



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0010366  
(43) 공개일자 2014년01월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C14C 3/26 (2006.01) C07D 251/68 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2013-7014877  
(22) 출원일자(국제) 2011년10월25일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2013년06월10일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2011/005365  
(87) 국제공개번호 WO 2012/062411  
국제공개일자 2012년05월18일  
(30) 우선권주장  
10014484.9 2010년11월11일  
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인  
클라리언트 파이낸스 (비브이아이)리미티드  
브리티시 버진 아일랜드즈 토르톨라 로드 타운 피오  
박스 662 위크햄스 케이 시트코 빌딩  
(72) 발명자  
라이네킹 클라우스  
독일 71111 발덴부흐 람스베룩슈트라쎄 52  
가마리노 로베르타  
이탈리아 이-15033 카살레 몬페라토 스트라다 비  
글리오니노 엔네° 15  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
장훈

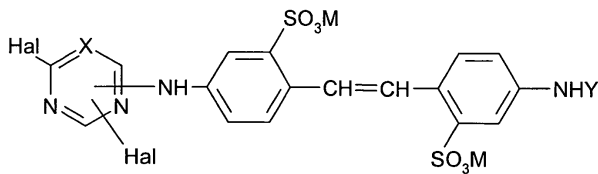
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 비금속 태닝

(57) 요약

연화된 하이드, 스킨 또는 펠트를 태닝 단계의 초기에 pH가 6 내지 10인 태닝 욕에서 적어도 하나의 화학식 I의 화합물인 태닝제(A)로 태닝하는 단계를 포함하여, 비-금속 태닝에 의해, 태닝된 가죽, 스킨 또는 펠트가 생성된다.

화학식 I



상기 화학식 I에서,

Hal은 염소 또는 불소이고,

X는 N 또는 CR이고,

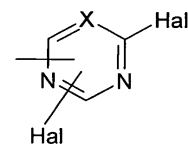
Y는 수소, C<sub>1-8</sub>-알킬, C<sub>1-4</sub>-알킬-카보닐, C<sub>1-4</sub>-알킬-설포닐, 또는 화학식

$-(C_{2-3} \text{ 알킬렌} - O)_q - H$  (Ib)의 라디칼이고,

R은 수소 또는 염소이고,

q는 1 내지 10이고,

M은 수소 또는 알칼리 금속 양이온 또는 암모늄 양이온이고, 상기 암모늄 양이온은 양성자화된 3급 아민 또는 4급 암모늄 양이온이다.



(Ia) 또는 화학식

(72) 발명자

**트리마르코 리치아**

이탈리아 이-21047 사론노 (바레세) 비아 사보티노  
39

**콰글리에리니 마우리치오**

이탈리아 56034 키안니 (피사) 비아 캄파냐 디 키  
안니 엔네° 191

**지슬러 마르쿠스**

스위스 체하-4310 라인펠덴 에프.요트. 디취백 2

**누쎌 라이너**

독일 79395 노이엔부르크 회른레 1

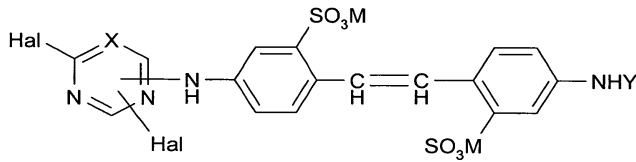
**특허청구의 범위**

**청구항 1**

비-금속 태닝(tanning)에 의해 태닝된 가죽(leather), 스킨(skin) 또는 펠트(pelt)를 생성하기 위한 방법으로서,

상기 방법은 연화된(bated) 하이드(hide), 스킨 또는 펠트를 태닝 단계의 초기에 pH가 6 내지 10인 태닝 욕(tanning bath)에서 적어도 하나의 화학식 I의 화합물인 태닝제(A)로 태닝하는 단계를 포함하는, 방법.

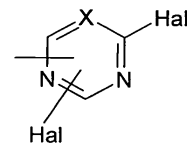
화학식 I



상기 화학식 I에서,

Hal은 염소 또는 불소이고,

X는 N 또는 CR이고,



Y는 수소, C<sub>1-8</sub>-알킬, C<sub>1-4</sub>-알킬-카보닐, C<sub>1-4</sub>-알킬-설포닐, 또는 화학식

$-(C_{2-3} \text{ 알킬렌} - O)_q - H$  (Ib)의 라디칼이고,

R은 수소 또는 염소이고,

q는 1 내지 10이고,

M은 수소 또는 알칼리 금속 양이온 또는 암모늄 양이온이고, 상기 암모늄 양이온은 양성자화된 3급 아민 또는 4급 암모늄 양이온이다.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 연화된 하이드 또는 스킨 또는 펠트를 사전 침산(previous pickling) 없이 태닝제(A)로 태닝 처리하는, 태닝 방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 상기 연화되고 침산된 하이드, 스킨 또는 펠트가 태닝제(A)에 의한 태닝 전에 6 내지 10 범위의 pH로 탈침산되는, 방법.

