



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I544078 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：100139766

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 01 日

(51)Int. Cl. : C14C3/08 (2006.01)  
C07D251/44 (2006.01)

C14C3/26 (2006.01)

(30)優先權：2010/11/11 歐洲專利局 10014484.9

(71)申請人：斯塔國際公司 (荷蘭) STAHL INTERNATIONAL BV (NL)  
荷蘭

(72)發明人：瑞京 克勞斯 REINEKING, CLAUS (DE)；蓋瑪雷諾 羅伯特 GAMARINO, ROBERTA (IT)；特瑞馬可 利希亞 TRIMARCO, LICIA (IT)；桂格黎里尼 茅里濟歐 QUAGLIERINI, MAURIZIO (IT)；吉斯勒 馬克思 GISLER, MARKUS (CH)；努瑟 瑞納 NUSSER, RAINER (DE)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

US 2004/0074009A1

審查人員：林春佳

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 53 頁

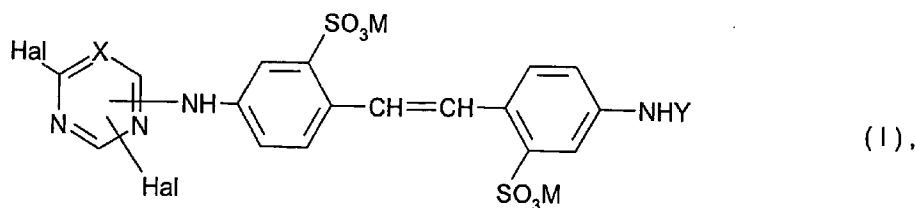
(54)名稱

鞣製法

TANNING

(57)摘要

藉由非金屬鞣製製造鞣製皮革(leather)、皮(skin)或毛皮(pelt)，包含於鞣製浴中將經軟化之獸皮(hide)、皮或毛皮以鞣製劑(A)鞣製之步驟，該鞣製劑(A)係至少一種式(I)之化合物，

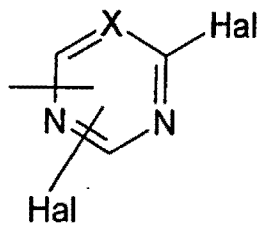


其中，

Hal 代表氯或氟，

X 代表 N 或 CR

Y 代表氫、C<sub>1-8</sub>-烷基、C<sub>1-4</sub>-烷基羰基、C<sub>1-4</sub>-烷基磺醯基或式(Ia)



(Ia)

或(Ib)之基團



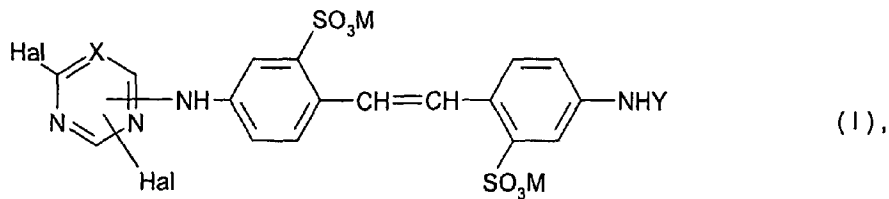
R 代表氫或氯，

q 為 1 至 10

以及

M 代表氫或鹼金屬陽離子或銨陽離子，該銨陽離子係經質子化之三級胺或四級銨陽離子，於該鞣製步驟開始時，該鞣製浴之 pH 為 6 至 10。

Tanned leather, skin or pelt is produced by non-metal tanning, comprising the step of tanning a bated hide, skin or pelt with a tanning agent (A), the tanning agent (A) being at least one compound of formula (I),



(I),

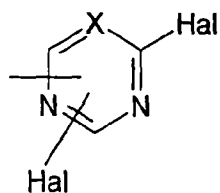
wherein

Hal signifies chlorine or fluorine,

X signifies N or CR

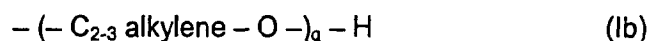
Y signifies hydrogen, C<sub>1-8</sub>-alkyl, C<sub>1-4</sub>-alkyl-carbonyl, C<sub>1-4</sub>-alkyl-sulphonyl or a radical of formula

(Ia),



(Ia)

or (Ib)



R signifies hydrogen or chlorine,

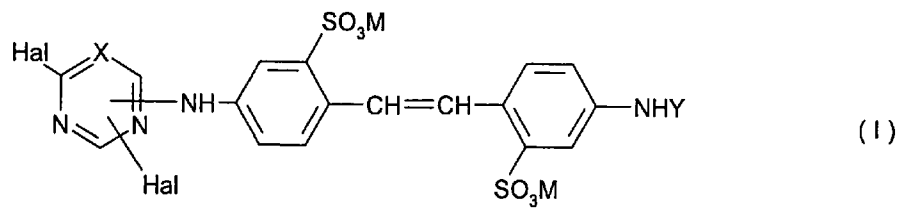
q is 1 to 10

and

M signifies hydrogen or an alkali metal cation or an ammonium cation, the ammonium cation being a protonated tertiary amine or a quaternary ammonium cation,

in a tanning bath, the tanning bath having a pH of from 6 to 10 at the beginning of the tanning step.

特徵化學式：



公告本
-----

## 發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100139766

C14C 3/08 (2006.01)

※申請日：100年11月01日

※IPC分類：

3/26 (2006.01)

C07D 251/44 (2006.01)

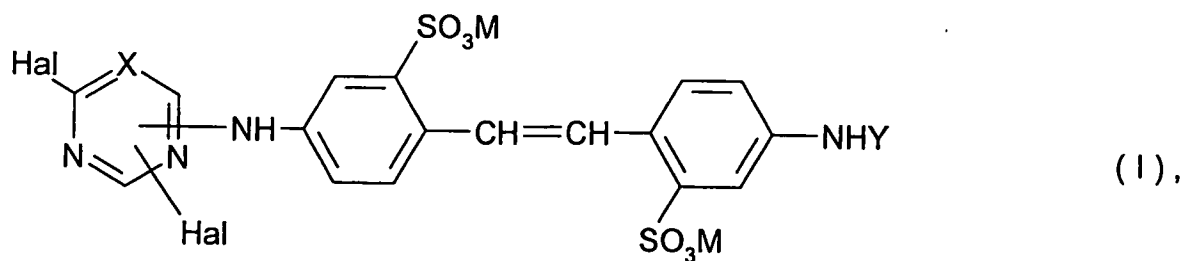
一、發明名稱：(中文/英文)

鞣製法

Tanning

二、中文發明摘要：

藉由非金屬鞣製製造鞣製皮革 (leather)、皮 (skin) 或毛皮 (pelt)，包含於鞣製浴中將經軟化之獸皮 (hide)、皮或毛皮以鞣製劑(A)鞣製之步驟，該鞣製劑(A)係至少一種式(I)之化合物，

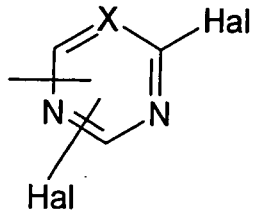


其中，

Hal 代表氯或氟，

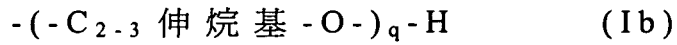
X 代表 N 或 CR

Y 代表氫、C<sub>1-8</sub>-烷基、C<sub>1-4</sub>-烷基羰基、C<sub>1-4</sub>-烷基磺醯基或式 (Ia)



(Ia)

或 (Ib) 之基團



R 代表氫或氯，

q 為 1 至 10

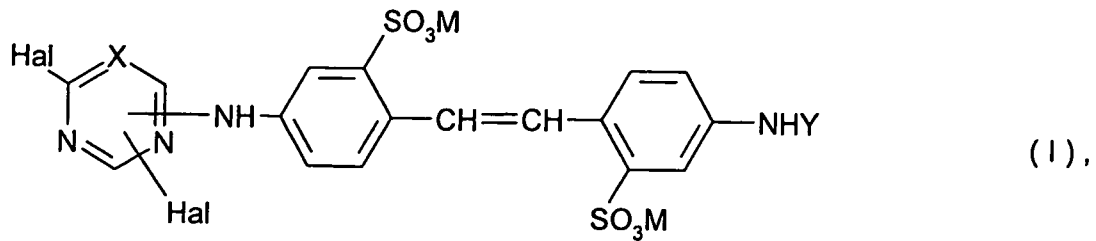
以及

M 代表氫或鹼金屬陽離子或銨陽離子，該銨陽離子  
係經質子化之三級胺或四級銨陽離子，

於該鞣製步驟開始時，該鞣製浴之 pH 為 6 至 10。

### 三、英文發明摘要：

Tanned leather, skin or pelt is produced by non-metal tanning, comprising the step of tanning a bated hide, skin or pelt with a tanning agent (A), the tanning agent (A) being at least one compound of formula (I),



wherein

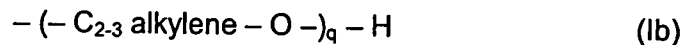
Hal signifies chlorine or fluorine,

X signifies N or CR

Y signifies hydrogen, C<sub>1-8</sub>-alkyl, C<sub>1-4</sub>-alkyl-carbonyl, C<sub>1-4</sub>-alkyl-sulphonyl or a radical of formula (Ia),



or (Ib)



R signifies hydrogen or chlorine,

q is 1 to 10

and

M signifies hydrogen or an alkali metal cation or an ammonium cation, the ammonium cation being a protonated tertiary amine or a quaternary ammonium cation,

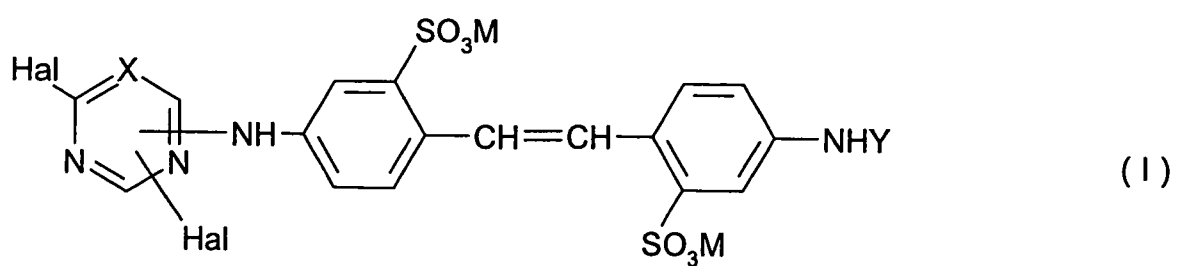
in a tanning bath, the tanning bath having a pH of from 6 to 10 at the beginning of the tanning step.

