(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
D06M 13/288

(45) 공고일자 1999년06월15일
(11) 등록번호 10-0201800
(24) 등록일자 1999년03월16일

(21) 출원번호 10-1991-0019057
(22) 출원일자 1991년10월29일
(65) 공개번호 특1992-0008260
(43) 공개일자 1992년05월27일

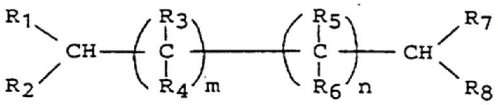
(30) 우선권주장 90 13456 1990년10월30일 프랑스(FR)
(73) 특허권자 소시에떼 프랑세즈 헥스트 프리드리 데쉬망
프랑스 92800 뿌또 테라세 벨리니 1 뚜르 로우셀-헥스트
(72) 발명자 디디에르 윌헬름
프랑스공화국 92130 이시-레-물레뇌 뤼 디데로 26
이사벨르 피에띠에르
프랑스공화국 94600 스와지-르-르와 애브뉘 뒤 25 우1944 5
(74) 대리인 주성민

심사관 : 홍재영

(54) 셀룰로오스 교차 결합제로서의 알칸폴리카르복실산 유도체의 용도, 신규 유도체 및 직물 가공제

요약

본 발명은 하기 일반식(I)의 알칸폴리카르복실산 유도체의 셀룰로오스 교차 결합제로서의 용도 및, 그를 함유하는 직물 가공제 및 신규 유도체 (I)에 관한 것이다.



(I)

상기 식에서, n 및 m은 동일하거나 또는 상이한 것으로서 0 또는 1이고,

R_1, R_3, R_5 및 R_7은 수소 원자 또는 카르복실기를 나타태며 (단, 상기 치환체 R_1, R_3, R_5 및 R_7 중에서 2개 이상은 카르복실기임),

R_2, R_4, R_6 및 R_7은 수소 원자 또는 -PO(OH)(OR)기 (여기에서, R은 수소 원자 또는 C_1-C_4 알킬기임)를 나타낸다 (단, 상기 치환체 R_2, R_4, R_6 및 R_8 중에서 1개만이 -PO(OH)(OR)기임).

명세서

[발명의 명칭]

셀룰로오스 교차 결합제로서의 알칸폴리카르복실산 유도체의 용도, 신규 유도체 및 직물 가공제

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 셀룰로오스 교차 결합제로서의 알칸폴리카르복실산 유도체의 용도, 신규 유도체 및 직물 가공제에 관한 것이다.

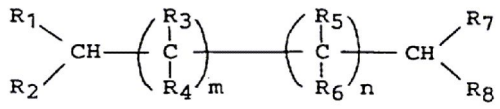
셀룰로오스 패브릭(fabric)에 구김 방지성을 부여하는데 가장 통상적으로 사용되는 셀룰로오스 교차 결합제는 우레아, 4,5-디히드록시 에틸렌우레아, 에틸렌우레아 등의 다양한 아미드류와의 포름알데히드 부가 생성물이 있으며, 이들은 임의로 메탄올로 에스테르화되어 1,3-디메틸올-4,5-디히드록시 에틸렌우레아(DMDHEU) 등의 N-메틸올 또는 N-메틸올아미드 유도체의 상태로 된다. 그러나, 이러한 직물 가공제는 셀룰로오스 패브릭 상에 이들을 적용시키는 동안 뿐만 아니라, 이러한 패브릭을 보존 및 사용하는 동안에도 포름알데히드를 방출한다. 이러한 단점을 개선하기 위한 시도로서, 셀룰로오스를 임의적으로 포시핀산, 포스폰산, 인산 또는 폴리인산의 알칼리 금속염으로 구성된 군으로부터 선택된 교차 결합 촉매의 존재 하에, 유리 폴리카르복실산 또는 염화 폴리카르복실산과 교차 결합시키거나 [가글리아르디(Gagliardi) 및 쉬페(shippee), American dyestuff reporter, 제52권, 제300-303페이지(1963년), 로우랜드 등 (Rowland et al.), Textile Research Journal, 제37권, 제933-941페이지. (1967년) 동 제38권, 제634-643페이지(1968년) 및 미합중국 특허 제3526048호 및 동 제4820307호 참조], 또는 시안아미드의 존재 하에 폴리포스폰산과 교차 결합시키는 것이 제안되었다 [터너(J. Turner), Text. Res. J., 제49권, 제244페이지 (1979년)]. 그러나, 이러한 교차 결합제는 전체적으로 만족스럽지 않고, 그중의 일부는 가격이 비싸고 물에 대한 용해성이 낮으며, 다른 일부는 가정에서의 세탁에 의하여 용이하게 제거되는 직물 가공제를 제공한다.

