. 합성한 염료의 구조 확인을 위하여 질량분석과 핵자기공명분석을 실시하였다.

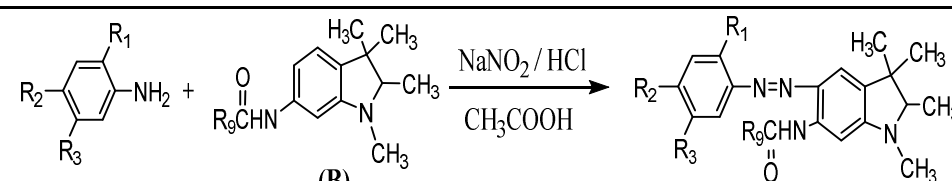
Table 1 ~ Table 4는 질량분석 결과를 Table 5는 핵자기공명분석 결과를 나타내고 있으며 인돌 유도체 및 합성한 염료의 구조식이 분석결과와 일치함을 확인하였다.

2,3-디하이드로인돌 유도체에 이산화탄소에 대한 용해도를

**Table 1.** Yield, MS, and UV-Vis absorption spectra( $\lambda_{\max}/\epsilon$ ) of Dye 1~14


Run	Dye	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>9</sub>	Yield (%)	MS ( <i>m/e</i> )	$\lambda_{\max}^*$ (nm)	$\epsilon(\times 10^{-4})$ (Lmol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
1-1	<b>1</b>	H	NO <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	84	457	531	4.64
1-2	<b>2</b>	H	NO <sub>2</sub>	H	CF <sub>3</sub>	86	511	524	4.61
1-3	<b>3</b>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	10	426	464	2.93
1-4	<b>4</b>	H	CH <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	85	480	468	3.27
1-5	<b>5</b>	CN	NO <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	90	482	572	5.87
1-6	<b>6</b>	CN	NO <sub>2</sub>	H	CF <sub>3</sub>	85	536	562	4.44
1-7	<b>7</b>	NO <sub>2</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	79	491.5	511	4.05
1-8	<b>8</b>	NO <sub>2</sub>	Cl	H	CF <sub>3</sub>	87	545.5	503	4.24
1-9	<b>9</b>	H	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	79	490	497	4.05
1-10	<b>10</b>	H	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	77	544	495	4.11
1-11	<b>11</b>	H	SO <sub>2</sub> F	H	CH <sub>3</sub>	81	494	516	4.35
1-12	<b>12</b>	H	SO <sub>2</sub> F	H	CF <sub>3</sub>	87	548	513	4.50
1-13	<b>13</b>	Cl	SO <sub>2</sub> F	Cl	CH <sub>3</sub>	67	563	554	6.11
1-14	<b>14</b>	Cl	SO <sub>2</sub> F	Cl	CF <sub>3</sub>	88	617	546	5.43

\*: All the UV-Vis spectra were recorded in acetone

**Table 2.** Yield, MS, and UV-Vis absorption spectra( $\lambda_{\max}/\epsilon$ ) of Dye 15~28


Run	Dye	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>9</sub>	Yield (%)	MS ( <i>m/e</i> )	$\lambda_{\max}^*$ (nm)	$\epsilon(\times 10^{-4})$ (Lmol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
2-1	<b>15</b>	H	NO <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	66	381	531	3.96
2-2	<b>16</b>	H	NO <sub>2</sub>	H	CF <sub>3</sub>	92	435	524	4.06
2-3	<b>17</b>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	11	350	465	2.50
2-4	<b>18</b>	H	CH <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	91	404	467	2.96
2-5	<b>19</b>	CN	NO <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	60	406	575	5.30
2-6	<b>20</b>	CN	NO <sub>2</sub>	H	CF <sub>3</sub>	84	460	566	4.43
2-7	<b>21</b>	NO <sub>2</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	35	415.5	512	3.64
2-8	<b>22</b>	NO <sub>2</sub>	Cl	H	CF <sub>3</sub>	91	469.5	504	3.60
2-9	<b>23</b>	H	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	66	414	498	3.75
2-10	<b>24</b>	H	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	82	468	496	3.84
2-11	<b>25</b>	H	SO <sub>2</sub> F	H	CH <sub>3</sub>	66	418	517	4.95
2-12	<b>26</b>	H	SO <sub>2</sub> F	H	CF <sub>3</sub>	84	472	515	4.02
2-13	<b>27</b>	Cl	SO <sub>2</sub> F	Cl	CH <sub>3</sub>	63	487	556	5.41
2-14	<b>28</b>	Cl	SO <sub>2</sub> F	Cl	CF <sub>3</sub>	98	541	550	4.89

\*: All the UV-Vis spectra were recorded in acetone

**Table 3.** Yield, MS, and UV-Vis absorption spectra( $\lambda_{max}/\epsilon$ ) of Dye 29~42

(C)

Run	Dye	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>9</sub>	Yield (%)	MS (m/e)	$\lambda_{max}^*$ (nm)	$\epsilon(\times 10^{-4})$ (Lmol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
3-1	<b>29</b>	H	NO <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	91	415	536	4.52
3-2	<b>30</b>	H	NO <sub>2</sub>	H	CF <sub>3</sub>	91	469	531	4.45
3-3	<b>31</b>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	51	384	470	3.19
3-4	<b>32</b>	H	CH <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	91	438	472	3.40
3-5	<b>33</b>	CN	NO <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	83	440	579	5.05
3-6	<b>34</b>	CN	NO <sub>2</sub>	H	CF <sub>3</sub>	82	494	571	5.01
3-7	<b>35</b>	NO <sub>2</sub>	Cl	H	CH <sub>3</sub>	90	449.5	517	3.99
3-8	<b>36</b>	NO <sub>2</sub>	Cl	H	CF <sub>3</sub>	99	503.5	509	4.11
3-9	<b>37</b>	H	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	84	448	502	4.43
3-10	<b>38</b>	H	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>	89	502	501	4.20
3-11	<b>39</b>	H	SO <sub>2</sub> F	H	CH <sub>3</sub>	80	452	522	3.64
3-12	<b>40</b>	H	SO <sub>2</sub> F	H	CF <sub>3</sub>	92	506	519	4.59
3-13	<b>41</b>	Cl	SO <sub>2</sub> F	Cl	CH <sub>3</sub>	88	521	559	6.07
3-14	<b>42</b>	Cl	SO <sub>2</sub> F	Cl	CF <sub>3</sub>	92	575	550	5.82

\*: All the UV-Vis spectra were recorded in acetone

**Table 4.** Yield, MS, and UV-Vis absorption spectra( $\lambda_{max}/\epsilon$ ) of Dye 43~48

(D)