## 四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

## 五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：式(I)



## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係有關鞣製方法、所定義之鞣製劑組成物、該鞣製劑之用途及其組成、經鞣製之皮革（leather）、皮（skin）或毛皮（pelt）及其用於進一步加工之用途。

### 【先前技術】

於製造皮革時，鞣製方法對於所形成之皮革的性質及品質具有決定性的重要性。在該技術領域中已知之各種鞣製法（即礦質、植物及合成鞣製）中，以鉻為基礎之鞣製係為習用且廣泛採用之鞣製方式，其容易在大部分的多種皮及獸皮（hide）上達到工業規模的實施，並提供具有令人滿意之性質的鞣製皮革（例如高收縮溫度  $T_s$ 、柔軟且適於諸如中和、再鞣製、加脂、染色、整理加工之後續加工）。

然而，以鉻為基礎之鞣製劑及鞣製法被視為非環境友善性的，因此需提供其他鞣製方法。

在 WO 02/50313 A2 中，已提出將特定蟲漆酶衍生酵素加至具有合成或植物鞣製劑的鞣製浴，並接著加入氧化劑。然而，此舉於鞣製中進一步加了某些步驟，且此外需要特別準確地控制酵素活性。

在 WO 94/10345 A1 中，有描述一種金屬鞣製法，其中在第一步驟（a）中基質以其中所定義之式（1）的某些化合物預處理，該化合物含二個選自羧基及羥基之取代基

及所定義之反應性基團，且在第二步驟（b）中施加金屬鞣製。完成預處理（a）以改善在後續步驟（b）中以金屬鞣製劑進行之鞣製。

在 WO 94/10345 A1 前言中提及 Evans 等人於 J.A.L.C.A. Vol. 82 (1987)第 88 至 95 頁之文章，係有關特定膠原基質以 1,2-二羧酸預先處理，隨後鋁鞣製，描述以 2-N-[雙-(3',4'-二羧基苯基)甲基]甲基胺基-4,6-二氯-s-三吡啶處理小羊皮，隨後以鹼化硫酸鋁鞣製。又，在此文章中，完成預先處理，以改善在後續鞣製步驟中以金屬鞣製劑（鹼化硫酸鋁）鞣製。

J. H. Bowes 及 C. W. Cater 在 J. Appl. Chem., 15, July, 1965 之文章「Crosslinking of Collagen」中描述使用各種交聯用化合物-其本身非必要作為完全鞣製材料-在變性動物肌腱（袋鼠尾腱，簡稱 KTT）膠原上進行之某些交聯試驗-尤其是二氟二硝基二苯基砒、二異氰酸酯、許多醛（甲醛、乙二醛、丙二酸二醛、琥珀酸二醛、戊二醛、己二酸二醛、丙烯醛及二醛澱粉）、三聚氰化氰及許多三聚氰化氰衍生物（甲氧基衍生物、胺基衍生物鹽酸鹽、磺酸酯衍生物鈉鹽、5-磺基萘-1-基胺基衍生物鈉鹽及雙-4,4'-二胺基二苯乙烯-2,2'-二磺酸衍生物鈉鹽）-以評估其交聯潛力，且可與習用鞣製材料組合，以改善對抗因濕熱及流汗所致之變質的能力。最後，根據其測量值，得出結論為醛（戊二醛）由於交聯及安定性之數值而顯然最有希望，但三聚氰化氰衍生物較無法作為膠原中之交聯劑。

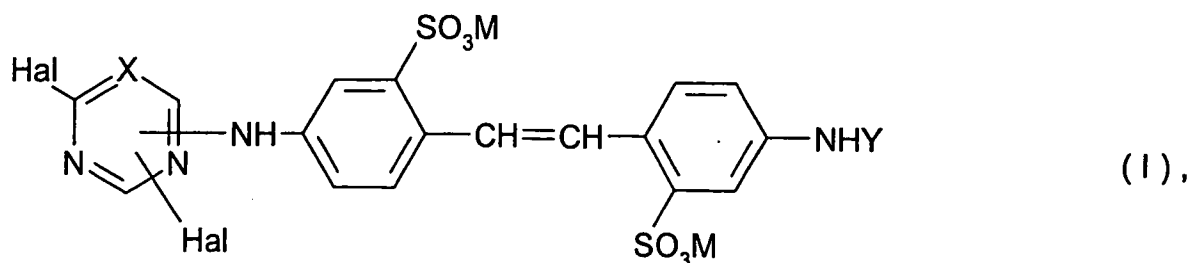
現在，令人驚訝地發現，使用下文定義之鞣製劑 - 尤其甚至是作為完全鞣製材料 - 及鞣製方法，可達成具有優異品質之非金屬鞣製，除非有其他例如用以脫脂之必要因素，則其亦容許省去傳統上在鉻鞣製或醛鞣製之前進行之酸浸。本發明係有關鞣製方法、所定義之鞣製劑組成物、該鞣製劑之用途及其組成、經鞣製之皮革、皮或毛皮及其用於進一步加工之用途。

### 【發明內容】

作為非金屬鞣製方法，在此意指在不使用任何具有鞣製活性之陽離子性金屬化合物（即多元金屬化合物，主要為鉻、鋁、鐵、鋅或鈦鹽等）下產生之鞣製。作為非金屬鞣製劑，在此意指在不包含任何具有鞣製活性之陽離子性金屬化合物（即多元金屬化合物，主要為鉻、鋁、鐵、鋅或鈦鹽等）之鞣製劑。

下文中，若未另外說明，則烷基係意指直鏈或支鏈烷基。

本發明因此首先提供一種藉由非金屬鞣製來製造鞣製皮革、皮或毛皮之方法，其包含於鞣製浴中將經軟化之獸皮、皮或毛皮以鞣製劑（A）鞣製之步驟，該鞣製劑（A）係至少一種式（I）之化合物，



其中，

Hal 代表氯或氟，

X 代表 N 或 CR

Y 代表氫、C<sub>1-8</sub>-烷基、C<sub>1-4</sub>-烷基羰基、C<sub>1-4</sub>-烷基磺醯基或式 (Ia)，



或 (Ib) 之基團

$-(\text{-C}_{2-3}\text{ 伸烷基 -O-})_q\text{-H}$  (Ib)

R 代表氫或氫，

q 為 1 至 10

以及

M 代表氫或鹼金屬陽離子或銨陽離子，該銨陽離子係經質子化之三級胺或四級銨陽離子，

於鞣製步驟開始時，該鞣製浴 pH 為 6 至 10。

該鞣製劑 (A) 可由多於一種之式 (I) 化合物組成。

若 Y 代表式 (Ia) 之基團，則二個符號 X 可具有相同意義

或二個相異意義。較佳的是，至少二個 X 中的一個係為氮。  
 • Hal 較佳為代表氮。

當 Y 代表烷基，其較佳為 C<sub>1-4</sub>-烷基，更佳為甲基。

當 Y 代表 C<sub>1-4</sub>-烷基磺醯基，其較佳為甲磺醯基。

當 Y 代表 C<sub>1-4</sub>-烷基羰基，其較佳為乙醯基。

若該鞣製劑 (A) 含有式 (Ib) 之基團，其可為式 (I) 化合物之混合物，其中 q 亦可基於混合物中所有式 (Ib) 基團，以式 (Ib) 伸烷基氧基基團 / 式 (I) 化合物的伸烷基氧基單元平均數來計算及表示。若 Y 為式 (Ib) 基團，則該鞣製劑 (A) 亦可包含具有多種鏈長分布的式 (Ib) 基團之多種式 (I) 化合物。若 q 係為 2 至 10，則式 (Ib) 之伸烷基氧基基團亦可包含伸乙基氧基單元及伸丙基氧基單元兩者之混合物。若 q 係為 2 至 10，則式 (Ib) 基團較佳係含有至少二個伸乙基氧基單元。若式 (I) 化合物的  $q > 5$ ，較佳的是伸烷基氧基單元在式 (Ib) 基團的總數至少 40 % 為伸乙基氧基。

若該鞣製劑 (A) 為二或更多種式 (I) 化合物之混合物，其中式 (I) 化合物的 Y 為式 (Ib) 基團，較佳的是混合物中伸烷基氧基單元 / 式 (I) 化合物的 q 之平均為 1.0 至 10.0。

Y 較佳為氫、C<sub>1-4</sub>-烷基羰基或式 (Ia) 之基團。更佳為乙醯基或式 (Ia) 之基團。

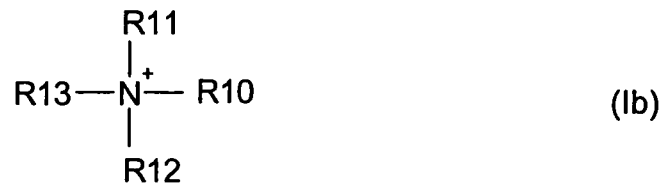
若 Y 不為式 (Ia) 之基團，其較佳為乙醯基。

當 M 係鹼金屬陽離子或銨陽離子時，其可為傳統上使

用以在陰離子性化合物中形成鹽之任何鹼金屬陽離子或銨陽離子。

較佳的是，該鹼金屬陽離子係選自由鋰、鈉及鉀所組成的群組，更佳的是該鹼金屬陽離子係為鈉。

較佳的是，該銨陽離子係式 (Ib) 之陽離子，



其中，

R10、R11、R12 及 R13 係相同或相異且係彼此獨立地選自由 H、C<sub>1-4</sub>-烷基、C<sub>2-3</sub>-羥烷基及苄基所組成的群組，其限制條件為四個取代基 R10、R11、R12 及 R13 中僅一個取代基可為 H。

較佳的是，

R10 係 H 或 C<sub>1-4</sub>-烷基，以及

R11、R12 及 R13 係相同或相異且係彼此獨立地選自由 C<sub>1-4</sub>-烷基及 C<sub>2-3</sub>-羥烷基所組成的群組；或

R10、R11、R12 及 R13 係相同或相異且係彼此獨立地為 C<sub>1-4</sub>-烷基；或

R10、R11 及 R12 係相同或相異且係彼此獨立地為 C<sub>1-4</sub>-烷基或 C<sub>2-3</sub>-羥烷基，以及

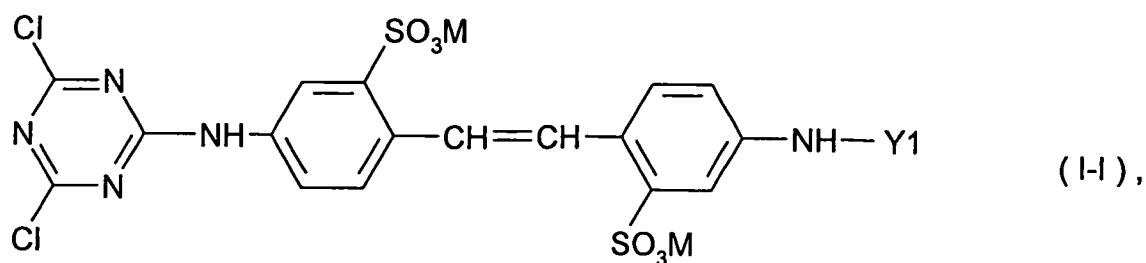
R13 係為苄基。

更佳的是，該銨陽離子係選自由單氫-三（C<sub>2-3</sub>-烷醇）-銨、四（C<sub>1-4</sub>-烷基）-銨、三（C<sub>1-4</sub>-烷基）-單（C<sub>2-3</sub>-烷醇）-銨、二（C<sub>2-3</sub>-烷醇）-二（C<sub>1-4</sub>-烷基）-銨、單（C<sub>1-4</sub>-烷基）-三（C<sub>2-3</sub>-烷醇）-銨、單苄基-三（C<sub>1-4</sub>-烷基）-銨及單苄基-三（C<sub>2-3</sub>-烷醇）-銨所組成的群組。

尤其，該銨陽離子係四級銨陽離子。

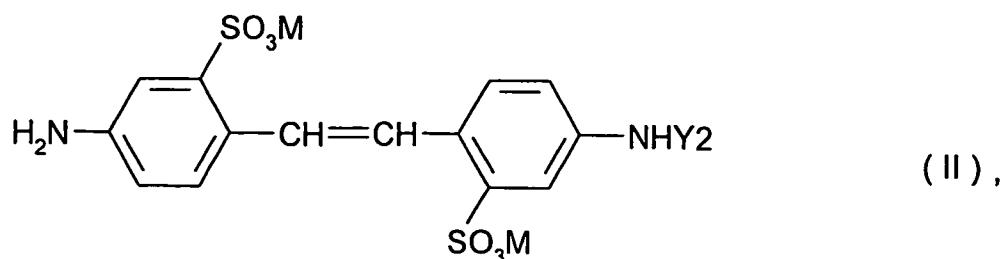
尤為特佳的是，M 係鹼金屬陽離子，再尤為特佳的是，M 係為鈉。

較佳的是，式（I）化合物係式（I-I）之化合物，



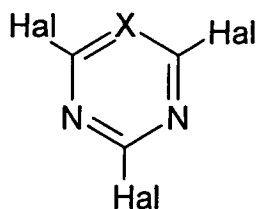
其中 Y1 係氫、乙醯基或式（Ia）之基團，其中 Hal 係氯；更佳為乙醯基或式（Ia）之基團，其中 Hal 係氯，且特別的是其中式（Ia）基團為 4,6-二氯-1,3,5-三吡-2。

式（I）之化合物係已知或可根據已知方法製得，較佳的是藉由式（II）化合物，



(其中 Y2 係氫、C<sub>1-8</sub>-烷基、C<sub>1-4</sub>-烷基羰基、C<sub>1-4</sub>-烷基磺醯基或式 (Ia) 或式 (Ib) 之基團)