이러한 단점들 개선하기 위하여, 출원인은 알칸폴리카르복실산 유도체가 셀룰로오스 직물에 월등한 구김 방지성과 더불어, 변색시키지 않으면서 세탁에 대한 양호한 내구성을 제공하는 주목할 만한 셀룰로오스

의 교차 결합제라는 경이로운 사실을 발견하였다.

본 발명은 하기 일반식(I)의 알칸폴리카르복실산 유도체의 셀룰로오스 교차 결합제로서의 용도에 관한 것이다.

화학식 1



상기 식에서, n 및 m은 동일하거나 또는 상이한 것으로서 0 또는 1이고,

R_1, R_3, R_5 및 R_7은 수소 원자 또는 카르복실기를 나타내며 (단, 상이 치환체 R_1, R_3, R_5 및 R_7 중에서 2개 이상은 카르복실기임),

R_2, R_4, R_6 및 R_7은 수소 원자 또는 -PO(OH)(OR)기 (여기에서, R은 수소 원자 또는 C_1-C_4 알킬기임)를 나타낸다 (단, 상기 치환체 R_2, R_4, R_6 및 R_8 중에서 1개만이 -PO(OH)(OR)기임).

C_1-C_4 알킬기로는, 예를들면 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸 또는 2-메틸프로필 기가 있으며, 메틸 또는 에틸기가 바람직하다.

상기 알칸폴리카르복실산 중에서, 다음의 산들이 바람직하다.

1. 포스포노숙신산
2. 1-포스포노-1,3-프로판디카르복실산
3. 2-포스포노-1,3-프로판디카르복실산
4. 1-포스포노-1,2-프로판디카르복실산
5. 2-포스포노-1,3-프로판디카르복실산
6. 3-포스포노-1,3-프로판디카르복실산
7. 1-포스포노 트리카르발릴산
8. 2-포스포노 트리카르발릴산
9. 1-포스포노-1,2-부탄디카르복실산
10. 2-포스포노-1,2-부탄디카르복실산
11. 3-포스포노-1,2-부탄디카르복실산
12. 4-포스포노-1,2-부탄디카르복실산
13. 1-포스포노-1,2-부탄디카르복실산
14. 2-포스포노-1,3-부탄디카르복실산
15. 3-포스포노-1,3-부탄디카르복실산
16. 4-포스포노-1,3-부탄디카르복실산
17. 1-포스포노-1,4-부탄디카르복실산
18. 2-포스포노-1,4-부탄디카르복실산
19. 2-포스포노-2,3-부탄디카르복실산
20. 1-포스포노-1,2,3-부탄트리카르복실산
21. 2-포스포노-1,2,3-부탄트리카르복실산
22. 3-포스포노-1,2,3-부탄트리카르복실산
23. 4-포스포노-1,2,3-부탄트리카르복실산
24. 1-포스포노-1,2,4-부탄트리카르복실산
25. 2-포스포노-1,2,4-부탄트리카르복실산
26. 3-포스포노-1,2,4-부탄트리카르복실산
27. 4-포스포노-1,2,4-부탄트리카르복실산

28. 1-포스포노-1,2,3,4-부탄트리카르복실산

29. 2-포스포노-1,2,3,4-부탄트리카르복실산

30. 에톡시히드록시포스포릴숙신산

본 발명에 의한 산 중에서, 다음의 산들이 특히 바람직하게 사용될 수 있다.