Run	Dye	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>9</sub>	Yield (%)	MS (m/e)	$\lambda_{max}^*$ (nm)	$\epsilon(\times 10^{-4})$ (Lmol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
4-1	<b>43</b>	H	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	96	389	404	2.84
4-2	<b>44</b>	H	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	94	403	401	2.78
4-3	<b>45</b>	H	SO <sub>2</sub> F	H	CH <sub>3</sub>	96	393	417	2.78
4-4	<b>46</b>	H	SO <sub>2</sub> F	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	99	407	415	2.85
4-5	<b>47</b>	Cl	SO <sub>2</sub> F	Cl	CH <sub>3</sub>	91	462	449	2.77
4-6	<b>48</b>	Cl	SO <sub>2</sub> F	Cl	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	91	476	446	2.89

\*: All the UV-Vis spectra were recorded in acetone

향상시키기 위하여 메틸 또는 페닐메틸 치환기를 도입하고 일광견뢰도 및 세탁견뢰도 향상 특성을 나타내는 것으로 알려진 아세트아마이드 또는 트리플루오르아세트아마이드 치환기<sup>18)</sup>를 도입하여 염료 중간체를 합성하였다. 다양한 색상의 분산염료를 얻기 위하여 디아조화물의 아닐린 유도체에 1개 이상의 치환기를 도입하고, 500nm 이상의 장파장 흡수가 가능한 2,3-디

하이드로인돌 유도체<sup>19)</sup> 및 일광견뢰도가 우수하고 황색 내지 오렌지색의 흡수가 가능한 인돌 유도체<sup>20,21)</sup>를 커플러로 사용하여 합성한 염료의 분광학적 특성 결과는 Table 1 ~ Table 4에 나타내었으며, 염료의 디아조화물에 도입한 치환기에 따라서 400~580nm에서 최대흡수를 보여주었고, 27,000~61,000의 몰흡광계수가 높은 황색, 오렌지색, 적색, 마젠타, 자주색 및 청