與至少一種式 (III) 化合物反應，



(III),

且，若 Y2 為氫，則反應物隨意地為適合用於導入 C<sub>1-8</sub>-烷基基團、C<sub>1-4</sub>-烷基羰基或 C<sub>1-4</sub>-烷基磺醯基基團或式 (Ib) 基團，例如 C<sub>1-8</sub>-烷基鹵化物、C<sub>2-3</sub>-伸烷基氧化物（環氧化物）或 C<sub>1-4</sub>-烷基羧酸的酐或鹵化物，

其中 X、Hal 及 M 具有如前文所示之定義，以及所有其較佳具體實施態樣。

式 (II) 及式 (III) 化合物為已知或可藉由與已知方法類似的方法製造。

式 (II) 化合物與式 (III) 化合物或與所提及之鹵化物的反應，係將酸 H-Hal 裂解之反應。

式 (II) 化合物與式 (III) 化合物或與 C<sub>1-4</sub>-烷基羧酸的烷基鹵化物或與鹵化物之反應可於水性、水性/有機或有機介質中進行。較佳的是，式 (II) 化合物之水性溶液或分散液係與式 (III) 之烷基鹵化物或磺醯基鹵化物或化合物混合。式 (III) 之鹵化物或化合物較佳係為乾燥化合物、有機溶液或分散液或水性分散液形式。較佳的是，將式

(II) 化合物之水性溶液或分散液加入至式 (III) 化合物之水性分散液中。在另一較佳具體實施態樣中，式 (III) 之乾燥烷基鹵化物、醯基鹵化物、酞或化合物係攪拌至式 (III) 化合物之較佳為水性溶液或分散液中。該反應較佳係於鹼或其他適於連接該酸 H-Hal 之反應物存在下進行。

適當之有機介質係包括乙醇、異丙醇、丙酮、甲基乙基酮、二甲亞砷、氯仿、氯苯及甲苯。該反應較佳的是於水性介質中進行。

當 Y 係 C<sub>1-8</sub>-烷基、C<sub>1-4</sub>-烷基羰基、C<sub>1-4</sub>-烷基磺醯基或式 (Ib) 基團，與適合用於導入 C<sub>1-8</sub>-烷基基團、C<sub>1-4</sub>-烷基羰基或 C<sub>1-4</sub>-烷基磺醯基基團或式 (Ib) 基團（例如 C<sub>1-8</sub>-烷基鹵化物、C<sub>2-3</sub>-伸烷基氧化物或 C<sub>1-4</sub>-烷基羧酸的酞或鹵化物或 C<sub>1-4</sub>-烷基磺醯基鹵化物）的反應物之反應，可在與式 (III) 化合物反應之前或之後進行。

根據較佳流程，其中 Y<sub>2</sub> 為氫之式 (II) 化合物首先經醯化，以導入 C<sub>1-4</sub>-烷羰基或與式 (III) 化合物反應，其中 X 為 CR。

較佳的是，使用 1.00±0.05 莫耳之式 (III) 化合物/莫耳式 (II) 化合物，用以導入一個式 (Ia) 基團，或使用 2.00±0.1 莫耳之式 (III) 化合物/莫耳式 (II) 化合物，用以導入二個式 (Ia) 基團。當 Y 為 C<sub>1-8</sub>-烷基、C<sub>1-4</sub>-烷基羰基、C<sub>1-4</sub>-烷基磺醯基或式 (Ib) 基團，較佳的是使用 1.00±0.05 莫耳、適合用於導入 C<sub>1-8</sub>-烷基基團、C<sub>1-4</sub>-烷基羰基或 C<sub>1-4</sub>-烷基磺醯基基團或式 (Ib) 基團之反應物。

式 (II) 化合物之濃度係為例如 2 至 70 重量%，較佳為 5 至 50 重量%，該重量%係基於包含式 (II)、(III) 化合物及水性、水性/有機或有機介質之反應混合物的總重；或個別包含式 (II) 化合物、適合用於導入 C<sub>1-8</sub>-烷基基團、C<sub>1-4</sub>-烷基羰基基團或式 (Ib) 基團之反應物及水性、水性/有機或有機介質。

當式 (II) 化合物溶於有機介質中時，其濃度較佳係高濃度，尤其是接近飽和，以便將在完成反應時待蒸發之溶劑的量減至最低。

式 (II) 化合物或式 (III) 化合物之分散液，較佳係於水中之分散液，可藉由普通攪拌或亦使用適當之界面活性劑 (B) (作為分散劑) 進行。

就式 (III) 化合物或其中 M 為氫的式 (II) 化合物之分散液而言，較佳係於水中之分散液，可採用適當有效濃度之界面活性劑 (B)，例如界面活性劑 (B) 對式 (II) 化合物或對式 (III) 化合物之重量比範圍較佳係 0.002 : 1 至 2 : 1，更佳係 0.004 : 1 至 1 : 1，再更佳係 0.005 : 1 至 0.5 : 1。

式 (II) 化合物可於鹽形式下使用，該鹽形式較佳係為磺酸之鹼金屬鹽，更佳係為鈉鹽。鹽形式之式 (II) 化合物通常可溶於水中，適合於水性溶液或分散液形式使用 (濃度高於對應於飽和溶液者)，較佳量係為 2 至 70 重量%，更佳為 10 至 50 重量%，重量%係基於式 (II) 化合物之溶液或分散液的總重。較佳係此溶液或分散液亦含有

前述分散劑 ( B ) ，濃度係如前文所述，適於以乾燥產物形式加入並攪拌至溶液內時將式 ( II ) 化合物分散。

根據較佳具體實施態樣，式 ( III ) 化合物係攪拌至含有界面活性劑 ( B ) 之式 ( II ) 化合物水性溶液內。

當 Y 係 q 為 2 至 10 之式 ( Ia ) 基團時，界面活性劑 ( B ) 之量可降低，或甚至可省去界面活性劑 ( B ) 之使用。

該界面活性劑 ( B ) 較佳係選自由下列所組成的群組

:

- ( B1 ) 非離子界面活性劑，
- ( B2 ) 陰離子界面活性劑，
- ( B3 ) 陽離子界面活性劑，
- ( B4 ) 兩性界面活性劑，及其混合物，

其限制條件為界面活性劑 ( B ) 不具有在所選擇之反應條件下可與式 ( II ) 化合物反應之取代基，尤其不具有一級或二級胺基。較佳混合物係為 ( B2 ) 與 ( B1 ) 及 / 或 ( B4 ) 、 ( B3 ) 與 ( B1 ) 及 / 或 ( B4 ) 或 ( B1 ) 與 ( B4 ) 之混合物。

較佳的是，該非離子界面活性劑 ( B1 ) 係選自由脂族醇之寡聚或聚二醇醚、脂族羧酸之寡聚或聚二醇酯、甘油或山梨糖醇與脂肪酸之氧烷基化脂肪酸醯胺及氧烷基化部分酯所組成的群組。

較佳的是，該脂肪酸醯胺之氧烷基化及甘油或山梨糖

醇與脂肪酸之部分酯的氧烷基化造成寡聚或聚二醇醚鏈。

較佳的是，任何寡聚或聚二醇醚鏈含有 2 至 60、更佳為 2 至 24 個氧基伸烷基單元，其係為氧基伸乙基及隨意地為氧基伸丙基單元，較佳係至少 40 莫耳%，更佳為至少 50 莫耳%係為氧基伸乙基單元，且較佳係該非離子界面活性劑（B1）含有至少兩個氧基伸乙基單元。

較佳的是，脂族醇、脂族羧酸、脂肪酸醯胺及脂肪酸之親脂性脂基團含有 8 至 24 個碳原子。

脂族基團可為飽和或不飽和（較佳係僅含有一個雙鍵）且可為直鏈或支鏈，支鏈較佳係飽和。

作為脂族醇可提及之實例有月桂醇、鯨蠟醇、肉豆蔻醇、硬脂醇或油醇及 C<sub>9-15</sub>-含氧醇。

作為脂族羧酸或脂肪酸醯胺可提及之實例有月桂酸、棕櫚酸、肉豆蔻酸、硬脂酸、蘿酸、花生酸或油酸或該等酸之醯胺。

脂族醇之寡聚或聚二醇醚可藉氧乙基化製得，且若亦要存有氧基伸丙基單元，則可藉由對應之脂族醇進行氧丙基化製得。

氧烷基化脂肪酸醯胺可例如藉由氧乙基化製得，若亦要存有氧基伸丙基單元，則可藉由對應之脂肪酸醯胺（例如脂族酸二乙醇醯胺或二異丙醇醯胺）進行氧丙基化製得。

寡聚或聚二醇酯及山梨糖醇單酯可例如藉由將對應之寡聚或聚乙二醇醚及隨意地丙二醇醚或山梨糖醇進行酯化

而製得。單甘油酯可為對應之天然三甘油酯之部分皂化產物。

較佳的是，該陰離子界面活性劑（B2）係選自陰離子聚羧酸鹽、鹽形式之脂族脂肪酸（皂類）、脂族脂肪酸之甲基牛磺酸酯及非離子界面活性劑之陰離子衍生物所組成的群組，較佳為非離子界面活性劑（B1），尤其是非離子界面活性劑（B1）之羧基甲基化產物或羧基乙基化產物，或非離子界面活性劑（B1）之硫酸單酯或磷酸單酯，尤其是鹼金屬鹽形式。

較佳陰離子聚羧酸鹽有聚丙烯酸鹽及聚甲基丙烯酸鹽。

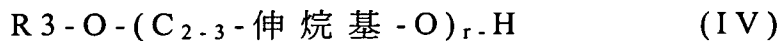
較佳的是，該陽離子界面活性劑（B3）係選自脂肪胺之三級或較佳為四級之衍生物，例如脂肪胺鏈中具有 8 至 24 個碳原子，且其中該三級胺基或四級銨基之取代基係為 C<sub>1-4</sub> 烷基（較佳為甲基或乙基）或羥基-C<sub>1-4</sub>-烷基（較佳為乙醇或異丙醇）及隨意之苄基，且若需要則其中該三級胺基或四級銨基亦可含有類似前文在非離子界面活性劑（B1）中所述之寡聚或聚二醇醚鏈。作為脂肪胺之實例，可提及的有月桂胺、鯨蠟胺、肉豆蔻胺、硬脂胺或油胺，且該胺基可經兩個甲基或乙基及隨意之甲基或苄基取代、或經三個甲基或乙基或經兩個乙醇基所取代。若該三級胺基或四級銨基係經氧烷基化，則其較佳可含有總共 2 至 40 個、更佳為 2 至 24 個伸烷基氧基，較佳係其中至少 40 莫耳%係為伸乙基氧基且其餘係為伸丙基氧基。三級胺基較

佳係例如以鹽酸、磷酸或 C<sub>2-20</sub>-、較佳係 C<sub>2-5</sub>-烷酸質子化。

較佳的是，該兩性界面活性劑 (B4) 係為 (B3) 之陰離子衍生物，例如 (B3) 之羧基甲基化產物、(B3) 之羧基乙基化產物、(B3) 之硫酸或胺磺酸單酯或含有羥基之陽離子界面活性劑 (B3) 的磷酸單酯或二酯、甜菜鹼及磺基甜菜鹼。

較佳的是，該界面活性劑 (B) 係非離子界面活性劑 (B1)。

較佳的是 - 特別是在式 (I) 中若 R1 代表氫 - 使用非離子介面活性劑 (B1)，更佳的是該非離子介面活性劑 (B1) 為式 (IV) 之化合物 (聚二醇醚類)。



其中，

R<sub>3</sub> 代表 C<sub>8-24</sub>-烷基或 C<sub>8-24</sub>-烯基，

Z 係選自由 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-、-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-及其組合所組成的群組，較佳的是選自由 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-及其組合所組成的群組，

r 代表 2 至 60，

若式 (IV) 之非離子界面活性劑 (B1) 由多於一種之式 (IV) 化合物所組成，則 r 亦可以式 (IV) 在該混合物中基團平均數計算及表示，

其限制條件為式 (IV) 化合物含有至少兩個伸乙基氧

基單元，且其限制條件為在式 (IV) 化合物中至少 40 % 的伸烷基氧基單元為伸乙基氧基。

式 (II) 化合物與式 (III) 化合物之反應較佳係於低於 40°C 之溫度下進行，更佳為 -10 至 40°C，再更佳為 -10 至 +25°C，特佳為 0 至 15°C。