- 포스포노숙신산,

- 포스포노트리카르발릴산,

- 포스포노프로판디카르복실산,

- 포스포노프로판트리카르복실산

- 포스포노부탄디카르복실산

- 포스포노부탄트리카르복실산

- 포스포노부탄테트라카르복실산

- 1-포스포노-1,3-프로판디카르복실산

- 1,2,4-포스포노부탄트리카르복실산

- 2-포스포노-1,2,3,4-부탄테트라카르복실산

- 에톡시히드록시포스포릴숙신산

본 발명에 따라 사용할 수 있는 알칸폴리카르복실산에 관하여는 일반적으로 기술되어 있으며, 이들은, 예를들면 문헌 [HOUBEN-WEYL, Methoden Der Organischen Chemie, 제12권, 제1호, 제348-350페이지, Goerg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963년 및 부록 E2, 제300-486페이지]에 기재된 것과 같은 공지의 방법에 의해 상업적인 제품으로부터 얻을 수 있다. 대부분의 이러한 산들은 트리에틸포스파이트의 대응하는 에틸 알켄폴리카르복실레이트 상의 미카엘(Michael) 반응에 의하여 가장 빈번하게 제조되는 대응하는 폴리에스테르의 산 가수분해에 의하여 제조된다. 본 발명의 후술되는 화합물인 상기 일반식(I)에 대응하는 알칸폴리카르복실산은 셀룰로오스 패브릭의 가공에 적용될 수 있는 유용한 성질을 나타내는데, 특히 셀룰로오스 패브릭에 구김 방지성을 부여한다. 이들은, 예를 들면 면 등의 100% 셀룰로오스 제품 뿐만 아니라, 예를 들면 폴리에스테르 면 또는 폴리에스테르 레이온 등의 혼합물을 함유하는 직조 또는 부직 셀룰로오스 패브릭에 적합하다. 이러한 혼합물은 적어도 20%의 셀룰로오스를 함유하는 것이 바람직하나, 필수적인 일은 아니다. 본 발명에 의한 화합물을 사용하여, 무색 직물 뿐만 아니라 날염 직물, 염색 직물, 사염 직물, 크로스 염색 직물(cross-dyed) 및 이들과 유사한 직물 등의 유색 직물을 효과적으로 처리할 수 있다. 유리 히드록시기를 가진 섬유를 함유하는 물질도 처리할 수 있다.

본 발명에 의한 화합물을 처리할 물질에 사용하는 경우는 촉매의 존재 하에 사용하는 것이 일반적이나, 필수적은 아니다. 촉매로는 염산, 황산, 플루오로붕산, 인산, 아인산, 차아인산, 글리콜산, 말레인산, 락트산, 시트르산, 타르타르산 및 수산 등의 산이 특히 적합하고, 또한 염화마그네슘 또는 염화아연 등의 금속염, 질산염, 플루오로붕산염 또는 플루오로규산염, 염화암모늄, 옥시염화지르코늄, 중황산나트륨 또는 중황산칼륨, 아인산나트륨 또는 아인산칼륨, 차아인산 나트륨 또는 차아인산칼륨, 인산이수소나타륨 또는 인산이수소칼륨, 인산수소이나트륨 또는 인산수소이칼륨, 염산 2-아미노-2-메틸-프로판올과 같은 염산아민 및 이들과 유사한 화합물 뿐만아니라, 이들의 혼합물들도 촉매로 적합하다. 촉매가 사용되는 경우에, 사용량은 일반적으로 투침조 중량의 0.01 내지 10%, 바람직하게는 0.05 내지 0%을 나타낸다. 본 발명에 의한 화합물은, 예를 들면 액침 또는 투침에 의한 공지의 적절한 방법을 사용하여 직물에 적용할 수 있다. 습윤제, 윤활제, 가소제, 충전제, 방수제, 난연제, 방오제, 곰팡이 억제제, 형광 착색제 및 유사물 등의 표준 첨가물을 이러한 처리조에 적당량 함입시킬 수 있다. 그러나, 이러한 첨가 물질은 본 발명에 의한 화합물의 올바른 기능을 방해하지 않아야 하고, 그 자체로 처리될 물질 상에 해로운 효과를 주지 않아야 하고, 포름알데히드를 함유하지 않는 것이 바람직하다.

직물 상에 적용될 화합물의 양은 이러한 물질의 본질 및 목적하는 최종 결과에 의존한다. 일반적으로, 직물의 중량에 대하여 0.5 내지 10%, 바람직하게는 2 내지 5%의 비율이다.