Table 5. <sup>1</sup>H NMR data of intermediate A-1~2, B-1~2, C-1~2 and Dye 1~48

Dye and Intermediate	<sup>1</sup> H NMR(500MHz, CDCl <sub>3</sub> )
A-1	1.06(s, 3H), 1.14(d, 3H, J=6.5 Hz), 1.26(s, 3H), 2.06(s, 3H), 3.25(q, 1H, J=6.5 Hz), 4.12(d, 1H, J=16.5 Hz), 4.40(d, 1H, J=16 Hz), 6.54(s, 1H), 6.79(d, 1H, J=8.0 Hz), 6.92(d, 1H, J=8.0 Hz), 7.17(s, 1H), 7.22-7.33(m, 5H)
A-2	1.09(s, 3H), 1.16(d, 3H, J=6.5 Hz), 1.28(s, 3H), 3.31(q, 1H, J=6.5 Hz), 4.15(d, 1H, J=16 Hz), 4.43(d, 1H, J=16 Hz), 6.56(d, 1H, J=2.0 Hz), 6.84(dd, 1H, J=8.0, 2.0 Hz), 6.98(d, 1H, J=8.0 Hz), 7.24-7.28(m, 1H), 7.32-7.33(m, 4H), 7.69(s, 1H)
B-1	0.99(s, 3H), 1.16(d, 3H, J=6.5 Hz), 1.25(s, 3H), 2.13(s, 3H), 2.68(s, 3H), 2.89(q, 1H, J=6.5 Hz), 6.67(dd, 1H, J=8.0, 1.8 Hz), 6.82(d, 1H, J=1.5 Hz), 6.91(d, 1H, J=7.5 Hz), 7.24(s, 1H)
B-2	1.01(s, 3H), 1.17(d, 3H, J=6.5 Hz), 1.27(s, 3H), 2.70(s, 3H), 2.96(q, 1H, J=6.5 Hz), 6.76(dd, 1H, J=8.0, 2.0 Hz), 6.80(d, 1H, J=2.0 Hz), 6.96(d, 1H, J=8.0 Hz), 7.84(s, 1H)
C-1	2.10(s, 3H), 2.90(t, 2H, J=8.3 Hz), 3.30(t, 2H, J=8.3 Hz), 4.22(s, 2H), 6.68(dd, 1H, J=8.0, 1.5 Hz), 6.82(d, 1H, J=1.0 Hz), 6.97(d, 1H, J=8.0 Hz), 7.25-7.27(m, 1H), 7.30-7.33(m, 4H), 7.39(s, 1H)
C-2	2.95(t, 2H, J=8.3 Hz), 3.77(t, 2H, J=8.5 Hz), 4.25(s, 2H), 6.73(dd, 1H, J=8.0, 2.0 Hz), 6.78(d, 1H, J=2.0 Hz), 7.02(d, 1H, J=8.0 Hz), 7.26-7.36(m, 5H), 7.81(s, 1H)
1	1.17(s, 3H), 1.19(d, 3H, J=6.5 Hz), 1.30(s, 3H), 2.27(s, 3H), 3.51(q, 1H, J=7.0 Hz), 4.37(d, 1H, J=16 Hz), 4.74(d, 1H, J=16 Hz), 7.27-7.36(m, 6H), 7.59(s, 1H), 7.79(d, 2H, J=9.0 Hz), 7.90(s, 1H), 8.32(d, 2H, J=9.0 Hz), 10.50(s, 1H)
2	1.20(s, 3H), 1.22(d, 3H, J=6.5 Hz), 1.37(s, 3H), 3.58(q, 1H, J=6.8 Hz), 4.39(d, 1H, J=16 Hz), 4.74(d, 1H, J=16 Hz), 7.30-7.38(m, 5H), 7.62(s, 1H), 7.82(s, 1H), 7.83(d, 2H, J=9.0 Hz), 8.33(d, 2H, J=9.0 Hz)
3	1.14(s, 3H), 1.16(d, 3H, J=6.5 Hz), 1.29(s, 3H), 2.23(s, 3H), 2.42(s, 3H), 3.42(q, 1H, J=6.5 Hz), 4.32(d, 1H, J=16 Hz), 4.67(d, 1H, J=16 Hz), 7.26-7.33(m, 7H), 7.57(s, 1H), 7.65(d, 2H, J=8.0 Hz), 7.86(s, 1H), 10.61(s, 1H)
4	1.17(s, 3H), 1.19(d, 3H, J=6.5 Hz), 1.32(s, 3H), 2.42(s, 3H), 3.48(q, 1H, J=6.5 Hz), 4.34(d, 1H, J=16 Hz), 4.66(d, 1H, J=16 Hz), 7.27-7.36(m, 7H), 7.60(s, 1H), 7.66(d, 2H, J=8.0 Hz), 7.77(s, 1H), 12.55(s, 1H)
5	1.20(s, 3H), 1.21(d, 3H, J=6.0 Hz), 1.29(s, 3H), 2.32(s, 3H), 3.58(s, 1H), 4.42(d, 1H, J=16 Hz), 4.82(d, 1H, J=16 Hz), 7.27-7.54(m, 5H), 7.75(s, 1H), 7.88(s, 1H), 7.99(s, 1H), 8.41(s, 1H), 8.62(d, 1H, J=2.5 Hz), 12.91(s, 1H)
6	1.22(s, 3H), 1.23(d, 3H, J=6.5 Hz), 1.31(s, 3H), 3.63(q, 1H, J=6.5 Hz), 4.44(d, 1H, J=16 Hz), 4.80(d, 1H, J=16 Hz), 7.22-7.39(m, 6H), 7.77(s, 1H), 7.78(d, 1H, J=9.5 Hz), 8.45(dd, 1H, J=9.0, 2.5 Hz), 8.61(d, 1H, J=2.5 Hz), 10.25(s, 1H)
7	1.16(s, 3H), 1.18(d, 3H, J=6.5 Hz), 1.28(s, 3H), 2.26(s, 3H), 3.51(q, 1H, J=6.5 Hz), 4.36(d, 1H, J=16 Hz), 4.75(d, 1H, J=16 Hz), 7.28-7.36(m, 5H), 7.49(s, 1H), 7.56(dd, 1H, J=9.0, 2.3 Hz), 7.77-7.80(m, 2H), 7.99(s, 1H), 11.13(s, 1H)
8	1.18(s, 3H), 1.20(d, 3H, J=6.5 Hz), 1.32(s, 3H), 3.54(q, 1H, J=6.5 Hz), 4.38(d, 1H, J=16 Hz), 4.73(d, 1H, J=16 Hz), 7.27-7.37(m, 5H), 7.55-7.58(m, 3H), 7.75(s, 1H), 7.83(d, 1H, J=1.5 Hz)
9	1.17(s, 3H), 1.18(d, 3H, J=6.5 Hz), 1.30(s, 3H), 3.10(s, 3H), 3.50(q, 1H, J=6.8 Hz), 4.36(d, 1H, J=16 Hz), 4.73(d, 1H, J=16 Hz), 7.28-7.36(m, 5H), 7.58(s, 1H), 7.83(d, 2H, J=9.0 Hz), 7.89(s, 1H), 8.02(d, 2H, J=8.5 Hz)
10	1.20(s, 3H), 1.22(d, 3H, J=6.5 Hz), 1.33(s, 3H), 3.25(s, 3H), 3.56(q, 1H, J=7.0 Hz), 4.40(d, 1H, J=16 Hz), 4.72(d, 1H, J=16 Hz), 7.29-7.36(m, 5H), 7.62(s, 1H), 7.81(s, 1H), 7.87(d, 2H, J=8.5 Hz), 8.04(d, 2H, J=8.5 Hz)
11	1.17(s, 3H), 1.19(d, 3H, J=7.0 Hz), 1.30(s, 3H), 2.26(s, 3H), 3.52(q, 1H, J=7.0 Hz), 4.37(d, 1H, J=16 Hz), 4.75(d, 1H, J=16 Hz), 7.28-7.36(m, 5H), 7.58(s, 1H), 7.85(d, 2H, J=8.5 Hz), 7.90(s, 1H), 8.07(d, 2H, J=9.0 Hz)
12	1.21(s, 3H), 1.22(d, 3H, J=7.0 Hz), 1.33(s, 3H), 3.58(q, 1H, J=7.0 Hz), 4.40(d, 1H, J=16 Hz), 4.74(d, 1H, J=16 Hz), 7.29-7.38(m, 5H), 7.62(s, 1H), 7.82(s, 1H), 7.89(d, 2H, J=9.0 Hz), 8.09(d, 2H, J=9.0 Hz)
13	1.21(s, 3H), 1.22(d, 3H, J=6.0 Hz), 1.31(s, 3H), 2.31(s, 3H), 3.59(q, 1H, J=6.5 Hz), 4.40(d, 1H, J=16 Hz), 4.81(d, 1H, J=16 Hz), 7.28-7.37(m, 5H), 7.45(s, 1H), 8.00(s, 1H), 8.15(s, 1H), 8.18(s, 1H), 13.29(s, 1H)
14	1.15(s, 3H), 1.18(d, 3H, J=7.5 Hz), 1.33(s, 3H), 1.56(s, 3H), 3.63(q, 1H, J=6.8 Hz), 4.43(d, 1H, J=16 Hz), 4.79(d, 1H, J=16 Hz), 7.27-7.47(m, 6H), 7.62(s, 1H), 7.80(s, 1H), 8.21(s, 1H)
15	1.16(s, 3H), 1.23(d, 3H, J=5.0 Hz), 1.34(s, 3H), 2.30(s, 3H), 2.97(s, 3H), 3.40(q, 1H, J=5.0 Hz), 7.56(s, 1H), 7.76(s, 1H), 7.80(d, 2H, J=6.5 Hz), 8.33(d, 2H, J=6.5 Hz), 10.48(s, 1H)