**청구항 4**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 태닝제(A)가 태닝 활성의 금속 화합물을 함유하지 않는 수성 조성물(T)의 형태로 사용되는, 방법.

**청구항 5**

제4항에 있어서, 상기 조성물(T)이 조성물(T1)이고, 상기 조성물(T1)은 계면활성제(B) 및/또는 산성 내지 중성인 pH를 유지시키기 위한 완충제(C<sub>1</sub>)를 추가로 포함하는, 방법.

**청구항 6**

제5항에 있어서, 상기 조성물(T1)이 미생물의 손상 작용으로부터 보호하기 위한 제제(D) 및/또는 폴리사카라이

드계 증점제(E)를 추가로 포함하는, 방법.

**청구항 7**

제6항에 있어서, 상기 수성 조성물(T<sub>1</sub>)이 폴리스카라이드계 증점제(E)를 포함하는, 방법.

**청구항 8**

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 태닝 욱이 상기 태닝 단계 초기에 거의 중성 내지 염기성인 pH를 달성하기 위한 완충제(C2)를 포함하는, 방법.

**청구항 9**

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 태닝제(A)에 의한 상기 태닝 단계가 예비-태닝, 기본 태닝 또는 완전 태닝, 또는 예비 태닝 및 기본 태닝인, 비-금속 태닝된 가죽, 스킨 또는 펠트를 생성하기 위한 방법.

**청구항 10**

제9항에 있어서, 제1항에서 정의된 태닝제(A)와 상이한 비-무기질 태닝제(F)가, 예비-태닝, 기본 태닝 또는 완전 태닝에서 태닝제(A)에 앞서, 태닝제(A) 이후에 또는 태닝제(A)와 함께 사용되거나, 또는 완전 태닝에서 태닝제(A)와 배합되어 사용되는, 방법.

**청구항 11**

제10항에 있어서, 상기 비-무기질 태닝제(F)가

- (F1) 식물성 태닝제,
- (F2) 신탄(synton),
- (F3) 합성, 반합성 또는 천연 수지 또는 중합체,
- (F4) 태닝 천연 오일 또는 변형 오일(modified oil),
- (F5) 4,6-디클로로-1,3,5-트리아진-2-일-아미노벤젠-모노- 또는 디-설폰산 염,
- (F6) 태닝 옥사졸리딘

으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 방법.

**청구항 12**

제9항에 있어서, 기재(substrate)를 기본 태닝 또는 완전 태닝에서 태닝제(A)로 태닝시킨 후에 제10항 또는 제11항에서 정의된 비-무기질 태닝제(F)에 의한 보완적 태닝으로 처리하는, 방법.

**청구항 13**

제10항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 비-무기질 태닝제(F)가 상기 태닝제(A)의 양과 비교하여 더 적은 양으로 사용되는, 방법.

**청구항 14**

제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 정의된 태닝 조성물(T1)의, 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 정의된 태닝 방법에서의 태닝제(A)로서의 용도.

**청구항 15**

- (a) 제1항에 정의된 태닝제(A)와 상이한 제10항 또는 제11항에 정의된 비-무기질 태닝제(F)에 의한 재태닝(retanning),
- (b) 가지 공정(fat-liquoring),
- (c) 염색 및

(d) 마무리 공정(finishing)

으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 추가 처리에 의한 추가 가공을 위한, 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 정의된 방법에 따라 생성된 태닝된 가죽, 스킨 또는 펠트의 용도.

**청구항 16**

제10항 또는 제11항에 정의된 비-무기질 태닝제(F)에 의한 재태닝을 포함하는 추가 처리에 의한 추가 가공을 위한, 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 정의된 방법에 따라 생성된 태닝된 가죽, 스킨 또는 펠트의 용도.

**청구항 17**

제10항 또는 제11항에 정의된 비-무기질 태닝제(F)에 의한 재태닝, 가지 공정 및 염색 및/또는 마무리 공정을 포함하는 추가 처리에 의한 추가 가공을 위한, 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 정의된 방법에 따라 생성된 태닝된 가죽, 스킨 또는 펠트의 용도.

**청구항 18**

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따르는 방법으로 수득가능한 태닝된 가죽, 스킨 또는 펠트.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 가죽(leather)의 생산에서, 태닝 방법(tanning process)은 생성되는 가죽의 특성과 품질에 결정적으로 중요하다. 당해 분야에 공지된 각종 태닝, 즉, 무기질, 식물성 및 합성 태닝 중에서, 크롬계 태닝은, 대부분의 다양한 종류의 스킨(skin) 및 하이드(hide)에 대해 산업적 규모로 쉽게 실현가능하고 만족스러운 특성들(예: 후속적인 가공, 예를 들어, 중화, 재태닝(retanning), 가지 공정(fat-liquoring), 염색, 마무리 공정(finishing)을 위한 높은 수축 온도  $T_s$ , 유연성(suppleness) 및 적합성)을 갖는 태닝된 가죽을 제공하는 통상적이고 광범위하게 보급된 태닝 방식이다.

[0002] 그러나, 크롬계 태닝제 및 태닝은 비환경친화적인 것으로 간주되고, 따라서 기타 태닝 방법들을 제공하는 것이 요구된다.