예를 들면, 본 발명에 의한 화합물로 직물을 처리하는 동안에, 선택된 교차 결합 촉매를 임의적으로 함유하는 본 발명의 화합물의 수용액을 직물에 투침시키고, 이러한 방법으로 투침시킨 직물을 건조시키고, 이어서 표준 가열 처리시켜서 교차 결합을 수행한다. 일반적으로, 이러한 가열 처리는 125℃를 초과하는 온도에서 수행하고, 150℃를 초과하는 온도에서 수행하는 것이 바람직하다.

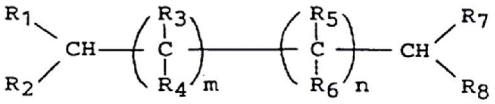
건조 및 교차 결합 단계는 연속적으로 또는 동시에 이루어질 수 있다. 임의로, 직물은 표준 후 교차 결합 (후처리 또는 지연 교차 결합이라고도 함)에 의하여 가공될 수 있다.

본 발명에 의하여 사용될 수 있는 산의 일부는신규 생성물이다. 이러한 경우에 이 생성물들은 다음과 같이 제조할 수 있다. 상기한 산(10)은 할로겐화 알킬, 특히 요오드화에틸을 디에틸 디에톡시포스포릴석시네이트와 축합시켜서 얻은 축합 생성물을 산 가수 분해시켜서 얻을 수 있다. 유사하게, 상이한 산(15)는 요오드화메틸을 디메틸 2디메톡시포스포릴 글루타레이트와 축합시켜서 얻은 축합 생성물을 산 가수 분해시켜서 얻을 수 있다. 상기한 산(9)는 에틸 알파브로모부티 레이트를 에틸 디에틸포스포릴아세테이트와 축합시킨 후 산 가수 분해시켜서 얻을 수 있다.

상기한 산(27)은 아인산트리에틸을 1,2,4-에틸 2-부텐 트리카르복실레이트와 축합시켜서 얻은 축합 생성물을 산 가수 분해시켜서 제조할 수 있다. 에틸 디에톡시포스포틸아세테이트를 메사콘산 디에틸과 축합시키고, 이어서 생성된 에스테르를 가수 분해시켜서, 상기한 산(20)을 제조할 수 있다. 상기한 산(28)은

에틸 디에톡시포스포릴아세테이트를 에틸 알파브로모트리카르발릴레이트와 축합시켜서 얻은 축합 생성물을 산 가수 분해시켜서 제조할 수 있다. 상기한 산(12)는 브로모아세트산 메틸을 메틸 디메톡시-4-포스포릴부타노에이트와 축합시켜서 얻은 축합 생성물을 산 가수 분해시켜서 얻을 수 있다. 상기한 산(14)에 관하여는, 요오드화메틸을 디메틸 3-디메톡시포르포릴 글루타레이트와 축합 시켜서 얻은 축합 생성물을 산 가수 분해시켜서 제조할 수 있다. 본 발명에 의한 모노(알콕시히드록시포스포닐)알칸폴리카르복실산은 대응하는 알킬 모노(디알콕시포스포릴)-알칸폴리카르복실레이트를 조심스럽게 가수 분해시켜서 제조할 수 있다. 실제로, 모노(알칸폴리카르복실산라콕시히드록시포스포릴)알칸폴리카르복실산을 대응하는 모노포스포노알칸 폴리카르복실산으로 산 가수분해시키는데는, 알킬 모노(디알콕시포스포릴)알칸폴리카르복실레이트를 모노(알콕시히드록시포스포릴)알칸폴리카르 복실산으로 전환 [예를 들면, 에틸 디에톡시포스포릴아세테이트의 에톡시히드록시포스포릴 아세트산으로의 산 가수분해, P. Nylen, Ber., 제59호, 제1119-1128페이지(1926년)참조] 시키는데 사용되는 조건들 보다 훨씬 격렬한 조건들을 요구한다는 것이 공지되어 있다. 이러한 제조 방법들의 예는 이후 실시예 부분에 기재될 것이다. 그러므로, 본 발명은 또한 하기 일반식(I)의 유도체에 관한 것이다.