Dye and Intermediate	<sup>1</sup> H NMR(500MHz, CDCl <sub>3</sub> )
16	1.17(s, 3H), 1.24(d, 3H, J=7.0 Hz), 1.35(s, 3H), 2.97(s, 3H), 3.45(q, 1H, J=7.0 Hz), 7.58(s, 1H), 7.68(s, 1H), 7.82(d, 2H, J=9.0 Hz), 8.33(d, 2H, J=9.0 Hz)
17	1.09(s, 3H), 1.19(d, 3H, J=5.0 Hz), 1.31(s, 3H), 2.26(s, 3H), 2.42(s, 3H), 2.87(s, 3H), 3.22(q, 1H, J=5.0 Hz), 7.27(d, 2H, J=6.0 Hz), 7.54(s, 1H), 7.65(d, 2H, J=6.0 Hz), 7.75(s, 1H), 10.60(s, 1H)
18	1.01(s, 3H), 1.21(d, 3H, J=6.5 Hz), 1.34(s, 3H), 2.42(s, 3H), 2.89(s, 3H), 3.29(q, 1H, J=6.5 Hz), 7.28(d, 2H, J=8.0 Hz), 7.58(s, 1H), 7.67(d, 2H, J=6.5 Hz), 7.68(s, 1H), 12.56(s, 1H)
19	1.19(s, 3H), 1.24(d, 3H, J=6.0 Hz), 1.34(s, 3H), 2.34(s, 3H), 3.04(s, 3H), 3.53(s, 3H), 7.71-7.97(m, 3H), 8.38(s, 1H), 8.53(d, 1H, J=2.0 Hz), 9.47(s, 1H), 12.93(s, 1H)
20	1.17(s, 3H), 1.26(d, 3H, J=4.5 Hz), 1.35(s, 3H), 3.06(s, 3H), 3.56(q, 1H, J=4.5 Hz), 7.61(s, 1H), 7.73(s, 1H), 7.77(d, 1H, J=6.5 Hz), 8.43(d, 1H, J=6.5 Hz), 8.60(s, 1H), 10.26(s, 1H)
21	1.13(s, 3H), 1.20(d, 3H, J=6.5 Hz), 1.31(s, 3H), 2.28(s, 3H), 2.94(s, 3H), 3.39(q, 1H, J=6.5 Hz), 7.44(s, 3H), 7.55(dd, 1H, J=9.0, 2.5 Hz), 7.73-7.85(m, 3H), 11.00(s, 1H)
22	1.14(s, 3H), 1.22(d, 3H, J=5.0 Hz), 1.32(s, 3H), 2.96(s, 3H), 3.42(q, 1H, J=5.0 Hz), 7.51(s, 1H), 7.57-7.58(m, 2H), 7.61(s, 1H), 7.82(d, 1H, J=1.5 Hz), 11.24(s, 1H)
23	1.13(s, 3H), 1.21(d, 3H, J=6.5 Hz), 1.32(s, 3H), 2.28(s, 3H), 2.94(s, 3H), 3.10(s, 3H), 3.37(q, 1H, J=6.5 Hz), 7.55(s, 1H), 7.74(s, 1H), 7.83(d, 2H, J=8.5 Hz), 8.01(d, 2H, J=8.5 Hz), 10.60(s, 1H)
24	1.16(s, 3H), 1.23(d, 3H, J=6.5 Hz), 1.35(s, 3H), 2.96(s, 3H), 3.10(s, 3H), 3.43(q, 1H, J=6.5 Hz), 7.58(s, 1H), 7.67(s, 1H), 7.86(d, 2H, J=9.0 Hz), 8.03(d, 2H, J=9.0 Hz)
25	1.15(s, 3H), 1.21(d, 3H, J=7.0 Hz), 1.32(s, 3H), 2.29(s, 3H), 2.96(s, 3H), 3.41(q, 1H, J=7.0 Hz), 7.55(s, 1H), 7.75(s, 1H), 7.85(d, 2H, J=8.5 Hz), 8.07(d, 2H, J=9.0 Hz)
26	1.18(s, 3H), 1.24(d, 3H, J=7.0 Hz), 1.36(s, 3H), 2.98(s, 3H), 3.47(q, 1H, J=6.8 Hz), 7.58(s, 1H), 7.68(s, 1H), 7.89(d, 2H, J=8.5 Hz), 8.08(d, 2H, J=9.0 Hz)
27	1.19(s, 3H), 1.24(d, 3H, J=5.0 Hz), 1.35(s, 3H), 2.32(s, 3H), 3.02(s, 3H), 3.53(q, 1H, J=4.5 Hz), 7.40(s, 1H), 7.96(s, 1H), 7.99(s, 1H), 8.17(s, 1H), 13.33(s, 1H)
28	1.20(s, 3H), 1.26(d, 3H, J=5.0 Hz), 1.36(s, 3H), 3.04(s, 3H), 3.55(q, 1H, J=5.0 Hz), 7.56(s, 1H), 7.79(s, 2H), 8.19(s, 1H)
29	2.29(s, 3H), 3.06(t, 2H, J=7.8 Hz), 3.64(t, 2H, J=8.3 Hz), 7.30-7.38(m, 5H), 7.63(s, 1H), 7.77(d, 2H, J=9.0 Hz), 7.94(s, 1H), 8.32(d, 2H, J=9.0 Hz), 10.47(s, 1H)
30	3.13(t, 2H, J=8.5 Hz), 3.71(t, 2H, J=8.5 Hz), 4.55(s, 2H), 7.30-7.40(m, 5H), 7.66(s, 1H), 7.81(d, 2H, J=9.0 Hz), 7.84(s, 1H), 8.33(d, 2H, J=9.0 Hz)
31	2.25(s, 3H), 2.42(s, 3H), 3.02(t, 2H, J=8.0 Hz), 3.53(t, 2H, J=8.5 Hz), 4.47(s, 2H), 7.26-7.37(m, 7H), 7.61-7.65(m, 3H), 7.91(s, 1H), 10.59(s, 1H)
32	2.42(s, 3H), 3.08(t, 2H, J=8.5 Hz), 3.60(t, 2H, J=8.5 Hz), 4.47(s, 2H), 7.29-7.38(m, 7H), 7.64-7.67(m, 3H), 7.81(s, 1H), 12.54(s, 1H)
33	2.33(s, 3H), 3.21(s, 2H), 3.73(s, 2H), 4.60(s, 2H), 7.29-7.40(m, 5H), 7.83(s, 1H), 8.02(s, 1H), 8.41(s, 1H), 8.56(d, 2H, J=2.0 Hz), 13.01(s, 1H)
34	3.14(t, 2H, J=7.8 Hz), 3.78(t, 2H, J=8.0 Hz), 4.61(s, 2H), 7.30-7.41(m, 5H), 7.76(s, 1H), 7.77(d, 1H, J=9.0 Hz), 7.86(s, 1H), 8.44(dd, 1H, J=9.3, 2.8 Hz), 8.59(d, 1H, J=2.5 Hz), 10.24(s, 1H)
35	3.05(t, 2H, J=8.0 Hz), 3.63(t, 2H, J=8.5 Hz), 4.52(s, 2H), 7.29-7.37(m, 5H), 7.52(s, 1H), 7.54(dd, 1H, J=9.0, 2.0 Hz), 7.75-7.77(m, 2H), 8.00(s, 1H), 11.07(s, 1H)
36	3.08(t, 2H, J=8.5 Hz), 3.68(t, 2H, J=8.0 Hz), 4.53(s, 2H), 7.28-7.39(m, 5H), 7.57(s, 1H), 7.55-7.60(m, 3H), 7.75(s, 1H), 7.80(s, 1H), 11.00(s, 1H)