較佳的是，式 (II) 化合物與式 (III) 化合物之反應係於酸性至中性 pH 條件下進行，更佳為 pH 2 至 7，再更佳為在酸性條件下，特佳為 pH 2.5 至 6。

與適合用於導入 C<sub>1-8</sub>-烷基基團、C<sub>1-4</sub>-烷基羰基基團或式 (Ib) 基團的反應物之反應可用與已知方法類似者進行，例如如上述針對式 (III) 化合物反應之 pH 及溫度條件下。

可用於與酸 H-Hal 結合且可用於在式 (II) 化合物與式 (III) 化合物之反應期間調整 pH 之鹼或其他反應物較佳係選自由鹼金屬鹼、四級銨氫氧化物及碳酸鹽所組成的群組。

鹼金屬鹼較佳係選自由鋰、鈉及鉀之氫氧化物、碳酸鹽及碳酸氫鹽及其混合物所組成的群組。

該四級銨氫氧化物及碳酸鹽較佳係選自由四甲基銨、四乙基銨及苄基-三甲基-銨之氫氧化物及碳酸鹽所組成的群組。

若已使用有機溶劑，此可藉由蒸發消除，若需要，則形成之產物可溶解或分散於水中。若所欲為乾燥產物，則此可依本身習用之方式自反應產物之水性溶液或分散液獲

得，例如藉由沉澱（例如藉由鹽析）及過濾，或藉著在控制條件下蒸發。

包含多於一種式（I）化合物之鞣製劑（A）可藉由在式（II）化合物與式（III）化合物反應中使用多於一種式（III）化合物、或藉由使用式（III）化合物及適合用於導入 C<sub>1-8</sub>-烷基基團、C<sub>1-4</sub>-烷基羰基基團或式（Ib）基團之反應物、或藉由物理性混合多於一種式（I）化合物來製造。該物理性混合可在乾燥形式和/或溶解或分散形式中完成，較佳的是於水中溶解或分散形式。

該鞣製劑（A）可於原來形式、初製得形式、較佳為乾燥形式或更佳為水性溶液或分散液形式下使用。

根據本發明特定態樣，該鞣製劑（A）係為水性組成物（T）形式，其不含任何以金屬為基礎之具有鞣製活性的化合物，水性組成物（T）包含鞣製劑（A）及水，且較佳另外包含界面活性劑（B）。

因此，本發明另一目的係如前述之鞣製方法，以及其所有較佳具體實施態樣，其中該鞣製劑（A）係於水性組成物（T）形式下使用，其不含鞣製活性之金屬化合物。

更佳的是，該組成物（T）包含 2 至 70 重量%，尤其是 10 至 50 重量%，該重量%係基於該鞣製劑（A）之該組成物（T）的總重。

當界面活性劑（B）存在於組成物（T）中，在組成物中界面活性劑（B）相對於鞣製劑（A）之重量比較佳為 0.001 至 1，更佳為 0.002 至 0.4，再更佳為 0.005 至 0.1。

較佳的是，在該組成物（T）中，該界面活性劑（B）係為非離子界面活性劑（B1）。若使用陰離子、陽離子或兩性界面活性劑（B2）、（B3）或（B4），則其量較佳係 0.001 至 10 莫耳%，該莫耳%係相對於鞣製劑（A）之總莫耳數。更佳的是該界面活性劑（B）僅為該非離子界面活性劑（B1）。若界面活性劑（B2）為聚羧酸酯，則其量較佳為 <5 重量%，更佳為 0.01 至 4 重量%，再更佳為 0.05 至 2 重量%，該重量%始終基於鞣製劑（A）之總重。

該組成物（T）較佳的是具有酸性至中性之 pH，更佳為具有酸性 pH。就 pH 調節而言，可採用適當之緩衝劑，且因此組成物（T）較佳係進一步包含緩衝劑（C1），以保持酸性至中性 pH，較佳係保持酸性 pH，更佳為保持 1 至 7 之 pH，再更佳為保持 1 至 5 之 pH。

緩衝劑（C1）較佳係選自由鈉和/或鉀之酞酸鹽、草酸鹽及檸檬酸鹽、鈉和/或鉀之單-及二-氫磷酸鹽、磷酸及鈉和/或鉀之二氫磷酸鹽的混合物及其混合物所組成的群組，較佳  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  或  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  及  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  或  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  之組合。

組成物（T）中緩衝劑（C1）之量較佳係經選擇，以達到前文所述之所欲 pH。緩衝劑（C1）之量較佳係 0.1 至 5 重量%，該重量%係基於組成物（T）之總重。

組成物（T）有利的是可進一步包含

試劑（D），以保護防止微生物之損害作用，

較佳的是，試劑（D）係制菌添加劑及/或殺微生物劑

，例如殺真菌劑。

作為試劑（D），可採用市售產品，此可於低濃度下使用，尤其是根據市場建議者。試劑（D）於組成物（T）中之量較佳係為 0 至 10 重量%，更佳為 0.01 至 10 重量%，再更佳為 0.02 至 1 重量%，該重量%係基於組成物（T）之總重。

根據本發明特別另一特點，水性組成物（T）可進一步包含

以多醣為基礎之增稠劑（E）。

作為增稠劑（E），可採用本身已知之產物，尤其膠、醣類、醣類衍生物（例如果膠）及親水性纖維素衍生物，其與水形成黏稠溶液（膠體或真溶液）。可提及之膠可藉發酵且隨意化學修飾天然植物泌出物獲得（例如漢生膠、黃蓍膠、瓜爾膠、鹿角膠、海藻膠、瓊脂膠、印度膠及水溶性醣類衍生物，尤其是果膠，例如來自水果（例如柑橘類或蘋果）之果膠及澱粉果膠（例如來自玉米澱粉或馬鈴薯澱粉）及羥基乙基纖維素。該膠、醣類及醣類衍生物亦可經化學修飾，其限制條件為其不含任何在儲存或施用條件下可與鞣製劑（A）反應之取代基，尤其不含任何鹼性胺基，尤其是任何一級或二級胺基。

增稠劑（E）可於組成物（T）中以較低比例下使用，尤其足以調整（T）之黏度，使其仍可流動。當增稠劑（E）使用於組成物（T）中時，較佳的是其加入濃度使得組成物（T）在 20°C 之黏度較佳為  $\leq 50,000$  mPa·s，更佳為

200 至 20,000 mPa·s，再更佳為 300 至 15,000 mPa·s，例如 1,000 至 10,000 mPa·s。該黏度係為根據 ASTM（美國材料試驗協會）D 2669 之 Brookfield 旋轉黏度。

較佳的是增稠劑（E）於組成物（T）中之量係 0 至 5 重量%。若（E）存在，其在（T）中之濃度更佳為 0.1 至 5 重量%，該重量%係基於組成物（T）之總重。

較佳組成物（T）係為組成物（T1），其在該鞣製劑（A）之外另包含界面活性劑（B）及/或緩衝劑（C1），更佳為界面活性劑（B）或界面活性劑（B）及緩衝劑（C1）；較佳的是組成物（T1）進一步包含試劑（D）及/或增稠劑（E）。

因此，本發明另一較佳具體實施態樣係為前述鞣製方法，以及其所有較佳具體實施態樣，其中該組成物（T）係為水性組成物（T1），其包含該鞣製劑（A）且進一步包含界面活性劑（B）及/或緩衝劑（C1）以保持酸性至中性 pH。

因此，本發明另一較佳具體實施態樣係為前述鞣製方法，以及其所有較佳具體實施態樣，其中該組成物（T）係為鞣製劑（A）之水性組成物（T1），其包含界面活性劑（B）及/或緩衝劑（C1）且進一步包含用以保護防止微生物之損害作用的試劑（D）及/或以多醣為基礎之增稠劑（E）。

較佳的是，該組成物（T）係為包含下列者之組成物（T1）：

2 至 70 重量%、較佳為 10-50 重量%之鞣製劑 (A)，該重量%係基於組合物 (T1) 總重；

界面活性劑 (B)，界面活性劑 (B) 對鞣製劑 (A) 之重量比係自 0.001 至 1，更佳為 0.002 至 0.4，再更佳為 0.005 至 0.1；

緩衝劑 (C1)，其量於組成物 (T1) 中達成 1 至 7 的 pH，更佳為 pH 1 至 5，較佳的是緩衝劑 (C1) 之量係 0.1 至 5 重量%，該重量%係基於組合物 (T1) 總重；

0 至 10 重量%、較佳為 0.01 至 10 重量%、更佳為 0.02 至 1 重量%之試劑 (D)，該重量%係基於組成物 (T1) 總重，

增稠劑 (E)，用量係使得組成物 (T1) 於 20°C 的黏度 (根據 ASTM D 2669 測量之 Brookfield 旋轉黏度) 為  $\leq 50,000$  mPa·s，較佳為 200 至 25,000 mPa·s，更佳為 200 至 20,000 mPa·s，再更佳為 300 至 15,000 mPa·s，尤其是增稠劑 (E) 之用量係 0 至 5 重量%、更佳為 0.1 至 5 重量%，該重量%係基於組合物 (T1) 總重；

且組成物 (T1) 乾物質含量較佳係 4 至 75 重量%，更佳為 10 至 60 重量%範圍內，該重量%係基於組成物 (T1) 總重。

(T) 或 (T1) 之乾物質含量可依本身習用之方式評估，例如基於所採用之反應物及組份計算 - 大多係單純加上為製造 (T) 或 (T1) 所加入之物質 (以乾燥形式表示) 的量，且扣除任何在反應期間形成之水 -，或較佳方式

係自 ( T ) 或 ( T1 ) 總重扣除以習用方式測定之水含量，例如藉由滴定、例如卡爾費雪滴定 ( Karl Fischer titration ) 。

特佳的是，組成物 ( T ) 或 ( T1 ) 係為含有增稠劑 ( E ) 之組成物 ( T2 ) ，較佳量為  $\geq 0.1$  重量 % 、更佳為 0.1 至 5 重量 % 之 ( E ) ，該重量 % 係基於組成物 ( T2 ) 總重。組成物 ( T2 ) 於 20°C 之黏度 ( 根據 ASTM D 2669 測量之 Brookfield 旋轉黏度 ) 較佳係於 200 至 20,000 mPa·s ，更佳為 300 至 15,000 mPa·s 。

此等組成物 ( T2 ) 具有令人滿意之安定性，且適於儲存及運輸，且可直接使用。其可立即以水稀釋，且若需要其可直接計量置入鞣製桶中。

作為以鞣製劑 ( A ) 處理之基質，尤其是用於鞣製，有可用一般使用於鞣製之任何習用動物獸皮、皮及毛皮，例如來自母牛、小牛或水牛之獸皮 ( 例如亦為剖層皮 ) 、來自山羊、綿羊或豬之皮、雄鹿皮及毛皮；但亦可為其他獸皮及皮，例如來自其他動物 ( 幼駒、駱駝、駱馬、袋鼠、大袋鼠 ( wallaroo ) 、沙袋鼠 ) 、爬蟲類 ( 蛇、蜥蜴 ) 、魚 ( 鯊魚 ) 或鳥 ( 鴛鳥 ) 、有毛皮及毛皮，可用於本發明之方法中。

經軟化基質 ( 動物獸皮、皮或毛皮 ) 可已於鞣製前先於浸灰間處理，即依習用方式修剪、浸泡、浸灰、脫灰及軟化。在脫灰前，經浸灰之獸皮、皮或毛皮通常經過削肉，且若需要則剖層並隨意切碎、剃毛等，且若需要則脫脂

及 / 或脫毛。

待於本發明方法中用為基質之經軟化獸皮、皮及毛皮可已於浸灰間經習用方式製造，尤其使用所提及之每一加工步驟已知之試劑將浸灰基質脫灰且軟化。

脫灰可使用已知化合物以習用方式進行，該等化合物係諸如酸、低分子量脂族羧酸之銨鹽、硫酸銨或磷酸鈉。脫灰組成物可隨意地含有例如下述之酵素，以視需要至少部分結合軟化及脫灰。