[화학식 1]



상기 식에서,

m 및 n은 각각 1이고,

R_2, R_4, R_6 및 R_8은 수소 원자이거나 또는 -PO(OH)(OR)기 (여기에서, R은 수소 원자 또는 C_1-C_4 알킬기임)이며,

R_1은 카르복실기를 나타내며;

- R_2는 PO_3H_2기이고, R_3은 COOH기이고, R_4, R_5, R_6, R_7 및 R_8은 수소 원자를 나타내거나, 또는

- R_3은 COOH기를 나타내고, R_4는 PO_3H_2기를 나타내고, R_2, R_5, R_6, R_7 및 R_8은 수소 원자를 나타내거나, 또는

- R_3은 COOH기를 나타내고, R_8은 PO_3H_2기를 나타내고, R_2, R_4, R_5, R_6 및 R_8은 수소 원자를 나타내거나, 또는

- R_5는 COOH기를 나타내고, R_4는 PO_3H_2기를 나타내고, R_2, R_3, R_6, R_7 및 R_8은 수소 원자를 나타내거나, 또는

- R_5는 COOH기를 나타내고, R_6은 PO_3H_2기를 나타내고, R_2, R_3, R_4, R_7 및 R_8은 수소 원자를 나타내거나, 또는

- R_3 및 R_5는 COOH기를 나타내고, R_2는 PO_3H_2기를 나타내고, R_4, R_6, R_7 및 R_8은 수소 원자를 나타내거나, 또는

- R_3 및 R_7은 COOH기를 나타내고, R_8은 PO_3H_2기를 나타내고, R_2, R_4, R_5 및 R_6은 수소 원자를 나타내거나, 또는

- R_3, R_5 및 R_7은 COOH기를 나타내고, R_2는 PO_3H_2기를 나타내고, R_4, R_6, 및 R_8은 수소 원자를 나타낸다.

또한, 본 발명은 활성 성분으로서 상기 일반식(I)의 알칸폴리카르복실산 유도체를 함유하는 것이 특징인 직물 가공제에 관한 것이다. 바람직한 조건 하에서, 상기한 직물 가공제는 차아인산, 아인산 또는 차인산의 알칼리 금속염으로부터 선택될 수 있는 또 다른 종류의 촉매를 함유하는 것이 특징이다. 또한, 이 가공제는 촉매를 함유하지 않는 것도 바람직한 특징이다.

다음의 실시예는 단지 정보 제공만의 목적으로 기술된다. 즉, 본 발명의 범위를 제한하지 않고 그 내용을 이해하도록 하는 목적으로 기술된다. 다른 식으로 기재되지 않는 한, 부 및 퍼센트는 중량에 의하여 표시된다. 구김 회복 시험은 시료 그대로의 상태 및 60℃에서 3회의 가정 세탁을 한 후에 얻은 시료에 AATCC66-1972표준법을 사용하여 수행하였다. 구김 회복은 랩(wrap)의 방향과 씨실의 방향에서 얻어지는 구김 회복 각의 합계로서 나타낸다. 시료의 마찰 저항은 랩의 방향과 씨실의 방향에서의 daN의 합계로 표시되고, 그것에 대한 시험은 AFNOR G 07.001 표준법에 의하여 수행한다. FIXOTEST 장치 상에서 200℃에서 30초 동안 수행하는 패브릭의 황변(yellowing) 및 베르거(Berger) 등급으로 표시되는 백도(whiteness)는 스펙트로미터로 측정한다. 패브릭 상의 잔여 포름알데히드의 비율은 일본 규칙 12-1973에 기재된 방법에 의하여 결정되는데, 모든 실시예에서 0 이다.

[실시예 1]

이타곤산 디메틸 79.07g(0.5 몰) 및 디메틸포스파이트 55g(0.5 몰)의 혼합물에 혼합물이 온도를 10+2℃로 유지하면서 막대형 소듐 메틸레이트 0.7g(13 밀리몰)을 교반 하에 천천히 첨가시켰다. 이어서, 발열반응이 완료된 때에, 반응 매질을 실온에서 16시간 동안 방치시키고, 진한 황산으로 중화시킨 후에, 최종적으로 0.3mbar의 감압 하에서 증류시켰다. 이러한 방법으로, 1-2-디메틸 3-디메톡시포스포릴-프로판

디카로복실레이트 112g을 150℃, 0.3mbar 하에서 증류시키면서 단리시켰다. 이 에스테르를 실시예 3에 기재된 방법과 유사한 방법에 의하여 3-포스포노-1,2-프로판디카르복실산으로 즉시 가수분해하였다.