**배경기술**

[0003] 국제공개공보 제W0 02/50313 A2호에서, 합성 또는 식물성 태닝제와 함께 특정 라카제 유도된 효소를 태닝 욕(tanning bath)에 첨가한 다음, 산화제를 첨가하는 것이 제안되었다. 그러나, 이는 태닝시 일부 추가의 단계가 부가될 뿐만 아니라 상기 효소 활성의 특별한 정밀 조절을 필요로 한다.

[0004] 국제공개공보 제W0 94/10345 A1호에서, 제1 단계(a)에서, 기재(substrate)를, 카복시 및 하이드록시로부터 선택된 두 치환체 및 규정된 반응 그룹을 함유하는 규정된 화학식 1의 특정 화합물로 전처리하고, 제2 단계(b)에서, 금속 태닝을 적용하는 금속 태닝이 기술된다. 전처리(a)는 후속 단계(b)에서 금속 태닝제에 의한 태닝을 향상시키기 위해 수행된다.

[0005] 국제공개공보 제W0 94/10345 A1호의 도입부에 언급되고, 1,2-디카복실산에 의한 특정 콜라겐 기재의 전처리에 이어 후속적인 알루미늄 태닝에 관한 문헌[참조: Evans et al. in J.A.L.C.A. Vol. 82 (1987) pages 88-95]에서, 램스킨의 2-N-[비스-(3',4'-디카복시페닐)메틸]메틸아미노-4,6-디클로로-s.트리아진에 의한 처리 및 염기화된 황산알루미늄에 의한 후속적인 태닝이 기술된다. 또한, 이 문헌에서, 전처리는 후속적인 태닝 단계에서 금속 태닝제(염기화된 황산알루미늄)에 의한 태닝을 향상시키기 위해 수행된다.

[0006] 문헌[참조: J. H. Bowes and C. W. Cater in the article "Crosslinking of Collagen" in J. Appl. Chem., 15, July, 1965]은 가교결합 가능성을 평가하기 위해 -자체로 완전한 태닝 물질로서 작용할 필요가 없고, 습식 열 및 땀에 의한 열화에 대한 내성을 향상시키는 통상의 태닝 물질과 배합될 수 있는- 각종 가교결합 화합물, 특히 디플루오로디니트로디페닐설펜, 디이소시아네이트, 다수의 알데히드(포름알데히드, 글리옥살, 말론산 디알데히드, 석신산 디알데히드, 글루타르알데히드, 아디프산 디알데히드, 아크롤레인 및 디알데히드 전분), 염화시

아누르산 및 다수의 염화시아누르산 유도체(메톡시 유도체, 아미노 유도체 하이드로클로라이드, 설펜네이트 유도체 나트륨 염, 5-설펜나프트-1-일아미노 유도체 나트륨 염, 및 비스-4,4'-디아미노스틸벤-2,2'-디설펜산 유도체 나트륨 염)를 사용하여 변성된 동물의 힘줄(캥거루 꼬리의 힘줄, KTT)의 콜라겐 상에서 수행된 일부 가교결합 시험을 기술한다. 이들의 측정으로부터, 최종적으로 이들은 알데히드(글루타르알데히드)가 상당한 가교결합 및 안정성 때문에 가장 가능성이 있는 것으로 나타나는 반면, 염화시아누르산 유도체들이 콜라겐에서 가교결합제로서 덜 유용하다고 단정한다.

**발명의 내용**

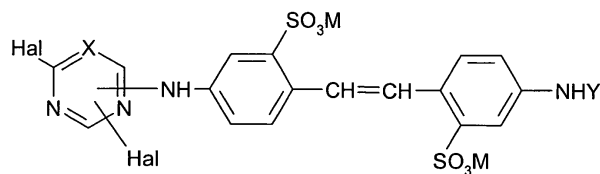
[0007] 본 발명에 이르러 놀랍게도, 이하 규정된 태닝제- 특히 더 완전한 태닝 물질- 을 사용하고, 기타 이유들로 인해, 예를 들어, 탈지로 인해 필요하지 않는 한, 크롬 태닝 또는 알데히드 태닝 전에 통상적으로 수행되는 침산(pickling) 생략이 또한 허용되는 태닝 방법들을 사용하여, 우수한 품질의 비-금속 태닝이 달성될 수 있다는 것이 밝혀졌다. 본 발명은 태닝 방법, 규정된 태닝제 조성물, 태닝제와 이들의 조성물의 용도, 태닝된 가죽, 스킨 또는 펠트(pelt) 및 추가 가공을 위한 이의 용도에 관한 것이다.

[0008] 비-금속 태닝 방법이란, 본원에서는 태닝 활성을 갖는 임의의 양이온성 금속 화합물, 즉 다염기성 금속 화합물, 주로 크롬, 알루미늄, 철, 지르코늄 또는 티탄 염 등을 사용하지 않고 생성되는 태닝을 의미한다. 비-금속 태닝제란, 본원에서는 태닝 활성을 갖는 임의의 양이온성 금속 화합물, 즉 다염기성 금속 화합물, 주로 크롬, 알루미늄, 철, 지르코늄 또는 티탄 염 등을 포함하지 않는 태닝제를 의미한다.