就軟化而言，可採用已知蛋白分解軟化劑，尤其基於習用蛋白分解酵素之軟化組成物，主要為細菌蛋白酶、真菌蛋白酶及胰蛋白酶。偶而亦可採用其他酵素，諸如脂酶、澱粉酶及其他水解酶。單獨或與其他酵素（例如脂酶、澱粉酶及其他水解酶）摻合物之胰蛋白酶較佳。該等酵素之市售形式可與其他組分調配在一起，尤其是與某些礦質載劑、醣類或多醣及 / 或助水溶劑。針對本發明之目的，經習用方式以胰蛋白酶為基礎之軟化組成物軟化的基質亦極適合。

前述軟化組成物尤其在弱鹼性 pH 範圍內具有最佳活性，更特定是在鹼性  $\text{pH} \leq 11$ ，且因此經軟化基質之 pH 較佳係在弱鹼性範圍中，尤其是在 7.5 至 11 範圍中之 pH，更佳為 7.5 至 10。

當該基質已以酸脫灰時，亦可採用酸性軟化劑，例如胃蛋白酶，例如於水中 2% 胃蛋白酶且 pH 範圍 3 至 4 之溶液形式。

本發明鞣製方法係基於使用鞣製劑 (A) 之真實鞣製，產生具有特徵性真實鞣製性質的皮革、皮及毛皮，諸如降低或消除溶脹性、減少變形性及增加硬度、縮減加熱造成的體積、表面及厚度縮小以及增加纖維結構的孔隙度，另外提高收縮溫度及膠原纖維耐熱水之牢度，且係非腐壞性。

作為本發明鞣製方法之「步驟」，意指鞣製方法中之任何鞣製步驟，其中鞣製劑 (A) 係作用於未鞣製或未完全鞣製基質上，即預鞣製、主要鞣製或完全或全鞣製 (亦包括組合鞣製)。該鞣製劑 (A) 因此可採用於預鞣製、主要鞣製或完全 (即全) 鞣製或預鞣製及主要鞣製兩者及用於組合鞣製。然而，使用該鞣製劑 (A) 作為完全鞣製劑或同時作為預鞣製劑及主要鞣製劑係為本發明最相關態樣。

本發明鞣製方法 - 其可為單階段鞣製，即完全鞣製，或二階段鞣製，即預鞣製接著主要鞣製，或組合鞣製 - 可在軟化後直接進行。

本發明使用鞣製劑 (A) 之鞣製方法可於水性、水性 / 有機或有機介質中進行；適當之有機介質包括例如乙醇、異丙醇、丙酮、甲基乙基酮、二甲亞砜、氯仿、氯苯以及甲苯。較佳的是，其係於水性浸浴中進行，例如 30 至 400 重量 % 之水的浴比，較佳為 40 至 200%，最佳為 40 至 100%，該重量 % 係基於削肉或 (若該獸皮已經剖層) 剖層基質之重量，且溫度較佳係 10 至 50°C，更佳為 10 至 40

°C，再更佳為 15 至 40°C。較佳的是，鞣製係 10 至 35°C、更佳為 15 至 30°C 之溫度開始，且結束時所允許升高溫度較佳為 5 至 20 度，更佳為 8 至 15 度，結束溫度係 20 至 40°C，較佳為 25 至 40°C。

就本發明鞣製方法而言，將有效濃度之該鞣製劑（A）加入鞣製浴中，有效濃度較佳為 0.5 至 20 重量%，更佳為 1 至 10 重量%，該重量%係基於削肉或剖層基質之重量。該鞣製劑（A）可於乾燥形式、或較佳為水性組成物形式加入，較佳如前述於組成物（T）形式。

至於接近中性至鹼性 pH 值的特佳界面活性劑，尤其前述界面活性劑（B），較佳為非離子界面活性劑（B1）及/或緩衝劑（C2），尤其  $\text{pH} \geq 6$ ，可以適當之重量比下加入鞣製浴中，以在鞣製步驟開始時達到所欲 pH。

因此，本發明另一較佳態樣係為如前述之鞣製方法，以及其所有較佳具體實施態樣，其中鞣製浴包含緩衝劑（C2），以在鞣製步驟開始時達到近中性至鹼性 pH。

作為緩衝劑（C2），可採用已知緩衝劑，較佳係選自由碳酸氫鈉及/或鉀、碳酸鈉及/或鉀、磷酸氫鈉及/或鉀、硼酸鈉及三羥基甲基胺基甲烷所組成的群組。緩衝劑（C2）較佳為  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  或  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  及  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  或  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 。就本發明鞣製方法而言，特為有利的是採用前述組成物（T），其較佳係已含有界面活性劑（B）及隨意亦含試劑（D）及/或增稠劑（E）。該緩衝劑（C2）可直接加至鞣製浴中。該緩衝劑（C2）較佳係在主要鞣製步驟之前加入二階

段鞣製中，以設定主要鞣製浴之 pH。組成物 (T)、尤其組成物 (T1) 對鞣製立即有效。該組成物可含有某些來自式 (II) 化合物與式 (III) 化合物反應之式 (I) 化合物合成副產物的鹽。

本發明鞣製方法較佳係於 pH 為 6 至 10、較佳為 6 至 9、更佳為 6.5 至 8.5 開始，尤其適於誘發鞣製劑 (A) 與基質之反應。

在鞣製期間，pH 自發性地逐漸降低數個 pH 單位，尤其 1 至 4 個 pH 單位，達到近中性至弱酸性 pH 範圍，尤其達到 pH 7 至 3.5，較佳為 6.5 至 3.5。該方法因此可在自身調節 pH 條件下進行。然而，若需要，則鞣製反應可受到加入低比例之酸（例如礦酸，例如硫酸或磷酸，或低分子量羧酸，例如具有 1 至 4 個、較佳 1 或 2 個碳原子，例如甲酸或乙酸），或藉由加入低比例之鹼（鹼）所影響，例如為加速或減速該反應及/或使 pH 稍微移向更中性之值。

在本發明方法中，酸浸基本上係非必要，且大多可省略。因此，本發明目的亦為如前述之鞣製方法，以及所有其較佳具體實施態樣，其中該經軟化獸皮或皮或毛皮係以鞣製劑 (A) 施以鞣製而不預先酸浸。

然而，若需要，例如為了得到特定一致性之基質或若基質在鞣製前於酸性條件下脫酯，則可進行酸浸。經酸浸基質可依習用方式脫脂。有時，市售獸皮已經酸浸。若該基質已經酸浸，則其適於在鞣製之前去酸，以達成在 6 至

10 範圍內之所欲 pH。因此，本發明另一目的係如前述之鞣製方法，以及其所有較佳具體實施態樣，其中經軟化及經酸浸獸皮、皮或毛皮係在以鞣製劑 (A) 鞣製之前去酸至 6 至 10 範圍內 pH。

去酸可採用對應量之去酸用的鹼適當地進行，以達到在 6 至 10 範圍內之 pH 值，較佳為 6 至 9。去酸可依習用方式使用已知化合物（例如鈉及/或鉀碳酸氫鹽及/或甲酸鹽）在本身習用之條件下（例如浴比係於 50 至 400 重量% 水之範圍中），於 10 至 30°C 範圍中之溫度，且於轉筒中旋轉 60 分鐘至 6 小時地進行，該重量%係基於削肉或（若該獸皮已經剖層）剖層基質之重量。若需要，例如為確定基質內部亦去酸，則該基質可置於去酸浴中，例如沉浸隔夜，隨意地間斷式滾筒旋轉，例如 5 至 15 分鐘/小時。

若鞣製方法係於近中性條件下開始，尤其在 6 至 7.5 範圍內之 pH-尤其是使用經酸浸及去酸基質-pH 可能開始亦保持於此範圍中或增加之範圍中，藉由加入鹼產生範圍 6 至 9 之 pH。

若如較佳地為不進行酸浸及去酸，則預鞣製或完全鞣製可直接於經軟化基質上進行。鞣製方法開始時之 pH 較佳係近中性至鹼性，尤其在 6.5 至 10 範圍內，較佳 6.8 至 9，且在處理期間逐漸自發地降低數個 pH 單位，尤其 1 至 4 個 pH 單位，直至近中性至弱酸性 pH 範圍，尤其 7 至 4，較佳 6.5 至 4.5。溫度較佳係在 10 至 40°C 範圍內，更佳為 15 至 35°C。更佳的是，鞣製較佳係於 10 至 30°C 開始

，更佳為 15 至 25°C，容許結束時溫度上升 5 至 20 度，較佳上升 8 至 15 度，直至 20 至 40°C，較佳 25 至 40°C。

本發明鞣製方法極簡易，且可於相對短時間內進行，尤其是在約 5 至 24 小時之內，較佳 6 至 12 小時之內。

鞣製後，可排除耗盡之鞣製浴，且經鞣製皮革、皮或毛皮可以水潤洗或洗滌例如一至三次（例如 100 至 600 重量 % 之水，較佳為 250 至 400 重量 % 之水，該重量 % 係基於削肉或（若該獸皮已經剖層）剖層基質之重量），其中若需要可加入某些習用界面活性劑，以助於紋面滑動。若需要，亦可在製程中加入殺生物劑，例如前文針對（D）所提及者，例如加入最後洗滌浴，作為形成之經鞣製獸皮或皮或毛皮的防腐劑。

若需要，則可在預鞣製、於主要鞣製或於完全鞣製中使用鞣製劑（A）之前、之後或同時，施加其他非礦質鞣製劑（F）（異於（A）之陰離子及 / 或乙烯型不飽和特性或 / 且含有鹼性特色基團），較佳為預鞣製係為主要以（A）鞣製之前，或於主要或完全鞣製中與（A）組合，或 / 且較佳係在主要或完全以（A）鞣製之後補充性鞣製或甚至再鞣製。

（F）較佳係選自由下列所組成的群組：

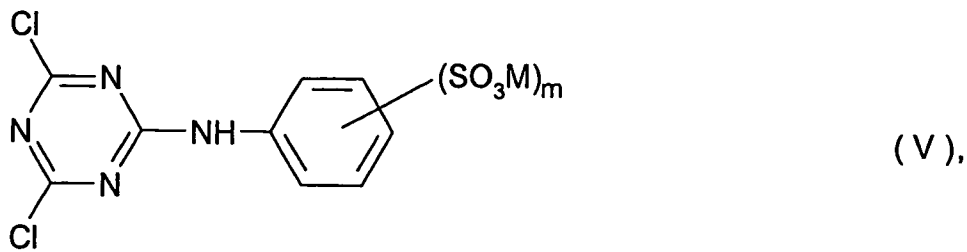
（F1） 植物鞣製劑，

（F2） 合成單寧，

（F3） 合成、半合成或天然樹脂或聚合物，

（F4） 鞣製天然油或改質油，

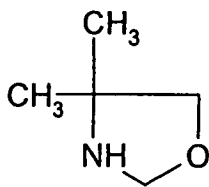
(F5) 下式之化合物



其中  $m$  係 1 或 2

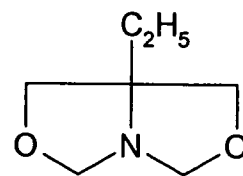
且  $M$  係如上述所定義，

(F6) 鞣製嘮啞啞，尤其為式 (VI) 或式 (VII)



(VI)

及



(VII)

以及

其二或更多者之混合物。

作為植物鞣製劑 (F1)，可採用已知植物鞣製劑，尤其焦五倍子酚 - 或兒茶酚 - 為基礎之鞣質，例如橡碗 (valonea)、豆瓣 (mimosa)、特里 (teri)、塔拉 (tara)、橡樹、松木、漆樹、白堅木及栗樹。

作為合成單寧 (F2)，可採用已知合成鞣製劑，尤其自磺化酚及 / 或萘酚衍生之合成單寧，及 / 或磺或磺及 / 或磺化酚及 / 或磺化萘酚與甲醛或乙醛之聚合物及隨意之脲，