[실시예 2]

메틸 디메톡시포스포릴아세테이트 491.7g(2.7 몰) 및 이타콘산 디메틸 292.3g(1.85 몰)의 혼합물에 소듐 메틸레이트 5g(93 밀리몰)을 교반 하에서 30분 이상 첨가시키고, 온도가 60℃에 도달될 때까지 발열 반응을 진행시켰다. 이어서, 반응 매질을 60℃에서 교반 하에 22시간 동안 방치시키고, 실온에서 진한 황산에서 중화시킨 후에, 여과시켜 불용성 무기염을 제거시키고, 최종적으로 감압 하에서 증류시켰다. 이러한 방법으로, 1,2,4-디메틸 4-디메톡시포스포릴 부탄트리카르복실레이트를 0.2mbar 하에 180℃에서 증류시키면서 단리시켰다.

[실시예 3]

실시예 2에서 제조한 1,2,4-트리메틸 4-디메톡시포스포릴 부탄트리카르복실레이트 381.1g(1.12 몰)을 진한 황산 3.3g(34 밀리몰) 및 포름산 69g(1.5 몰)과 함께 130℃에서 1시간 동안 가열하였다. 형성된 포름산 에틸은 포름산 400g을 반응 매질에 22시간 이상 첨가시키면서 증류로 제거하였다. 더 이상의 포름산 에틸이 수거되지 않을 때, 반응 매질을 실온으로 냉각시키면 목적하는 산이 자발적으로 결정화된다. 결정을 여과시켜 단리하고, 뜨거운 포름산에 이어 냉각된 포름산으로부터 재결정화시켰다. 이러한 방법으로, 융점 182℃인 결정화된 4-포스포노 1,2,4-부탄트리카르복실산 176.5g(0.65 몰)을 단리하였다.

[실시예 4-29]

표 I,II, 및 III에 기술한 것과 같은 일정량의 산용액, 임의량의 촉매, 에톡실화 노닐페놀 2g/L 및 에틸렌 옥사이드 10몰이 포함되어 있고, 소다를 사용하여 pH가 상기의 표들에서 기술한 것과 같은 수치로 조정되는 수조 중의 75%의 비틀림율 및 약 130g/㎡의 중량을 가진 끓은 물에 데워 표백한 100% 면 포플린 패브릭을 패딩기(padding machine)에서 투침시켰다. 이어서, 패브릭을 120℃에서 45초 동안 건조시킨 후에, 실험용 스텐터(stenter) 상에서 180℃에서 90초 동안 가열 처리하였다. 이어서, 다음의 사항을 처리된 패브릭 시료를 사용하여 측정하였다.

- 시료 그대로의 상태 및 60℃에서 3회 가정 세탁시킨 시료 상에서의 구김 회복

- Rt로 표시되는 마찰 저항

- 백도

- 황변

얻은 결과를 표 I, II 및 III에 나타내었다. 본 발명에 의한 생성물은 시료의 마찰 저항성을 저하시키지 않으면서 세탁 후에 조차도 처리된 패브릭의 구김 회복성을 현저하게 개선하는 것으로 나타났다.

일반식(I)의 신규 산 유도체는 대응하는 에스테르의 가수 분해, 바람직하게는 산 가수분해에 의하여 목적하는 산을 얻는 방법으로 제조될 수 있다.

표 I, II 및 III과 관련된 주해

이 표들에서 사용된 약자는 다음의 의미를 나타낸다.

Qty : g/1로 표시되는 침투조 중에 용해된 생성물의 양

A : 숙신산

B : 트리카르발릴산, 상업적 제품

C : 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산, 상업적 제품

C_1 : 무수 차아인산나트륨

C_2 : 12개의 물 분자를 갖는 결정화된 인산 수소 아나트륨

Rt : 마찰 저항

B_1 : 베르거(Berger) 등급으로 표시되는 백도

Ye : 황변

[표 1]

실시예	산		촉매		수조의 pH	구김 회복		Rt	B_1	Ye
	종류	사용량	종류	사용량		시료 그대로의 상태	3회 세탁 후			
4	A	40		0	2.3	198	189.5	60	65.5	50.8
5	A	40	C_1	30	2.3	219	199.7	80	75	66.6
6	1	68		0	2.3	254.7	218.2	64	67.7	54.4
7	1	68	C_1	30	2.3	262.5	238	64	75.1	64.1
8	1	68	C_2	30	2.3	259.2	234	53	64.9	38.6
9	2	72		0	2.3	213.5	209	55	51.6	33.6
10	2	72	C_1	30	2.3	258	226	84.2	74.4	64.1
11	30	77		0	2.4	244	228	75.3	69.2	60.0
12	30	77	C_1	30	2.5	252	225.5	74.3	75.3	69.7
13	0	0		0		188	183.5	116.4	78	76