[0009] 다음에서, 알킬은, 달리 기술되지 않는 한, 선형 또는 분지형 알킬을 의미한다.

[0010] 따라서, 본 발명은 먼저, 비-금속 태닝에 의해 태닝된 가죽, 스킨 또는 펠트를 생성하기 위한 방법을 제공하는데, 상기 방법은 태닝 단계의 초기에 pH가 6 내지 10인 태닝 욕에서 적어도 하나의 화학식 I의 화합물인 태닝제(A)로 연화된(bated) 하이드, 스킨 또는 펠트를 태닝하는 단계를 포함한다.

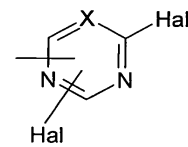
[0011] 화학식 I



[0012] 상기 화학식 I에서,  
 [0013] Hal은 염소 또는 불소이고,

[0014] X는 N 또는 CR이고,

[0015] Y는 수소, C<sub>1-8</sub>-알킬, C<sub>1-4</sub>-알킬-카보닐, C<sub>1-4</sub>-알킬-설펜닐, 또는 화학식



[0016] (-C<sub>2-3</sub> 알킬렌-O)<sub>q</sub>-H (Ib)의 라디칼이고,

[0017] R은 수소 또는 염소이고,

[0018] q는 1 내지 10이고,

[0019] M은 수소 또는 알칼리 금속 양이온 또는 암모늄 양이온이고, 상기 암모늄 양이온은 양성자화된 3급 아민 또는 4급 암모늄 양이온이다.

[0020] 태닝제(A)는 하나 이상의 화학식 I의 화합물로 이루어질 수 있다. 그러나, Y가 화학식 Ia의 라디칼을 나타낸다면, 2개의 기호 X는 동일한 의미를 갖거나, 2개의 상이한 의미를 가질 수 있다. 바람직하게는, 2개의 X 중 적어도 하나는 질소이다. Hal은 바람직하게는 염소를 나타낸다.

[0021] Y가 알킬을 나타내는 경우, 바람직하게는 C<sub>1-4</sub>-알킬, 더욱 바람직하게는 메틸이다.

[0022] Y가 C<sub>1-4</sub>-알킬-설포닐을 나타내는 경우, 바람직하게는 메틸설포닐이다.

[0023] Y가 C<sub>1-4</sub>-알킬-카보닐을 나타내는 경우, 바람직하게는 아세틸이다.

[0024] 화학식 Ib의 라디칼을 함유하는 태닝제(A)의 경우, 화학식 I의 화합물의 혼합물일 수 있는데, q는 혼합물 중의 화학식 Ib의 모든 라디칼을 기준으로 하여, 화학식 I의 화합물당 화학식 Ib의 알킬렌옥시 라디칼 중의 알킬렌옥시 단위들의 평균 수로 계산되고 표현될 수도 있다. Y가 화학식 Ib의 라디칼인 경우, 태닝제(A)는 화학식 Ib의 라디칼의 쇠 길이의 분포를 갖는 화학식 I의 화합물을 포함할 수도 있다. q가 2 내지 10인 경우, 화학식 Ib의 알킬렌옥시 라디칼은 에틸렌옥시 단위와 프로필렌옥시 단위 둘 다의 혼합물을 포함할 수도 있다. q가 2 내지 10인 경우라면, 화학식 Ib의 라디칼은 바람직하게는 적어도 2개의 에틸렌옥시 단위들을 함유한다. q가 5 초과인 화학식 I의 화합물의 경우, 바람직하게는 화학식 Ib의 라디칼 중 알킬렌옥시 단위의 총 수의 적어도 40%가 에틸렌옥시이다.

[0025] 태닝제(A)가, 화학식 Ib의 라디칼인 이러한 화학식 I의 화합물 중 2개 이상의 화학식 I의 화합물과 Y와의 혼합물인 경우, 바람직하게는 혼합물 중 화학식 I의 화합물당 알킬렌옥시 단위의 평균 q가 1.0 내지 10.0이다.

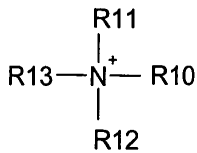
[0026] 바람직하게는 Y는 수소, C<sub>1-4</sub>-알킬-카보닐 또는 화학식 Ia의 라디칼이다. 보다 바람직하게는 아세틸 또는 화학식 Ia의 라디칼이다.

[0027] Y가 화학식 Ia의 라디칼이 아닌 경우, 바람직하게는 아세틸이다.

[0028] M이 알칼리 금속 양이온 또는 암모늄 양이온이면, 이는 음이온성 화합물 중에서 염 형성에 통상적으로 사용되는 임의의 알칼리 금속 양이온 또는 암모늄 양이온일 수 있다.

[0029] 바람직하게는, 알칼리 금속 양이온은 리튬, 나트륨 및 칼륨으로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 더욱 바람직하게는 알칼리 금속 양이온은 나트륨이다. 바람직하게는, 암모늄 양이온은 화학식 Ib의 양이온이다.