其中以礆為基礎之產物較佳。

作為合成或半合成或天然樹脂或聚合物（F3），可採用例如已知聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、順丁烯二酸酐及苯乙烯之共聚物、甲醛與三聚氰胺或雙氰胺之縮合產物、木質素及天然麵粉。在合成或半合成或天然樹脂或聚合物（F3）中，具有陰離子特性者（例如聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、木質素磺酸酯及順丁烯二酸酐與苯乙烯之共聚物）及不含鹼性胺基者，在此係稱為（F3-I）。

作為天然或經改質油（F4），可提及已知天然三甘油酯，例如菜籽油、魚油或其氧化衍生物、硫酸化磺化或氧基-亞磺酸化魚油，或其氧化衍生物或其代用品。

作為化合物（F5），可使用其中  $m$  為 1 或 2 之化合物，或其中  $m$  為 1 且  $n$  為 2 之混合物化合物。

以（A）鞣製可進行為完全鞣製、或以預鞣製在非金屬主要鞣製之前進行，可使用植物鞣製劑或以除（A）以外之合成鞣製劑-例如如前述為（F）-或亦使用本發明鞣製劑（A），或非金屬或甚至非礦質預鞣製（其可為植物或合成）後之主要鞣製，例如以前述（F）進行。當進行本發明（A）鞣製作為植物預鞣製或使用合成單寧之合成預鞣製之後的主要鞣製時，若需要，則 pH 可例如藉由加入鹼金屬碳酸鹽、碳酸氫鹽或甲酸鹽而調至介於 6 及 10 之間的本發明鞣製方法所需值。

根據本發明的一特定特點，該鞣製劑（A）可與另一種非礦質鞣製劑（F）組合，較佳為（F-I），（F-I）係選

自由 ( F1 ) 、 ( F2 ) 及 ( F3-I ) 所組成的群組，例如 ( A ) 對 ( F-I ) 之重量比範圍係自 0.05 : 1 至 20 : 1，更佳係自 2 : 1 至 10 : 1。組合鞣製劑之濃度可如達成定義鞣製所需，例如 0.5 至 20 重量%，較佳為 1 至 10 重量%，該重量%係基於該削肉基質之重量。

根據本發明另一特佳特點，基質先分單階段或二階段以 ( A ) 鞣製，隨後以非礦質鞣製劑 ( F ) 施以補充性鞣製，較佳係 ( F-II )，( F-II ) 係選自 ( F1 )、( F2 )、( F3 ) 及 ( F5 ) 所組成的群組。作為補充性鞣製，此處預期在以 ( A ) 進行主要或完全鞣製後進行之附加鞣製步驟，其實質上不改變以 ( A ) 鞣製之皮革、皮或毛皮之特徵類型，但可改善某些典型鞣製性質。一般係使用較主要或完全鞣製劑 ( A ) 少量之補充性鞣製劑 ( F ) 進行，較佳為 5 至 80 重量%、較佳為 10 至 60 重量%之 ( F )，該重量%係基於 ( A ) 採用量之重量。此補充性鞣製有利的是可在以 ( A ) 鞣製之後，於前述溫度條件下例如 10 至 40°C 下，於較佳如 ( A ) 鞣製所用之浴比 ( 例如範圍為 40 至 200 重量%之水，該重量%係基於削肉或 ( 若該獸皮已經剖層 ) 剖層基質 ) 下，在以 ( A ) 鞣製所形成之 pH 條件下，較佳在以水潤洗後，通常此 pH 係在 4 至 7 範圍內進行。

以 ( F ) 進行之補充性鞣製，較佳使用 ( F-II )，可直接於鞣製後，或甚至在潤洗、乾燥及隨意之機械處理經鞣製皮革、皮或毛皮後進行。

在鞣製方法結束時，排除耗盡之鞣製或補充性鞣製浴

之後，經鞣製皮革、皮或毛皮可-若需要-以一或多種用以保護紋面防止有害摩擦之習用加入劑（例如一或多種界面活性劑、較佳如前述之（B），主要為（B1）或（B3））或/及防腐劑、較佳係前述（D）者加以處理。

如前述，根據本發明製得之經鞣製皮革、皮或毛皮可進一步依習用方式處理，即可如一般儲存及/或運送般地晾乾、乾燥及機械處理。

根據本發明另一較佳特點，該基質先以（A）作單階段或二階段鞣製，隨意地以（F）或（F-II）施以補充性鞣製，之後以（F）再鞣製。

以（F）再鞣製可在經鞣製皮革、皮或毛皮經潤洗、乾燥且視情況經機械處理之後進行，例如於染房中。

本發明方法可依極經濟簡易方式進行，因為可省略酸浸及去酸，且進一步鞣製本身可使用最少量水進行，而且中和為非必要-而傳統方法則要進行，例如在金屬鞣製之後。

藉由本發明方法，可達成具有優異性質之不含金屬經鞣製皮革、皮或毛皮（尤其是「濕式白色」不含金屬皮革），尤其收縮溫度、柔軟性及一致性，例如堅固紋面結構，且具有令人滿意之牢度，尤其是主要或完全鞣製個別採用（A）或（T）。若完全不使用植物鞣製劑，或若僅亦使用白色至淡黃色植物鞣製劑，則根據本發明可達成「非金屬白色鞣製」皮革、皮及毛皮，尤其是具有高品質及極淡自身顏色（即近白色）之非金屬「潮濕白色」皮革。當亦

使用帶棕色至帶紅色之植物鞣製劑時，形成之經鞣製皮革、皮及毛皮之色相會對應地稍為較帶棕色或帶紅色。當完全鞣製或預鞣製及主要鞣製採用 (A) 且接著 (F)、尤其 (F-II) 用於補充性鞣製，可達到收縮溫度  $T_s$  之進一步增加。

如所述製得之經鞣製皮革、皮及毛皮適於依習用方式進一步處理，主要再鞣製及/或加脂及隨意之染色及/或整理加工。加脂可以已知加脂劑進行。再鞣製較佳係以 (F) 進行。藉由 (F) 再鞣製及加脂，可在乾燥高品質胚皮革 (crust leather) 時製得。就染色而言，可採用已知皮革染料 (例如所定義且尤其是在「Colour Index edited by Society of Dyers and Colourists and American Association of Textile Chemists and Colorists」中所列)，可得到具有令人滿意性質之染色，主要為色彩穿透性、染著率及牢度。因為該等皮革、皮或毛皮具有極淡之本身顏色，即近白色 (如前所述)，故亦可達成具有宜人色相之精緻色相 (淺淡色) 的染色。若需要，則亦可採用習用皮革整理加工劑進行整理加工。

因此，本發明另一目的係為前述方法製得之經鞣製皮革、皮或毛皮的用途，以及其所有較佳具體實施態樣，其係用於藉由至少一種選自由以下進一步處理的進一步加工，

(a) 再鞣製，使用異於該鞣製劑 (A) 之其他不含金屬鞣製劑 (F)，

- ( b ) 加脂，
- ( c ) 染色，以及
- ( d ) 整理加工。

較佳係 a 及 b 及隨意之 c 及 / 或 d。

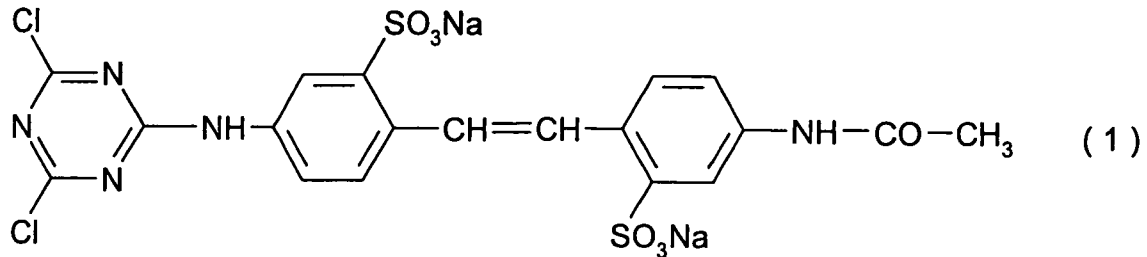
### 【實施方式】

以下實施例中，所示之百分比係重量百分比；除非另有說明，則黏度係於 20°C 下以 3 號心軸於 20 rpm 測量之 Brookfield 旋轉黏度。

#### 實例 1

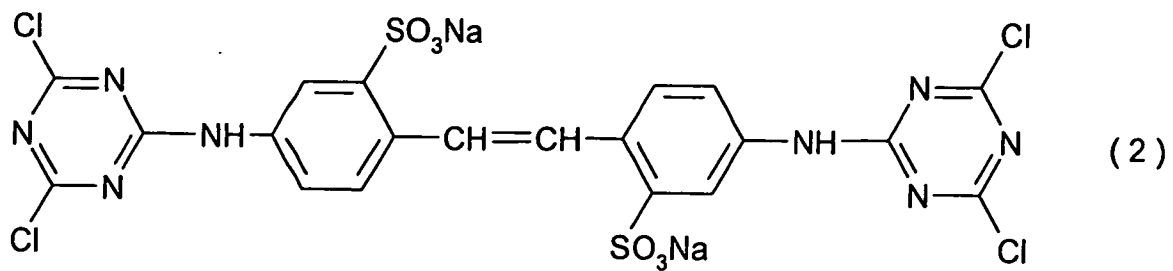
將 500 ml 的四氫呋喃及 50 g 的 4,4'-二胺芪-2,2'-二磺酸置入反應器，並維持溫度低於 50°C 下緩慢攪拌加入 28 g 的三乙胺。維持溫度低於 50°C 下於 30 分鐘期間加入 13.7 g 的乙酐。於 30 - 40°C 下持續攪拌共 2 小時，並接著加入溶於 200 g 水中的 34 g 的碳酸氫鈉之溶液，且持續強力攪拌 30 分鐘。接著在 35°C 於真空下（40 mmHg 殘壓）蒸發三乙胺及四氫呋喃。將 150 ml 的水及 50 g 的冰置入另一反應器。於 1 - 3°C 下加入 24.8 g 的三聚氰化氰及 1 g 的乳化劑（月桂醇，乙氧基化 / 丙氧基化）並在此溫度下持續攪拌 15 分鐘。此時，於 40 - 50 分鐘期間將 50 g 的冰及產出之懸浮液加入第一反應器，維持溫度低於 4°C 且 pH 2.5 - 3.5。於 2 - 3 小時期間加入 18 g 的 30 % 氫氧化鈉水溶液，維持溫度低於 10°C 且 pH 2.5 - 3.5，並在接近

氫氧化鈉溶液加入終點時，讓溫度升至 14°C。接著，加入 1 g 的碳酸氫鈉，並持續攪拌 30 分鐘。獲得含有式 (1) 化合物的白色-淺黃色分散液 (組成物 1)。