[표 2]

실시예	산		촉매		수조의 pH	구김 회복		Rt	B_1	Ye
	종류	사용량	종류	사용량		시료 그대로의 상태	3회 세탁 후			
14	B	40		0	2.2	194.5	203	58.7	63.8	57.1
15	B	40	C_1	30	2.4	275	247	67	73.2	66.4
16	7	58.5		0	2.3	253	245.7	62.3	71.3	61.3
17	7	58.5	C_1	30	2.3	271	246	66	75	69.2
18	8	58.5		0	2.3	258	241	64	66.6	51
19	8	58.5	C_1	30	2.3	282.2	250.7	63.3	72.8	64.4
20	25	62		0	2.9	246	221	78.1	72.5	67
21	25	62	C_1	30	2.5	259.3	232.5	70.7	75.1	71.3
22	27	62		0	2.3	214.2	218.7	69.1	63.2	48.8
23	27	62	C_1	12	2.3	246.5	225.8	68.7	73.3	65.2
24	27	62	C_1	30	2.3	244.5	239	70.6	74.6	68.3
28		0		0		166.2	186.7	118.1	76.8	74.4

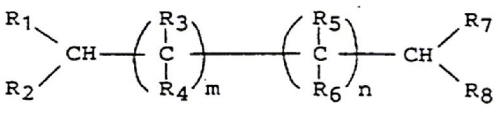
[표 3]

실시예	산		촉매		수조의 pH	구김 회복		Rt	B_1	Ye
	종류	사용량	종류	사용량		시료 그대로의 상태	3회 세탁 후			
25	C	40	C_1	30	2.3	269.5	257.5	64.3	74.3	70.6
26	29	53.5		0	2.3	235.7	212.5	62.3	70.7	60.5
27	29	53.5	C_1	30	2.3	257.5	235.5	65	75.2	68.8
28		0		0		166.2	186.7	118.1	76.8	74.4

(57) 청구의 범위

청구항 1

하기 일반식(I)의 유도체.

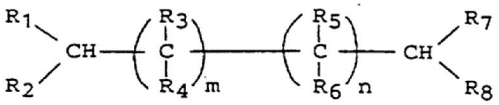


(I)

상기 식에서, m 및 n은 각각 1이고, R_2, R_4, R_6 및 R_8은 수소 원자이거나 또는 -PO(OH)(OR)기 (여기에서, R은 수소 원자 또는 C_1-C_4 알킬기임)이며, R_1은 카르복실기를 나타내며; - R_2는 PO_3H_2기이고, R_3은 COOH기이고, R_4, R_5, R_6, R_7 및 R_8은 수소 원자를 나타내거나, 또는 - R_3은 COOH기를 나타내고, R_4는 PO_3H_2기를 나타내고, R_2, R_5, R_6, R_7 및 R_8은 수소 원자를 나타내거나, 또는 - R_3은 COOH기를 나타내고, R_8은 PO_3H_2기를 나타내고, R_2, R_4, R_5, R_6 및 R_8은 수소 원자를 나타내거나, 또는 - R_5는 COOH기를 나타내고, R_4는 PO_3H_2기를 나타내고, R_2, R_3, R_6, R_7 및 R_8은 수소 원자를 나타내거나, 또는 - R_5는 COOH기를 나타내고, R_6은 PO_3H_2기를 나타내고, R_2, R_3, R_4, R_7 및 R_8은 수소 원자를 나타내거나, 또는 - R_3 및 R_5는 COOH기를 나타내고, R_2는 PO_3H_2기를 나타내고, R_4, R_6, R_7 및 R_8은 수소 원자를 나타내거나, 또는 - R_3 및 R_7은 COOH기를 나타내고, R_8은 PO_3H_2기를 나타내고, R_2, R_4, R_5 및 R_6은 수소 원자를 나타내거나, 또는 - R_3, R_5 및 R_7은 COOH기를 나타내고, R_2는 PO_3H_2기를 나타내고, R_4, R_6, 및 R_8은 수소 원자를 나타낸다.