Dye and Intermediate	<sup>1</sup> H NMR(500MHz, CDCl <sub>3</sub> )
37	2.27(s, 3H), 3.05(t, 2H, J=8.8 Hz), 3.09(s, 3H), 3.62(t, 2H, J=8.3 Hz), 4.52(s, 2H), 7.29-7.38(m, 5H), 7.63(s, 1H), 7.82(d, 2H, J=8.5 Hz), 7.93(s, 1H), 8.01(d, 2H, J=8.5 Hz), 10.64(s, 1H)
38	3.10(s, 3H), 3.11(t, 2H, J=8.3 Hz), 3.70(t, 2H, J=8.3 Hz), 4.54(s, 2H), 7.29-7.38(m, 5H), 7.70(s, 1H), 7.83(s, 1H), 7.86(d, 2H, J=8.5 Hz), 8.02(d, 2H, J=8.5 Hz)
39	2.28(s, 3H), 3.06(t, 2H, J=8.5 Hz), 3.65(t, 2H, J=9.0 Hz), 4.54(s, 2H), 7.29-7.38(m, 5H), 7.63(s, 1H), 7.84(d, 2H, J=8.5 Hz), 7.94(s, 1H), 8.06(d, 2H, J=9.0 Hz)
40	3.13(t, 2H, J=8.5 Hz), 3.72(t, 2H, J=8.5 Hz), 4.60(s, 2H), 7.29-7.40(m, 5H), 7.66(s, 1H), 7.84(s, 1H), 7.87(d, 2H, J=8.5 Hz), 8.08(d, 2H, J=9.0 Hz)
41	2.18(s, 3H), 3.12(t, 2H, J=7.5 Hz), 3.73(t, 2H, J=8.0 Hz), 4.60(s, 2H), 7.28-7.40(m, 6H), 7.46(s, 1H), 7.97(s, 1H), 8.17(s, 1H), 13.36(s, 1H)
42	3.15(t, 2H, J=7.8 Hz), 3.77(t, 2H, J=8.3 Hz), 4.59(s, 2H), 7.29-7.41(m, 5H), 7.50-8.00(m, 3H), 8.19(s, 1H), 13.74(s, 1H)
43	3.06(s, 3H), 3.84(s, 3H), 7.40-7.46(m, 5H), 7.87(d, 2H, J=9.0 Hz), 7.96(d, 2H, J=8.5 Hz), 8.63-8.65(m, 1H)
44	1.44(t, 2H, J=7.3 Hz), 3.05(s, 3H), 4.30(q, 2H, J=7.5 Hz), 7.39-7.42(m, 2H), 7.47-7.49(m, 1H), 7.57-7.97(m, 5H), 7.85(d, 2H, J=7.0 Hz), 7.96(d, 2H, J=7.0 Hz), 8.64-8.66(m, 1H)
45	3.85(s, 3H), 7.40-7.48(m, 3H), 7.57-7.61(m, 3H), 7.63-7.66(m, 2H), 7.89(d, 2H, J=8.5 Hz), 8.02(d, 2H, J=9.0 Hz), 8.63-8.65(m, 1H)
46	1.45(t, 2H, J=7.5 Hz), 4.30(q, 2H, J=7.5 Hz), 7.42-7.45(m, 2H), 7.48-7.50(m, 1H), 7.58-7.64(m, 6H), 7.88(d, 2H, J=8.5 Hz), 8.02(d, 2H, J=8.5 Hz), 8.64-8.66(m, 1H)
47	3.88(s, 3H), 7.46-7.48(m, 3H), 7.60-7.67(m, 6H), 8.18(s, 1H), 8.67-8.69(m, 1H)
48	1.48(t, 2H, J=7.3 Hz), 4.32(q, 2H, J=7.0 Hz), 7.45-7.50(m, 3H), 7.60-7.64(m, 5H), 7.65(s, 1H), 8.22(s, 1H), 8.69-8.71(m, 1H)

색의 다양한 색상을 갖는 염료를 얻을 수 있었다.

Figure 2는 *N*-[2,3-디하이드로-2,3,3-트리메틸-1-(1-페닐메틸)-1*H*-인돌-6-일]-아세트아마이드(A-1)를 커플러로 사용하여 합성한 염료 중 1, 3, 5, 7, 11 및 13의 UV-Vis 스펙트럼으로 염료의 디아조화물에 도입한 치환기에 따라 최대흡수파장이 460~570nm로 변화하는 결과를 보여주었다. 염료별 흡수강도의 변화는 염료의 몰 흡광계수 차이가 아니라 염료의 농도를 달리해서 측정한 결과이다.

염료의 디아조화물의 4번 위치에 전자 끌기기인 니트로기가 도입된 염료 1, 2, 15, 16, 29, 30은 전자 주개기인 메틸기가 도입된 염료 3, 4, 17, 18, 31, 32와 비교하여 최대흡수파장이 60~70nm 장파장 이동하였고 염료의 색상은 황색에서 적색 또는 마젠타로 변화하였으며, 염료 1, 2, 15, 16, 29, 30의 디아조화물의 2번 위치에 전자 끌기기인 시아노기가 치환된 염료 5, 6, 19, 20, 33, 34의 최대흡수파장은 40nm 정도 장파장 이동하였고 염료의 색상은 적색 또는 마젠타에서 자주색 또는 청색으로 변화하였다.

디아조화물의 4번 위치에 플루오르술포닐기가 도입된 염료 11, 12, 25, 26, 39, 40의 2번과 5번 위치에 전자 끌기기인 클

로린기가 치환된 염료 13, 14, 27, 28, 41, 42의 최대흡수파장은 30~40nm 장파장 이동하였으며, 49,000~61,000의 높은 몰 흡광계수를 보여주었다. 메틸술포닐기가 디아조화물의 4번 위치에 도입된 염료 9, 10, 23, 24, 37, 38은 플루오르술포닐기가 치환된 염료보다 20nm 정도 단파장 이동하는 것으로 나타났다.