[0030] 화학식 1b



[0031]

[0032] 상기 화학식 1b에서,

[0033] R10, R11, R12 및 R13은 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 H, C<sub>1-4</sub>-알킬, C<sub>2-3</sub>-하이드록시알킬 및 벤질로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 단, 상기 4개의 치환체 R10, R11, R12 및 R13 중 하나만 H일 수 있다.

[0034] 바람직하게는,

[0035] R10은 H 또는 C<sub>1-4</sub>-알킬이고,

[0036] R11, R12 및 R13은 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 C<sub>1-4</sub>-알킬, C<sub>2-3</sub>-하이드록시알킬로 이루어진 그룹으로부터 선택되거나; 또는

[0037] R10, R11, R12 및 R13은 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 C<sub>1-4</sub>-알킬이거나; 또는

[0038] R10, R11 및 R12는 동일하거나 상이하고, 서로 독립적으로 C<sub>1-4</sub>-알킬 또는 C<sub>2-3</sub>-하이드록시알킬이고,

[0039] R13은 벤질이다.

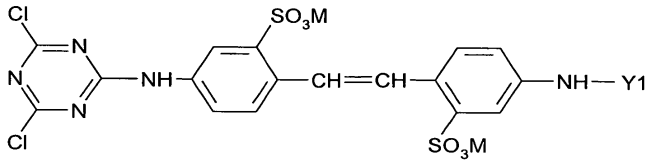
[0040] 더욱 바람직하게는, 암모늄 양이온은 일수소-트리(C<sub>2-3</sub>-알칸올)-암모늄, 테트라(C<sub>1-4</sub>-알킬)-암모늄, 트리(C<sub>1-4</sub>-알킬)-모노(C<sub>2-3</sub>-알칸올)-암모늄, 디(C<sub>2-3</sub>-알칸올)-디(C<sub>1-4</sub>-알킬)-암모늄, 모노(C<sub>1-4</sub>-알킬)-트리(C<sub>2-3</sub>-알칸올)-암모늄, 모노벤질-트리(C<sub>1-4</sub>-알킬)-암모늄 및 모노벤질-트리(C<sub>2-3</sub>-알칸올)-암모늄으로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

[0041] 특히, 암모늄 양이온은 4급 암모늄 양이온이다.

[0042] 더욱 특히 바람직하게는, M은 알칼리 금속 양이온이고, 더욱 더 특히 바람직하게는 M은 나트륨이다.

[0043] 바람직하게는, 화학식 I의 화합물은 화학식 I-I의 화합물이다.

[0044] 화학식 I-I



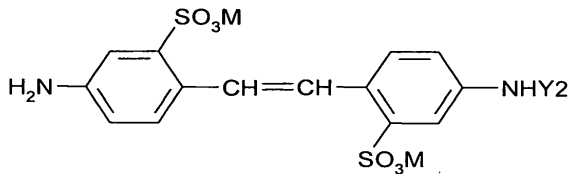
[0045]

[0046] 상기 화학식 I-I에서,

[0047] Y1은 수소, 아세틸, Hal이 염소, 더욱 바람직하게는 아세틸인 화학식 Ia의 라디칼, 또는 Hal이 염소인 화학식 Ia의 라디칼이고, 특히 화학식 Ia의 라디칼은 4,6-디클로로-1,3,5-트리아지닐-2이다.

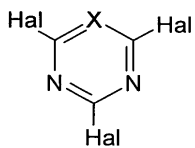
[0048] 화학식 I의 화합물은 공지되어 있거나 공지된 방법들에 따라, 바람직하게는 Y2가 수소, C<sub>1-8</sub>-알킬, C<sub>1-4</sub>-알킬-카보닐, C<sub>1-4</sub>-알킬-설포닐 또는 화학식 Ia 또는 Ib의 라디칼인 화학식 II의 화합물과 적어도 하나의 화학식 III의 화합물, 그리고 Y2가 수소인 경우, 임의로 C<sub>1-8</sub>-알킬 라디칼, C<sub>1-4</sub>-알킬-카보닐 또는 C<sub>1-4</sub>-알킬-설포닐 라디칼, 또는 화학식 Ib의 라디칼, 예를 들어, C<sub>1-8</sub>-알킬 할로겐화물, C<sub>2-3</sub>-알킬렌 산화물(에폭사이드) 또는 무수물 또는 C<sub>1-4</sub>-알킬-카복실산의 할로겐화물을 도입하기에 적합한 반응물과의 반응에 의해 제조될 수 있다.

[0049] 화학식 II



[0050]

[0051] 화학식 III



[0052]

[0053] 상기 화학식 II 및 III에서,

[0054] Y2는 수소, C<sub>1-8</sub>-알킬, C<sub>1-4</sub>-알킬-카보닐, C<sub>1-4</sub>-알킬-설포닐 또는 화학식 Ia 또는 Ib의 라디칼이고,

[0055] X, Hal 및 M은 또한 이들의 모든 바람직한 양태들과 함께, 상기 제시된 정의를 갖는다.