청구항 2

유효 성분으로서 하기 일반식(I)의 알칸폴리카르복실산 유도체를 함유하는 것이 특징인 직물 가공제.



(I)

상기 식에서, n 및 m은 동일하거나 또는 상이한 것으로서 0 또는 1이고, R_1, R_3, R_5 및 R_7은 수소 원자 또는 카르복실기를 나타태며 (단, 상기 치환체 R_1, R_3, R_5 및 R_7 중에서 2개 이상은 카르복실기임), R_2, R_4, R_6 및 R_7은 수소 원자 또는 -PO(OH)(OR)기 (여기에서, R은 수소 원자 또는 C_1-C_4 알킬기임)를 나타낸다 (단, 상기 치환체 R_2, R_4, R_6 및 R_8 중에서 1개만이 -PO(OH)(OR)기임).

청구항 3

제2항에 있어서, 추가로 촉매를 함유하는 것이 특징인 가공제.

청구항 4

제3항에 있어서, 촉매가 차아인산, 아인산 또는 차인산의 알칼리 금속염 중에서 선택되는 것이 특징인 가공제.

청구항 5

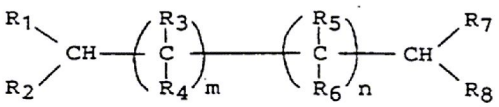
제2항에 있어서, 촉매를 함유하지 않는 것이 특징인 가공제.

청구항 6

대응하는 에스테르를 가수 분해시켜서 대응하는 유리산을 얻는 것이 특징인 제13항에 정의된 유도체의 제조 방법.

청구항 7

(a) 선택된 교차 결합 촉매를 임의로 함유하는 하기 일반식(I)의 알칸폴리카르복실산 유도체 수용액에 직물을 침지 또는 함침시키고, (b) 직물을 건조시키고, (c) 125℃를 초과하는 온도로 직물을 가열 처리하여 교차 결합을 수행하는 것으로 이루어지고, 상기 건조 및 교차 결합 단계는 연속적으로 또는 동시에 수행되는 것인 직물에 구김 방지성을 부여하는 직물 가공 방법.



(I)

상기 식에서, n 및 m은 동일하거나 또는 상이한 것으로서 0 또는 1이고, R_1, R_3, R_5 및 R_7은 수소 원자 또는 카르복실기를 나타태며 (단, 상기 치환체 R_1, R_3, R_5 및 R_7 중에서 2개 이상은 카르복실기임), R_2, R_4, R_6 및 R_7은 수소 원자 또는 -PO(OH)(OR)기 (여기에서, R은 수소 원자 또는 C_1-C_4 알킬기임)를 나타낸다 (단, 상기 치환체 R_2, R_4, R_6 및 R_8 중에서 1개만이 -PO(OH)(OR)기임).

청구항 8

제7항에 있어서, 일반식(I)의 유도체가 포스포노숙신산인 것이 특징인 방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 일반식(I)의 유도체가 포스포노트리카르발릴산인 것이 특징인 방법.

청구항 10

제7항에 있어서, 일반식(I)의 유도체가 포스포노프로판디카르복실산인 것이 특징인 방법.

청구항 11

제7항에 있어서, 일반식(I)의 유도체가 포스포노프로판트리카르복실산인 것이 특징인 방법.

청구항 12

제7항에 있어서, 일반식(I)의 유도체가 포스포노부탄디카로븍실산인 것이 특징인 방법.

청구항 13

제7항에 있어서, 일반식(I)의 유도체가 포스포노부탄프리카르복실산인 것이 특징인 방법.

청구항 14

제7항에 있어서, 일반식(I)의 유도체가 포스포노부탄테트라카르복실산인 것이 특징인 방법.

청구항 15

제7항에 있어서, 일반식(I)의 유도체가 1-포스폰 1,3-프로판디카르복실산인 것이 특징인 방법.

청구항 16

제7항에 있어서, 일반식(I)의 유도체가 1,2,4-포스포노부탄트리카르복실산인 것이 특징인 방법.

청구항 17

제7항에 있어서, 일반식(I)의 유도체가 2-포스포노 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산인 것이 특징인 방법.

청구항 18

제7항에 있어서, 일반식(I)의 유도체가 에톡시히드록시포스포릴숙신산인 것이 특징인 방법.