커플러의 치환기에 따른 염료의 특성을 연구하기 위하여 2,3-디하이드로인돌 유도체 A-1, A-2, B-1, B-2, C-1, C-2 및 인돌 유도체 D-1, D-2와 같이 8종의 커플러를 사용하여 염료를 합성하였으며, Figure 3에서 디아조화물로 4-메틸술포닐아닐린과 A-1, A-2, B-1, B-2, C-1, C-2, D-1 및 D-2의 커플러를 사용하여 합성한 염료 9, 10, 23, 24, 37, 38, 43, 44의 UV-Vis 스펙트럼을 나타내었다. 인돌 유도체 D-1 및 D-2를 도입한 염료는 2,3-디하이드로인돌 유도체 A-1, A-2, B-1, B-2, C-1, C-2를 도입한 염료보다 90~100nm 단파장 이동하였고, 염료의 색상은 적색에서 황색으로 변화하였다. 메틸, 페닐메틸, 아세트아마이드 또는 트리플루오르아세트아마이드 치환기를 도입한 A-1, A-2, B-1, B-2, C-1, C-2의 커플러를 사용하여 합성한 염료의 최대흡수파장 변화는 10nm 이내였으며,

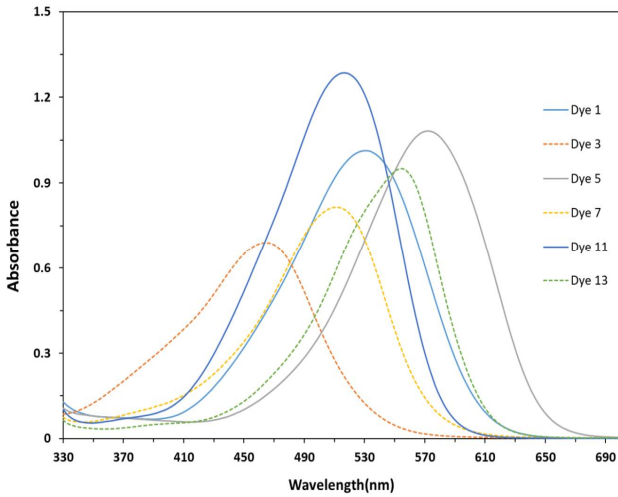


Figure 2. UV-Vis spectra of the dyes using various diazo compounds with coupler A-1.

인돌 유도체 D-1과 D-2를 사용하여 합성한 염료도 최대흡수파장 및 염료의 색상이 유사하게 나타났다.

따라서 같은 디아조화물을 사용하였을 때 2,3-디하이드로인돌 및 인돌 유도체에 도입된 다양한 치환기가 분광학적 흡수특성 및 염료의 색상에 영향을 주지 않음을 확인할 수 있었다.

### 3.2 염색 특성

본 연구에서 합성한 신규 아조계 분산염료 48종을 Figure 1의 초임계 유체 염색기를 이용하여, 계면활성제 및 분산제를 포함하지 않는 순수한 고체상태의 합성 염료를 사용하여 정련이 된 100% 폴리에스테르 더블니트 원단 10g을 염료 농도 0.5% o.w.f.로 120°C, 250bar에서 2시간 동안 염색을 진행하여 황색, 오렌지색, 적색, 마젠타, 자주색 및 청색의 다양한 색상을 갖는 염색물을 얻을 수 있었으며, Table 6에 염색된 폴리에스테르 섬유를 나타내었다.

염료의 폴리에스테르 섬유에 대한 염착 특성을 확인하기 위하여 반응기에 남아있는 미고착 염료를 아세톤에 용해시키고 아세톤을 감압 증류한 다음, 미고착된 염료의 무게를 측정하여 얻은 흡진율을 Table 7에 나타내었다. 합성 염료의 대부분은 폴리에스테르 섬유에 염색이 균일하게 잘 되는 것을 확인하였으며 60~90%의 흡진율을 나타내어 폴리에스테르 섬유에 염착이 잘 되는 것으로 판단되었다.

염료 43~48의 염색물에서 *N*-메틸 치환된 D-1 커플러를 사용한 염료의 염색물 43, 45, 47이 *N*-에틸 치환된 D-2 커플러를 사용한 염색물 44, 46, 48보다 진하게 염색되어 D-1 커플러를 사용한 염료가 염착성이 우수함을 알 수 있었다.

### 3.3 견뢰도 특성

신규 아조계 분산염료 48종을 0.5% o.w.f.로 초임계 유체 염색한 폴리에스테르 섬유를 환원 세정 등의 수세 과정 없이 일

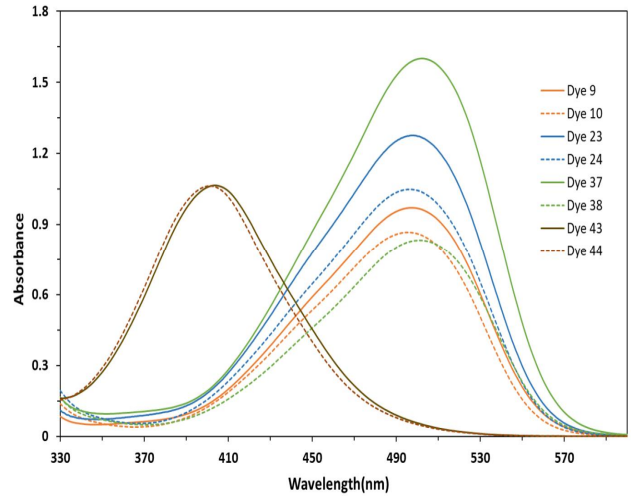


Figure 3. UV-Vis spectra of the dyes using various couplers with 4-methylsulfonylaniline as diazo component.

광, 세탁, 땀(산성/알칼리성) 견뢰도를 측정하였으며, 이들 중에서 일광견뢰도가 3~4급 이상인 염색물 25종의 견뢰도 측정 결과를 Table 7에 나타내었다.

일광견뢰도는 15종의 염색물이 4급 이상으로 우수한 결과를 보였으며, 세탁견뢰도의 변퇴색 및 오염은 일부 염색물을 제외하고 대부분 4급 이상으로 측정되어 합성 염료가 폴리에스테르 섬유에 잘 고착되었으며 세탁내구성도 우수함을 확인하였다. 땀견뢰도는 산성 조건과 알칼리성 조건에서 측정하였으며 일부 염색물에서 나일론 오염이 3급으로 비교적 낮게 나타났으나 대부분 염색물의 변퇴색 및 오염은 4급 이상으로 우수한 수준이었으며, 일부 염색물을 제외하고 견뢰도 전반에 걸쳐 우수한 특성을 나타내었다.