[0056] 화학식 II의 화합물과 화학식 III의 화합물은 공지되어 있거나, 공지된 방법들과 유사한 방법들로 제조될 수 있다.

[0057] 화학식 II의 화합물과 화학식 III의 화합물 또는 상기 언급한 할로겐화물과의 반응은 산 H-Hal을 분할시키는 반응이다.

[0058] 화학식 II의 화합물과 화학식 III의 화합물 또는 알킬 할로겐화물 또는 C<sub>1-4</sub>-알킬-카복실산의 할로겐화물과의 반응은, 수성, 수성/유기 또는 유기 매질에서 수행될 수 있다. 바람직하게는, 화학식 II의 화합물의 수성 용액 또는 분산액을 알킬 할로겐화물 또는 아실 할로겐화물 또는 화학식 III의 화합물과 혼합한다. 할로겐화물 또는 화학식 III의 화합물은 바람직하게는 무수 화합물, 유기 용액 또는 분산액 또는 수성 분산액의 형태이다. 바람직하게는, 화학식 II의 화합물의 수성 용액 또는 분산액을 화학식 III의 화합물의 수성 분산액에 첨가한다. 또 다른 바람직한 양태에서, 무수 알킬 할로겐화물, 아실 할로겐화물, 무수물 또는 화학식 III의 화합물은 바람직

하계는 화학식 III의 화합물의 수성 용액 또는 분산액 중에서 교반한다. 반응은 바람직하게는 염기 또는 산 H-Hal을 결합하기에 적합한 다른 반응물의 존재하에 수행한다.

- [0059] 적합한 유기 매질은, 예를 들어, 에탄올, 이소프로판올, 아세톤, 메틸에틸케톤, 디메틸설폭사이드, 클로로포름, 클로로벤젠 및 톨루엔을 포함한다. 바람직하게는, 반응은 수성 매질 중에서 수행한다.
- [0060] Y가 C<sub>1-8</sub>-알킬, C<sub>1-4</sub>-알킬-카보닐, C<sub>1-4</sub>-알킬-설포닐 또는 화학식 Ib의 라디칼인 경우, C<sub>1-8</sub>-알킬 라디칼, C<sub>1-4</sub>-알킬-카보닐 또는 C<sub>1-4</sub>-알킬-설포닐 라디칼, 또는 화학식 Ib의 라디칼, 예를 들어, C<sub>1-8</sub>-알킬 할로겐화물, C<sub>2-3</sub>-알킬렌 산화물 또는 무수물 또는 C<sub>1-4</sub>-알킬-카복실산의 할로겐화물 또는 C<sub>1-4</sub>-알킬-설포닐 할로겐화물을 도입하기에 적합한 반응물과의 반응은 화학식 III의 화합물과의 반응 전에 또는 후에 수행될 수 있다.
- [0061] 바람직한 과정에 따라, Y2가 수소인 화학식 II의 화합물을 먼저 아실화하여 C<sub>1-4</sub>-알킬카보닐을 도입하거나, X가 CR인 화학식 III의 화합물과 반응시킨다.
- [0062] 바람직하게는, 화학식 II의 화합물 1mol당 1.00 ± 0.05mol의 화학식 III의 화합물을 하나의 화학식 Ia의 라디칼 도입에 사용하거나, 화학식 II의 화합물 1mol당 2.00 ± 0.1mol의 화학식 III의 화합물을 두 개의 화학식 Ia의 라디칼 도입에 사용한다. Y가 C<sub>1-8</sub>-알킬, C<sub>1-4</sub>-알킬-카보닐, C<sub>1-4</sub>-알킬-설포닐 또는 화학식 Ib의 라디칼인 경우, 바람직하게는 C<sub>1-8</sub>-알킬 라디칼, C<sub>1-4</sub>-알킬-카보닐 또는 C<sub>1-4</sub>-알킬-설포닐 라디칼, 또는 화학식 Ib의 라디칼을 도입하기에 적합한 1.00 ± 0.05mol의 반응물을 사용한다.
- [0063] 화학식 II의 화합물의 농도는, 예를 들어, 화학식 II, III의 화합물 및 수성, 수성/유기 또는 유기 매질을 포함하거나, 각각 화학식 II의 화합물, C<sub>1-8</sub>-알킬 라디칼, C<sub>1-4</sub>-알킬-카보닐 라디칼 또는 화학식 Ib의 라디칼을 도입하기에 적합한 반응물, 및 수성, 수성/유기 또는 유기 매질을 포함하는 반응 혼합물의 총 중량을 기준으로 하여, 2 내지 70중량%, 바람직하게는 5 내지 50중량%이다.
- [0064] 화학식 II의 화합물이 유기 매질에 용해될 경우, 이의 농도는 바람직하게는 높고, 특히 반응 완료시 증발될 용매의 양을 최소로 감소시키기 위해 포화에 근접한다.
- [0065] 바람직하게는 수 중의 분산액을 위한 화학식 II의 화합물 또는 화학식 III의 화합물의 분산액은, 철저한 교반에 의해 또는 또한 분산제로서 작용하는 적합한 계면활성제(B)의 사용에 의해 발생할 수 있다.
- [0066] 화학식 III의 화합물, 또는 M이 수소인 화학식 II의 화합물을 분산시키기 위해, 바람직하게는 물에 분산시키기 위해, 계면활성제(B)는 적합한 유효 농도로, 예를 들어, 바람직하게는 0.002:1 내지 2:1, 더욱 바람직하게는 0.004:1 내지 1:1, 더욱 더 바람직하게는 0.005:1 내지 0.5:1의 범위로 계면활성제(B) 대 화학식 II의 화합물 또는 화학식 III의 화합물의 중량 비로 사용될 수 있다.
- [0067] 화학식 II의 화합물은 염 형태로 사용될 수 있고, 상기 염 형태는 바람직하게는 설펜산의 알칼리 금속 염, 더욱 바람직하게는 나트륨 염이다. 염 형태의 화학식 II의 화합물은 일반적으로 물에 가용성이고, 이들은 적합하게는 수성 용액 또는 분산액의 형태로(포화 용액에 상응하는 농도보다 더 높은 농도에서), 화학식 II의 화합물의 용액 또는 분산액의 총 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 2 내지 70중량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 50중량%의 양으로 사용된다. 바람직하게는, 상기 용액 또는 분산액은 또한, 화학식 II의 화합물이 무수 생성물로서 첨가되고 용액 속에서 교반되는 경우, 상기 언급한 바와 같은 분산제(B)를 화학식 II의 화합물을 분산시키기에 적합한 상기 언급한 농도로 함유한다.
- [0068] 바람직한 양태에 따라, 화학식 III의 화합물은 계면활성제(B)를 함유하는 화학식 II의 화합물의 수성 용액 속에서 교반한다.
- [0069] Y가, q가 2 내지 10인 화학식 Ia의 라디칼인 경우, 계면활성제(B)의 양은 감소될 수 있거나, 계면활성제(B)의 사용은 심지어 생략될 수 있다.
- [0070] 계면활성제(B)는 바람직하게는
- [0071] (B1) 비-이온성 계면활성제,
- [0072] (B2) 음이온성 계면활성제,
- [0073] (B3) 양이온성 계면활성제,