## 實例 2

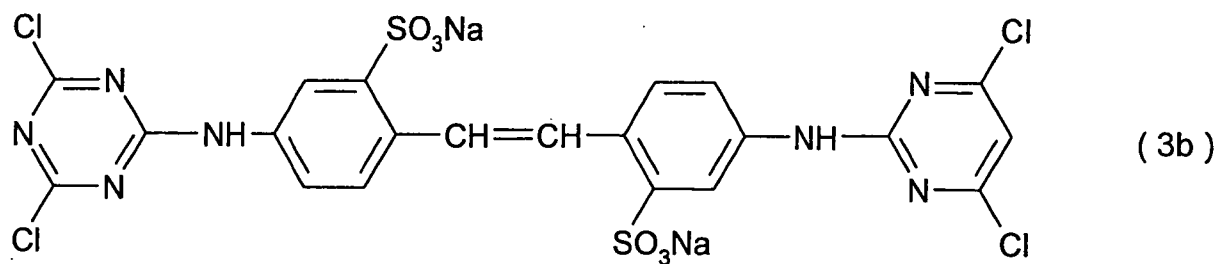
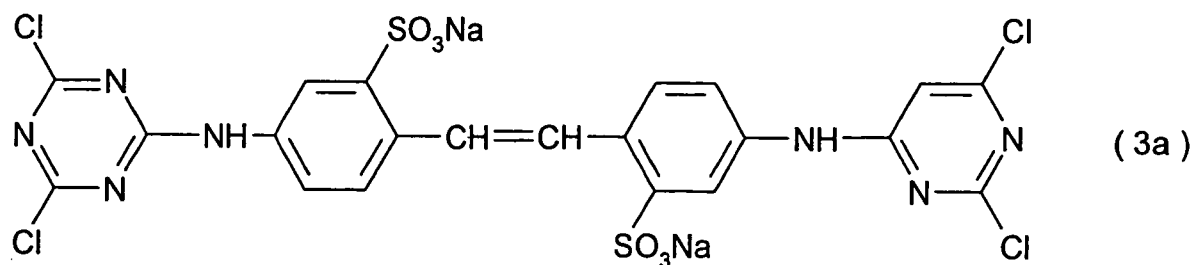
將 3,000 g 之水置入具有攪拌之反應器中，並冷卻至 1 至 3°C。在此溫度下，將 854 g 之 4,4'-二胺芪-2,2'-二磺酸及 10 g 之 4 mol 環氧丙烷及 5 mol 環氧乙烷之加成產物加至 1 mol 月桂醇中，且於 1 至 2°C 持續攪拌 10 分鐘。加入 500 g 的碎冰及 850 g 之三聚氰化氫，並持續攪拌 10 至 15 分鐘。此時，在溫度保持低於 10°C 且 pH 在 2.5 至 3.0 範圍內之下，以 3 至 4 小時之時程加入 1,200 g 之 30 重量 % 氫氧化鈉水溶液，該重量 % 係基於溶液重量。在接近氫氧化鈉溶液加入終點時，讓溫度升至 14°C。當加入氫氧化鈉溶液完成時，加入 25 g 碳酸氫鈉，且持續攪拌 30 分鐘。獲得含有式 (2) 化合物的白色-淺黃色分散液 (組成物 2)。



### 實例 3

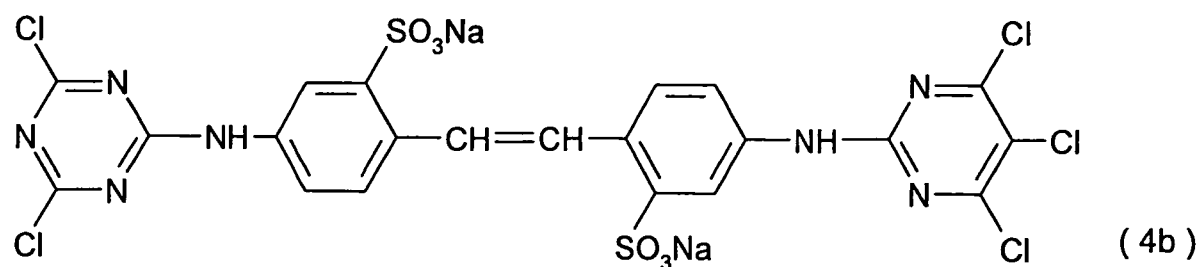
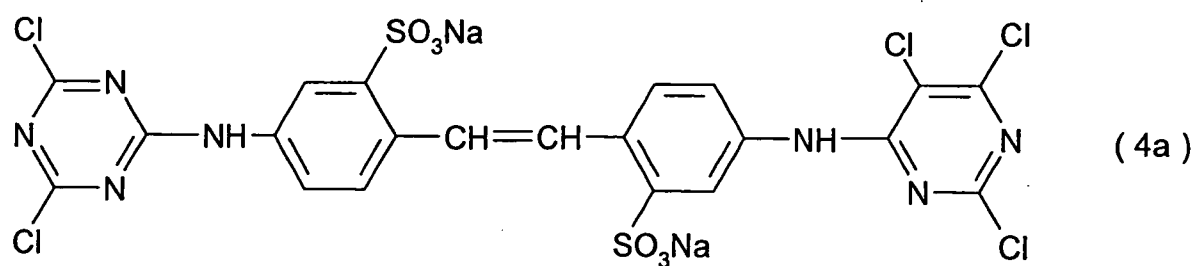
將 2,000 g 之水、854 g 之 4,4'-二胺芪-2,2'-二磺酸、10 g 之 4 mol 環氧丙烷及 5 mol 環氧乙烷之加成產物加至 1 mol 月桂醇、及 422 g 之 2,4,6-三氯-1,3-嘓啶置入具有攪拌之反應器中，且持續攪拌 10-15 分鐘。在溫度保持介於 25 至 35°C 之間且 pH 在 6.0 至 7.0 範圍內之下，以 7 小時之時程加入 900 g 之 30 重量%氫氧化鈉水溶液，該重量%係基於溶液重量。

在另一反應器中置入 1000 g 的水，並冷卻至 1 - 3°C。加入 425 g 之三聚氯化氰，並於 1 - 2°C 下持續攪拌 10 分鐘。加入 500 g 的冰，並將在第一反應器中產生之混合物於 40 - 50 分鐘期間加入，維持溫度低於 4°C 且 pH 在 2.5 至 3.5 範圍內。在以 2 至 3 小時之時程加入 300 g 之 30 重量%氫氧化鈉水溶液（該重量%係基於溶液重量）的終點時，維持溫度低於 10°C 且 pH 在 2.5 至 3.5 範圍內。在接近氫氧化鈉溶液加入終點時，讓溫度升至 14°C。當加入氫氧化鈉溶液完成時，加入 25 g 碳酸氫鈉，且持續攪拌 30 分鐘。得到帶黃之白色-淺黃色分散液（組成物 3），其含有式（3a）及（3b）之化合物。



## 實例 4

重覆實例 3，惟差異在不使用 422 g 的 2,4,6-三氯-1,3-嘧啶，而使用等量之 2,4,5,6-四氯-1,3-嘧啶。得到帶黃之白色-淺黃色分散液（組成物 4），其含有式（4a）及（4b）之化合物。



### 實例 5

1,000 g 實例 1 製得之組成物 1 係預先設定於 20 至 25 °C，於攪拌下加入 10.2 g 磷酸氫二鈉、8.7 g 磷酸二氫單鈉及 2.0 g NIPACIDE®BIT 20（一種市售殺生物劑，基於來自 Clariant, Switzerland 的 1,2-苯并噻唑啉-3-酮）。得到白色-淺黃色分散液（組成物 5）。

### 實例 6

將 100 g 之水加熱至 50 至 55 °C。在此溫度下加入 4 g 羥基乙基纖維素（其 2% 溶液在 25 °C 且 pH 7.0 下的黏度 5,500 mPa·s）且持續攪拌 1 小時。得到 104 g 羥基乙基纖維素溶液。

1,000 g 實例 5 製得之組成物 5 係預先設定於 20 至 25 °C，於攪拌下加入 103.8 g 羥基乙基纖維素溶液。得到白色-淺黃色懸浮液（組成物 6）。

### 實例 7-9

重覆實例 5，惟差異在不使用實例 1 的組成物 1，而各使用相同量之實例 2-4 的組成物 2、3 或 4。得到白色-淺黃色分散液（組成物 7、8 及 9）。

### 實例 10

重覆實例 6，惟差異在不使用實例 5 的組成物 5，而使用相同量之實例 7 的組成物 7 白色-淺黃色分散液。得

到白色-淺黃色懸浮液（組成物 10）。組成物 10 於 20°C 下具有黏度 8,640 mPa·s（Brookfield 旋轉黏度，4 號心軸，20 rpm）。

#### 實例 11-12

重覆實例 6，惟差異在不使用實例 5 的組成物 5，而各使用相同量之實例 8-9 的組成物 8 或 9 之白色-淺黃色分散液。得到白色-淺黃色懸浮液（組成物 11 及 12），其在 20°C 下具有黏度 6,000 - 12,000 mPa·s（Brookfield 旋轉黏度）。

在下列應用實例中，所示之百分比-若未另外說明-係於應用實例 Aa) 及 Ca) 中表示經削肉獸皮之重量，應用實例 B 中係指經剖層獸皮之重量，應用實例 Ab) 及 Cb) 中係指經軟化獸皮之重量，應用實例 D 中係指經鞣製皮革之濕重。收縮溫度  $T_s$  係根據標準方法 IUP 16/ISO 3380-2006 測定。當說明處理係進行隔夜時，此係指 10 至 12 小時。若未另外說明，則 pH 係藉由加入 10 重量%之甲酸鈉水溶液而增加，該重量%係基於溶液重量，或藉由加入 10%甲酸水溶液而降低，該重量%係基於溶液重量。染料係與氯化鈉摻合之市售形式，染料含量係約 60%，「C.I.」代表「色彩指數」。

#### 應用實例 A

a) 脫灰及軟化：

經削肉且未剖層之牛浸灰獸皮（體重級別 8-12 kg 之法國獸皮）置入轉筒內，轉筒內有 200%於 25°C 下之水、0.1%脫脂劑（C<sub>12-15</sub> 烷醇，乙氧基化成 7 莫耳氧化乙烯/莫耳烷醇）及 0.2%之以銨為基礎的脫灰劑（氯化銨及硫酸銨）且筒轉 20 分鐘。隨後將浸浴排空，將 50%之 35°C 水、0.1%之前述脫脂劑及 0.5%之前述以銨為基礎之脫灰劑的新鮮浸浴送入轉筒內，且連續筒轉 15 分鐘。另外加入 0.5%之以銨為基礎之脫灰劑及 0.8%之 70%硼酸與 30%混合有機酸（相同份數之己二酸、戊二酸及丁二酸）混合物，並筒轉進行 90 分鐘。pH 係 7.8，獸皮剖面對酚酞係無色。加入 0.6 %的 Feliderm<sup>®</sup>軟化劑 PB1 p（以胰蛋白酶為基礎之軟化劑，Clariant, Switzerland），並且連續筒轉 30 分鐘且接著排空浸浴。加入 300%之水且筒轉於 35°C 進行 15 分鐘，之後排空浸浴。T<sub>s</sub> = 55°C。

b) 鞣製：

加入 20°C 的 50%水之新鮮浸浴，且測量 pH 並調整至 8。加入 20%的實例 2 之組成物 2，並進行筒轉 60 分鐘，之後於 120 分鐘期間將浸浴加熱至 30°C，且於 30-35°C 下連續筒轉隔夜。隨後將浸浴排空。加入 20°C 的 300%水，且連續筒轉 20 分鐘，並隨後排空浸浴，卸出皮革且掛馬（horse up）。收縮溫度 T<sub>s</sub> 為 76°C。

若需要，則將 0.2 %的 Preventol<sup>®</sup>WB（一種殺生物劑，Bayer, Germany）加至最後 300%之水。

所得皮革隨後擠水 (samming) 且削裡至 1.4 至 1.6 mm。

#### 應用實例 B

##### a) 脫灰及軟化：

牛浸灰獸皮 (體重級別 8-12 kg 之法國獸皮)，經削肉且剖層至厚度 2.4 至 2.5 mm，置入轉筒內，轉筒內有 200% 於 25°C 之水、0.1% 脫脂劑 (C<sub>12-15</sub> 烷醇，乙氧基化成 7 莫耳氧化乙烯 / 莫耳烷醇) 及 0.2% 之以鉍為基礎的脫灰劑 (氯化鉍及硫酸鉍) 且筒轉 20 分鐘。隨後將浸浴排空，將 50% 之 35°C 水、0.1% 之前述脫脂劑及 0.5% 之前述以鉍為基礎之脫灰劑的新鮮浸浴送入轉筒內，且連續筒轉 15 分鐘。另外加入 0.5% 之以鉍為基礎之脫灰劑及 0.8% 之 70% 硼酸與 30% 混合有機酸 (相同份數之己二酸、戊二酸及丁二酸) 混合物，並筒轉進行 90 分鐘。pH 係 7.8，獸皮剖面對酚酞係無色。加入 0.6 % 的 Feliderm<sup>®</sup> 軟化劑 PB1 p (以胰蛋白酶為基礎之軟化劑，Clariant, Switzerland)，並且連續筒轉 30 分鐘且接著排空浸浴。加入 300% 之水且筒轉於 35°C 進行 15 分鐘，之後排空浸浴。T<sub>s</sub> = 54°C。

##### b) 鞣製：

加入 20°C 的 50% 水之新鮮浸浴，且 pH 為 8。加入 10% 的實例 2 之組成物 2，並進行筒轉 60 分鐘，之後於 120 分鐘期間將浸浴加熱至 30°C，且於 30-35°C 下連續筒