견뢰도 특성 결과를 보면 염료 30을 제외하고 전자 끌기인 니트로기가 4번 위치에 치환된 디아조화물을 사용한 염료들을 적용한 염색물들은 2~3급의 낮은 일광견뢰도를 나타내어 초임계 유체염색용 염료로 적합하지 않음을 알 수 있었다. 4-메틸술폰닐아닐린을 디아조화물로 사용한 염료 9, 10, 24, 37, 38, 43, 44의 염색물이 우수한 견뢰도 특성을 나타내어 메틸술폰닐기가 도입된 염료가 폴리에스테르 섬유와의 친화성이 우수하여 섬유 내부로 균일하게 확산되어 우수한 견뢰도 특성을 나타내는 것으로 판단되었다. 또한, 황색 내지 오렌지색 염료의 커플러로 사용되는 인돌 유도체 D-1 또는 D-2가 도입된 염료 43, 44, 47, 48의 염색물은 견뢰도 전반에 걸쳐 4~5급의 우수한 특성을 보여주었다.

2,3-디하이드로인돌 유도체 중에서 A-1 또는 A-2를 도입하여 합성한 염료 4, 5, 7, 9, 10, 11, 12, 14의 염색물이 우수한 견뢰도 특성을 나타내어 메틸페닐과 메틸이 치환된 A-1 또는 A-2 커플러가 메틸이 치환된 B-1, B-2 또는 페닐메틸이 치환된 C-1, C-2보다 이산화탄소에 용해도가 높아 폴리에스테르 섬유에 대한 흡착 및 확산이 우수하여 견뢰도 특성이 개선되는 것으로 판단되었다.

**Table 6.** PET fibers dyed in ScCO<sub>2</sub>(0.5% o.w.f.)

Dye	Dyed color	Dye	Dyed color	Dye	Dyed color
1		17		33	
2		18		34	
3		19		35	
4		20		36	
5		21		37	
6		22		38	
7		23		39	
8		24		40	
9		25		41	
10		26		42	
11		27		43	
12		28		44	
13		29		45	
14		30		46	
15		31		47	
16		32		48	

**Table 7.** Color fastness and exhaustion(%) of PET fibers dyed with 0.5% o.w.f.

Color fastness		Dye									
		4	5	7	9	10	11	12	14		
Light	Change in color	4	3-4	3-4	4-5	4-5	4	4	3-4		
	Change in color	3	4-5	4	4-5	4-5	4	4	4		
Washing	Staining	Acetate	4	4-5	4	4-5	4-5	4-5	4-5	4	
		Cotton	4	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	
		Nylon	3	4-5	4	4-5	4-5	4	4	4	
		PET	3-4	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	
		Acrylic	4	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	
		Wool	3-4	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	
		Change in color	4	4	4	4-5	4	4-5	4	4	
Perspiration	Acid	Cotton	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5	4-5	
		Staining	Nylon	4	4	4	3-4	4	4-5	4	4
			PET	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5	4-5
	Alkali	Change in color	4	4	4	4-5	4-5	4-5	4	4	
		Staining	Cotton	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
Nylon			4	4	4	4-5	4-5	4-5	4	4	
PET	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5			
Exhaustion(%)		74	70	84	84	89	74	82	88		

Color fastness		Dye									
		17	18	21	24	30	31	32	35		
Light	Change in color	4	3-4	3-4	4-5	3-4	3-4	4	3-4		
	Change in color	3	4	4-5	4-5	3	4-5	4	4		
Washing	Staining	Acetate	3	4	4-5	4	4	4-5	4	4-5	
		Cotton	4	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5	
		Nylon	3	4	4-5	3-4	3	4-5	4	4	
		PET	3-4	4-5	4-5	4	3-4	4-5	4-5	4-5	
		Acrylic	4	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5	
		Wool	3	4-5	4-5	4	4	4-5	4-5	4-5	
		Change in color	3	4	4	4-5	4	4-5	4	4	
Perspiration	Acid	Cotton	3-4	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5	4-5	
		Staining	Nylon	3	4	4	3-4	4	4-5	4	4
			PET	3-4	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5	4-5
	Alkali	Change in color	3	4	3-4	4-5	4	4-5	4	4	
		Staining	Cotton	3-4	4-5	4	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
Nylon			3	4	3	4	4	4-5	4	4	
PET	3-4	4-5	3-4	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5			
Exhaustion(%)		62	84	88	88	80	72	84	82		

Color fastness		Dye									
		37	38	40	43	44	45	46	47	48	
Light	Change in color	4-5	4-5	4	4-5	4-5	3-4	3-4	4-5	4-5	
	Change in color	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4	4	4-5	4-5	
Washing	Staining	Acetate	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
		Cotton	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
		Nylon	4-5	4-5	4	4	4-5	4	4	4-5	4-5
		PET	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
		Acrylic	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
		Wool	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
Perspiration	Acid	Change in color	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4	4	4-5	4-5
		Staining	Cotton	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
		Nylon	4-5	4	4	4	3-4	4	4	4	4
	Alkali	PET	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
		Change in color	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4	4	4-5	4-5
		Staining	Cotton	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
Nylon	4-5	4-5	4	4-5	4	4	4	4-5	4-5		
PET	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5		
Exhaustion(%)		74	80	92	81	66	94	94	86	76	

### 4. 결 론

폴리에스테르 섬유에 초임계 유체 염색 기술의 적용이 가능하고, 다양한 색상 및 높은 색상강도와 우수한 내구성을 가지는 초임계 유체 염색용 분산염료 합성을 위하여 디아조화물의 아닐린 유도체에 1개 이상의 치환기를 도입하고 인돌 유도체로 *N*-[2,3-디하이드로-2,3,3-트리메틸-1-(1-페닐메틸)-1*H*-인돌-6-일]-아세트아마이드, 2,2,2-트리플루오르-*N*-[2,3-디하이드로-2,3,3-트리메틸-1-(1-페닐메틸)-1*H*-인돌-6-일]-아세트아마이드, *N*-[2,3-디하이드로-2,3,3-트리메틸-1-(1-메틸)-1*H*-인돌-6-일]-아세트아마이드, 2,2,2-트리플루오르-*N*-[2,3-디하이드로-2,3,3-트리메틸-1-(1-메틸)-1*H*-인돌-6-일]-아세트아마이드, *N*-[2,3-디하이드로-1-(1-페닐메틸)-1*H*-인돌-6-일]-아세트아마이드, 2,2,2-트리플루오르-*N*-[2,3-디하이드로-1-(1-페닐메틸)-1*H*-인돌-6-일]-아세트아마이드, 1-메틸-2-페닐인돌 또는 1-에틸-2-페닐인돌 커플러를 사용하여 400~580nm에서 최대 흡수를 보여주고 27,000~61,000의 몰흡광계수가 높은 황색, 오렌지색, 적색, 마젠타, 자주색 및 청색의 다양한 색상을 갖는 신규 아조계 분산염료 48종을 합성하였다. 합성 염료 48종을 폴리에스테르 섬유에 초임계 유체 염색하여 대부분의 염료가 만족할 만한 흡진율로 염착이 잘 되는 것을 확인하였다. 염색물의 일광, 세탁, 땀(산성/알칼리성) 견뢰도 측정 결과 15종의 염색물이 일광 견뢰도 4급 이상의 우수한 일광 견뢰도를 보여 주었으며, 세탁견뢰도의 변퇴색 및 오염은 대부분 4급 이상으