- [0074] (B4) 양쪽성 계면활성제 및
- [0075] 이들의 혼합물
- [0076] 로 이루어진 그룹으로부터 선택되고,
- [0077] 단 상기 계면활성제(B)는 선택된 반응 조건하에 화학식 II의 화합물과 반응할 수 있는 치환체를 갖지 않고, 특히 1급 또는 2급 아미노 그룹을 갖지 않는다. 바람직한 혼합물은 음이온성 계면활성제(B2)와 비-이온성 계면활성제(B1) 및/또는 양쪽성 계면활성제(B4)의 혼합물, 양이온성 계면활성제(B3)와 비-이온성 계면활성제(B1) 및/또는 양쪽성 계면활성제(B4)의 혼합물, 또는 비-이온성 계면활성제(B1)와 양쪽성 계면활성제(B4)의 혼합물이다.
- [0078] 바람직하게는, 비-이온성 계면활성제(B1)는 지방족 알콜의 올리고- 또는 폴리글리콜에테르, 지방족 카복실산의 올리고- 또는 폴리글리콜에스테르, 옥시알킬화된 지방산 아미드 및 글리세롤 또는 소르비톨과 지방산의 옥시알킬화된 부분 에스테르로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.
- [0079] 바람직하게는, 지방산 아미드의 옥시알킬화 및 글리세롤 또는 소르비톨과 지방산의 부분 에스테르의 옥시알킬화는 올리고- 또는 폴리글리콜에테르 쇄를 유도한다.
- [0080] 바람직하게는, 임의의 올리고- 또는 폴리글리콜에테르 쇄는 옥시에틸렌 및 임의로 옥시프로필렌 단위인 2 내지 60개, 더욱 바람직하게는 2 내지 24개의 옥시알킬렌 단위를 함유하고, 바람직하게는 적어도 40mol%, 더욱 바람직하게는 적어도 50mol%가 옥시에틸렌 단위이고, 바람직하게는, 비-이온성 계면활성제(B1)는 적어도 2개의 옥시에틸렌 단위를 함유한다.
- [0081] 바람직하게는, 지방족 알콜, 지방족 카복실산, 지방산 아미드 및 지방산 중의 친유성 지방족 라디칼은 8 내지 24개의 탄소원자를 함유한다. 지방족 라디칼은 포화되거나 불포화될 수 있고(바람직하게는 이는 단지 하나의 이중 결합을 함유한다), 선형 또는 분지형일 수 있고, 상기 분지형은 바람직하게는 포화된다.
- [0082] 지방족 알콜의 예로서, 라우릴, 세틸, 미리스틸, 스테아릴 또는 올레일 알콜 및 C<sub>9-15</sub>-옥소알콜을 언급할 수 있다.
- [0083] 지방족 카복실산 및 지방산 아미드의 예로서, 라우르산, 팔미트산, 미리스트산, 스테아르산, 베헨산, 아라킨산, 올레산 또는 아미드를 언급할 수 있다.
- [0084] 지방족 알콜의 올리고- 또는 폴리글리콜에테르는 옥시에틸화에 의해 제조될 수 있고, 옥시프로필렌 단위가 또한 존재할 경우, 상응하는 지방족 알콜의 옥시프로필화에 의해 제조될 수 있다.
- [0085] 옥시알킬화된 지방산 아미드는, 예를 들어, 옥시에틸화에 의해 제조될 수 있고, 옥시프로필렌 단위가 또한 존재할 경우, 상응하는 지방산 아미드, 예를 들어, 지방산 디에탄올아미드 또는 디이소프로판올아미드의 옥시프로필화에 의해 제조될 수 있다.
- [0086] 올리고- 또는 폴리글리콜에스테르 및 소르비톨 모노에스테르는, 예를 들어, 상응하는 올리고- 또는 폴리-에틸렌- 및 임의로 -프로필렌-글리콜에테르 또는 소르비톨의 에스테르화에 의해 제조될 수 있다. 모노글리세라이드는 상응하는 천연 발생 트리글리세라이드의 부분 비누화 생성물일 수 있다.
- [0087] 바람직하게는, 음이온성 계면활성제(B2)는 음이온성 폴리카복실레이트, 염 형태의 지방족 지방산(비누), 지방족 지방산의 메틸타우라이드 및 비-이온성 계면활성제, 바람직하게는 비-이온성 계면활성제(B1)의 음이온성 유도체, 특히 비-이온성 계면활성제(B1)의 카복시메틸화 생성물 또는 카복시에틸화 생성물, 또는 특히 알칼리 금속 염 형태의 비-이온성 계면활성제(B1)의 황산 모노에스테르 또는 인산 모노에스테르로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 바람직한 음이온성 폴리카복실레이트는 폴리아크릴레이트 및 폴리메타크릴레이트이다.
- [0088] 바람직하게는, 양이온성 계면활성제(B3)는, 예를 들어, 지방 아민 쇄에 8 내지 24개의 탄소원자를 갖는 지방 아민의 3급 또는 바람직하게는 4급 유도체로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 여기서 상기 3급 아미노 그룹 또는 4급 암모늄 그룹의 치환체는 C<sub>1-4</sub> 알킬(바람직하게는 메틸 또는 에틸) 또는 하이드록실-C<sub>1-4</sub>-알킬(바람직하게는 에탄올 또는 이소프로판올) 및 임의로 벤질이고, 경우에 따라, 3급 아미노 그룹 또는 4급 암모늄 그룹은 또한 비-이온성 계면활성제(B1)에 상기 언급한 바와 유사하게 올리고- 또는 폴리글리콜에테르 쇄를 함유할 수 있다. 지방 아민의 예로서, 라우릴, 세틸, 미리스틸, 스테아릴 또는 올레일 아민을 언급할 수 있고, 아미노 그룹은 두 개의 메틸 또는 에틸 그룹 및 임의로 메틸 또는 벤질 그룹으로, 또는 3개의 메틸 또는 에틸 그룹으로 또는 두 개의 에탄올 그룹으로 치환될 수 있다. 3급 아미노 그룹 또는 4급 암모늄 그룹이 옥시알킬화될 경우, 이는 바