轉隔夜。收縮溫度  $T_s$  為  $75^\circ\text{C}$ 。

若需要，則將 0.2 % 的 Preventol<sup>®</sup> WB (一種殺生物劑，Bayer, Germany) 加至最後 300% 之水。

c) 補充性鞣製：

接著加入 2% 之塔拉 (Tara) (市售植物鞣製劑，係為刺雲實 (Caesalpinia Spinosa) 莢果萃取物之 50 重量 % 濃度 (以組成物重量計) 的水性組成物)，且於  $35^\circ\text{C}$  連續筒轉 3 小時。隨後將浸浴排空。加入  $20^\circ\text{C}$  的 300 % 水，並持續筒轉 30 分鐘。隨後將浸浴排空，卸出皮革且掛馬。收縮溫度  $T_s$  為  $77^\circ\text{C}$ 。所得皮革隨後擠水 (samming) 且削裡至 2.0 至 2.2 mm。

若需要，則將 0.2 % 的 Preventol<sup>®</sup> WB 加至最後 300% 之水。

應用實例 C

a) 脫灰及軟化：

經削肉且未剖層之牛浸灰獸皮 (體重級別 30 kg 之西班牙公牛獸皮) 送入轉筒內，轉筒內有 200% 於  $25^\circ\text{C}$  下之水、0.1% 脫脂劑 (C<sub>12-15</sub> 烷醇，乙氧基化成 7 莫耳氧化乙烯 / 莫耳烷醇) 及 0.2% 之以銨為基礎的脫灰劑 (氯化銨及硫酸銨) 且筒轉 20 分鐘。隨後將浸浴排空，將 50% 之  $35^\circ\text{C}$  水、0.1% 之前述脫脂劑及 0.5% 之前述以銨為基礎之脫灰劑的新鮮浸浴送入轉筒內，且連續筒轉 15 分鐘。另外

加入 0.5% 之以銨為基礎之脫灰劑及 0.8% 之 70% 硼酸與 30% 混合有機酸（相同份數之己二酸、戊二酸及丁二酸）混合物，並筒轉進行 90 分鐘。pH 係 7.8，獸皮剖面對酚酞指示劑溶液係無色。加入 0.6 % 的 Feliderm<sup>®</sup> 軟化劑 PB1 p，並且連續筒轉 30 分鐘且接著排空浸浴。加入 300% 之水且筒轉於 35°C 進行 15 分鐘，之後排空浸浴。T<sub>s</sub> = 55°C。

b) 鞣製：

加入 20°C 的 50% 水之新鮮浸浴。測量 pH 並調整至 8。加入實例 3 之 15% 組成物 3，且進行筒轉 60 分鐘，之後將浸浴加熱至 30°C，且於 30 至 35°C 連續筒轉隔夜。隨後將浸浴排空。加入 20°C 的 300 % 水，並持續筒轉 20 分鐘。

若需要，則將 0.2 % 的 Preventol<sup>®</sup> WB 加至最後 300% 之水。

隨後將浸浴排空，卸出皮革且掛馬。收縮溫度 T<sub>s</sub> 為 74°C。

所得皮革隨後擠水且剖層及削裡至 1.4 至 1.6 mm。

應用實例 D

將應用實例 C 所得皮革再鞣製、加脂且染色如下：

將皮革置入轉筒內，加入 25°C 之 200% 之的水，隨後加入 0.3% 之脫脂劑（C<sub>12-15</sub> 烷醇，乙氧基化成 7 莫耳氧化

乙烯/莫耳烷醇)，將轉筒接通，且進行筒轉 20 分鐘。加入 0.5%乙酸（稀釋 1：10），且連續筒轉 20 分鐘。pH 係 4.5，且皮革剖面藉以溴甲酚綠指示劑測試驗而轉綠。將浸浴排空。加入 25℃ 的 100%之水並接著加入 1.6%之加脂劑（氧基-亞硫酸化之魚油），且連續筒轉 20 分鐘。加入 5%之再鞣製合成單寧（基於磺基甲基化二羥基二苯基砒與甲醛反應）及 5%酚醛合成單寧（磺化酚與甲醛及脲的反應產物），並進行筒轉 2 小時。將該浴以間歇式筒轉 5 分鐘/小時停置隔夜，接著加入稀釋 1：10 之 0.5%甲酸，且進行筒轉 20 分鐘，隨後將浸浴排空，且皮革以 200%之水洗滌。將浸浴排空。將浸浴排空。加入 50℃ 的 100%之水，接著加入 5%之加脂劑（3.5%烷基磺基丁二酸酯及 1.5%氧基-亞硫酸化魚油）且連續筒轉 1 小時。加入 0.5%甲酸後，進行筒轉 20 分鐘且隨後排空浸浴。皮革以 20℃ 的 200%之水潤洗 5 分鐘。隨後將浸浴排空。加入 20℃ 的 50%之水及 5%之黑色染料 C.I.酸黑 210，且連續筒轉 1 小時，接著加入 50℃ 的 200%之水及 1%之甲酸，且連續筒轉 10 分鐘，隨後再加入另外 1%之甲酸，並進行筒轉 20 分鐘，隨後將浸浴排空。加入 20℃ 的 200%之水及 1.5%之陽離子界面活性劑氯化 2-(8-十七碳烯基)-4,5-二氫-1,3-雙(2-羥基乙基)-1H-咪唑鎊，並進行筒轉 15 分鐘，隨後將浸浴排空，且卸除皮革。在其開始的 24 小時後，於 60℃ 下在 2 分鐘期間真空乾燥、乾燥懸掛及剷軟 (stake)。得到具有令人滿意的性質之染黑色皮革。

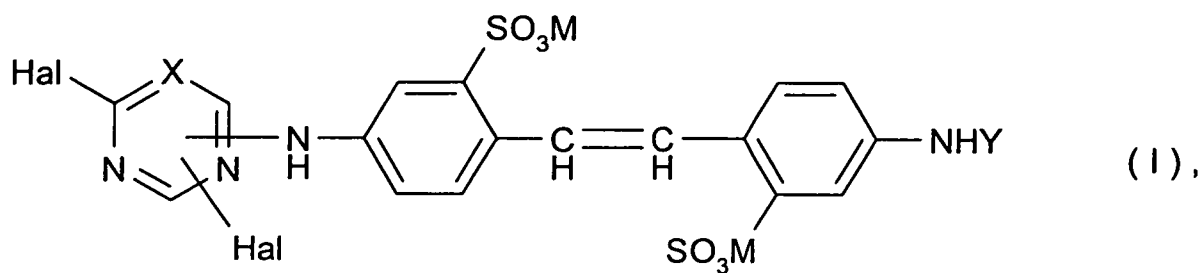
藉由採用 2%棕色染料 C.I.酸棕 237 用以置換 5%黑色染料 C.I.酸黑 210，得到具有令人滿意性質之棕色染色皮革。

與應用實例 C 皮革類似，根據應用實例 A 及 B 各所獲得之皮革亦根據應用實例 D 所述而再鞣製、加脂及染色。

前述應用實例中，得到令人滿意之市售等級的皮革，尤其是具有令人滿意之紋面緊密度、結構一致性（例如來自某些一般性質，諸如抗拉強度、撕拉負載及線縫抗撕裂強度）、柔軟性、牢度及整體外觀。在染色實例中，進一步得到具有令人滿意之性質的染色皮革，尤其是色澤、染料滲透性及得色率及染色牢度。

## 七、申請專利範圍：

1. 一種藉由非金屬鞣製來製造鞣製皮革 (leather)、皮 (skin) 或毛皮 (pelt) 之方法，其包含於鞣製浴中將經軟化之獸皮 (hide)、皮或毛皮以鞣製劑 (A) 鞣製之步驟，該鞣製劑 (A) 係至少一種式 (I) 之化合物，



其中，

Hal 代表氫或氟，

X 代表 N 或 CR

Y 代表氫、C<sub>1-8</sub>-烷基、C<sub>1-4</sub>-烷基羰基、C<sub>1-4</sub>-烷基磺醯基或式 (Ia)



或 (Ib) 之基團

$-(\text{-C}_{2-3} \text{ 伸烷基 -O-})_q\text{-H}$  (Ib)

R 代表氫或氫，

q 為 1 至 10

以及

M 代表氫或鹼金屬陽離子或銨陽離子，該銨陽離子係經質子化之三級胺或四級銨陽離子，

於該鞣製步驟開始時，該鞣製浴之 pH 為 6 至 10。

2. 如申請專利範圍第 1 項之鞣製方法，其中該經軟化之獸皮、皮或毛皮不經預先的酸浸即以 (A) 加以鞣製。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中將經軟化且經酸浸之獸皮、皮或毛皮在以 (A) 鞣製前去酸至 pH 在 6 至 10 的範圍內。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該鞣製劑 (A) 係以不含具鞣製活性的金屬化合物之水性組成物 (T) 的形式使用。

5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該組成物 (T) 係組成物 (T1)，該組成物 (T1) 進一步包含界面活性劑 (B) 和 / 或緩衝劑 (C<sub>1</sub>)，以維持酸性至中性的 pH。

6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該組成物 (T1) 進一步包含試劑 (D) 以防止微生物的破壞作用和 / 或以多醣為基礎之增稠劑 (E)。

7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中水性組成物 (T<sub>1</sub>) 包含 (E)。

8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該鞣製浴包

含緩衝劑 (C2) 以在鞣製步驟開始時達到幾近中性至鹼性的 pH。

9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其係用於製備非金屬鞣製之皮革、皮或毛皮，其中使用該鞣製劑 (A) 之該鞣製步驟係預鞣製、主要鞣製或完全鞣製或預鞣製及主要鞣製。

10. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中將與申請專利範圍第 1 項所定義之鞣製劑 (A) 不同之非礦質鞣製劑 (F)，於預鞣製中、於主要鞣製中或於完全鞣製中在該鞣製劑 (A) 之前、之後或與該鞣製劑 (A) 一起使用，或於完全鞣製中與該鞣製劑 (A) 組合使用。

11. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該非礦質鞣製劑 (F) 係選自由以下所組成的群組：

(F1) 植物鞣製劑，

(F2) 合成單寧，

(F3) 合成、半合成或天然樹脂或聚合物，

(F4) 鞣製天然油或改質油，

(F5) 4,6-二氯-1,3,5-三吡啶-2-基-胺苯-單或二磺酸鹽，

(F6) 鞣製嘔啞啉。

12. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中該基質係於主要或完全鞣製中以鞣製劑 (A) 鞣製，並接著以如申請專利範圍第 10 或 11 項中所定義之非礦質鞣製劑 (F) 予以補充性鞣製。

13. 如申請專利範圍第 10、11 或 12 項之方法，其中該非礦質鞣製劑（F）係以小於鞣製劑（A）量的量使用。

14. 一種如申請專利範圍第 5、6 或 7 項中所定義之鞣製組成物（T1）之用途，其係於如申請專利範圍第 1 至 13 項中任一項之鞣製方法中用作鞣製劑（A）。

15. 一種如申請專利範圍第 1 至 13 項中任一項之方法所製造之鞣製皮革、皮或毛皮之用途，其係用於藉由至少一個選自由以下所組成的群組之進一步處理所進行的進一步加工：

（a） 以如申請專利範圍第 10 或 11 項中所定義之非礦質鞣製劑（F）所進行的再鞣製，該非礦質鞣製劑（F）與如申請專利範圍第 1 項所定義之鞣製劑（A）不同，

（b） 加脂，

（c） 染色，以及

（d） 整理加工。

16. 一種如申請專利範圍第 1 至 13 項中任一項之方法所製造之鞣製皮革、皮或毛皮之用途，其係用於藉由包含以如申請專利範圍第 10 或 11 項中所定義之非礦質鞣製劑（F）進行再鞣製之進一步處理所進行的進一步加工。

17. 一種如申請專利範圍第 1 至 13 項中任一項之方法所製造之鞣製皮革、皮或毛皮之用途，其係用於藉由包含以如申請專利範圍第 10 或 11 項中所定義之非礦質鞣製劑（F）進行再鞣製、加脂及隨意地染色及/或整理加工之

進一步處理所進行的進一步加工。