로 측정되어 합성 염료가 폴리에스테르 섬유에 잘 고착되었음을 확인할 수 있었고, 땀 견뢰도의 변퇴색 및 오염도 일부 염색물의 나일론 오염을 제외하고 대부분 4급 이상으로 우수한 수준을 보여주었다. 흡진율 및 견뢰도 결과에 의하면 4-메틸술폰 포닐아닐린을 디아조화물로 사용한 염료들의 염색물과 *N*-[2,3-디하이드로-2,3,3-트리메틸-1-(1-페닐메틸)-1*H*-인돌-6-일]-아세트아마이드, 2,2,2-트리플루오르-*N*-[2,3-디하이드로-2,3,3-트리메틸-1-(1-페닐메틸)-1*H*-인돌-6-일]-아세트아마이드, 1-메틸-2-페닐인돌 또는 1-에틸-2-페닐인돌을 커플러로 사용한 대부분 염료들의 염색물이 우수한 견뢰도 특성을 나타내는 것을 확인하였다.

따라서 본 연구에서 합성한 신규 아조계 분산 염료가 폴리에스테르 섬유의 초임계 유체 염색에 적합한 것으로 판단된다.

### 감사의 글

본 논문은 산업통상자원부 물 없는 컬러산업 육성사업으로 수행된 연구결과입니다(과제번호 : 10078329, 과제명 : 200kg급 초임계유체 염색설비 및 염색공정기술 개발).

### References

1. E. Schollmeyer, D. Knittel, H. J. Buschmann, DE3906724(1990).

2. W. Saus, D. Knittel, and E. Schollmeyer, Voltammetric Determination of Reducing Agents and Dyestuffs in Textile Printing Pastes, *Fresenius of Journal of Analytical Chemistry*, **338**(8), 912(1990).
3. D. Knittel, W. Saus, and E. Schollmeyer, Voltammetrische Untersuchungen zur Stabilität von Reduktionsmitteln in Druckpasten, *Melliand Textilber*, **71**, 629(1990).
4. A. Hou, B. Chen, J. Dai, and K. Zhang, Using Supercritical Carbon Dioxide as Solvent to Replace Water in Polyethylene Terephthalate(PET) Fabric Dyeing Procedures, *Journal of Cleaner Production*, **18**(10), 1009(2010).
5. M. Banchemo, S. Sicardi, A. Ferri, and L. Manna, Supercritical Dyeing of Textiles -From the Laboratory Apparatus to the Pilot Plant, *Textile Research Journal*, **78**(3), 217(2008).
6. M. V. D. Kraan, Process and Equipment Development for Textile Dyeing in Supercritical Carbon Dioxide, Ph.D. Thesis, Delft University of Technology, 2005.
7. J. Long, Y. Ma, and J. Zhao, Investigations on the Level Dyeing of Fabrics in Supercritical Carbon Dioxide, *The Journal of Supercritical Fluids*, **57**(1), 80(2011).
8. K. H. Chang, H. K. Bae, and J. J. Shim, Dyeing of PET Textile Fibers and Films in Supercritical Carbon Dioxide, *Korean Journal of Chemical Engineering*, **13**(3), 310(1996).
9. H. Zheng, J. Zhang, J. Yan, and L. Zheng, An Industrial Scale Multiple Supercritical Carbon Dioxide Apparatus and Its Eco-friendly Dyeing Production, *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, **16**(3), 272(2016).
10. E. Bach, E. Cleve, and E. Schollmeyer, Past, Present and Future of Supercritical Fluid Dyeing Technology, *Review of Progress in Coloration and Related Topics*, **32**(1), 88(2002).
11. T. Kim, Predicting Diffusion Behavior of Disperse Dyes in Polyester Fibers during Supercritical Dyeing Process, Ph.D. Thesis, Seoul National University, 2020.
12. C. Tsai, H. Lin, and M. Lee, Solubility of C.I. Disperse Violet 1 in Supercritical Carbon Dioxide with or without Cosolvent, *Journal of Chemical and Engineering Data*, **53**(9), 2163(2008).
13. S. R. Shin, K. L. An, S. Lee, S. E. Lee, E. Ko, C. Kim, and K. Jun, Synthesis of Azo based Disperse Dyes for Dyeing Polyester Fiber in Supercritical Carbon Dioxide, *Textile Coloration and Finishing*, **31**(3), 135(2019).
14. K. Jun, S. R. Shin, K. L. An, C. Kim, Korea Pat. 10-1842495(2018).
15. S. M. Cho, S. C. Choi, J. H. Lyu, and T. Hori, Dyeing of Polypropylene Fibers in Supercritical Carbon Dioxide, *Journal of the Korean Fiber Society*, **38**(11), 564(2001).
16. I. I. Jung, S. Y. Lee, G. B. Lim, and J. H. Ryu, Supercritical Fluid Dyeing of Polyester Fiber with Two Different Dispersion Dyes, *Clean Technology*, **17**(2), 110 (2011).
17. H. Choi, S. Park, T. Kim, and T. Song, A Study of Dyeing Properties of PET Fabrics under Supercritical CO<sub>2</sub> Depending on Test Condition: by Temperature, Pressure, Leveling Time, *Textile Coloration and Finishing*, **31**(1), 14(2019).
18. M. A. Weaver, Disperse Dyes: A Dye Chemist's Perspective, *AATCC Review*, **3**(1), 17(2003).
19. M. R. James, R. Bradbury, WO028447(1995).
20. K. Jun, S. R. Shin, K. L. An, C. Kim, Korea Pat. 10-1286113(2013).
21. K. Jun, S. R. Shin, K. L. An, C. Kim, Korea Pat. 10-1359445(2014).

## Authors

- 신승림** 한국화학연구원 책임연구원  
**안경룡** 한국화학연구원 선임연구원  
**이선혜** 한국화학연구원 연구원  
**고은희** 한국섬유소재연구원 선임연구원  
**이인열** 한국섬유소재연구원 수석연구원  
**김창일** ㈜아크로마코리아 연구소장  
**전 근** 한국화학연구원 책임연구원