람직하게는 총 2 내지 40개, 더욱 바람직하게는 2 내지 24개의 알킬렌옥시 그룹을 함유할 수 있고, 바람직하게는 이중 적어도 40mol%는 에틸렌옥시이고, 나머지는 프로필렌옥시이다. 3급 아미노 그룹은 바람직하게는, 예를 들어, 염산, 인산 또는 C<sub>2-20</sub>-알칸산, 바람직하게는 C<sub>2-5</sub>-알칸산으로 양성자화된다.

- [0089] 바람직하게는, 양쪽성 계면활성제(B4)는 양이온성 계면활성제(B3)의 음이온성 유도체, 예를 들어, 양이온성 계면활성제(B3)의 카복시메틸화 생성물, 양이온성 계면활성제(B3)의 카복시에틸화 생성물, 양이온성 계면활성제(B3)의 황산 또는 설��파산 모노에스테르, 또는 하이드록시 그룹, 베타인 및 설포베타인을 함유하는 양이온성 계면활성제(B3)의 인산 모노에스테르 또는 디에스테르이다.
- [0090] 바람직하게는, 계면활성제(B)는 비-이온성 계면활성제(B1)이다.
- [0091] 바람직하게는 - 특히 화학식 I에서 R1이 수소를 나타내는 경우- 비-이온성 계면활성제(B1)가 사용되고, 더욱 바람직하게는, 비-이온성 계면활성제(B1)는 화학식 IV의 화합물(폴리글리콜에테르)이고, 단, 화학식 IV의 화합물은 적어도 2개의 에틸렌옥시 단위를 함유하고, 단 화학식 IV의 화합물 중의 알킬렌옥시 단위의 총수의 적어도 40%는 에틸렌옥시이다.
- [0092] 화학식 IV
- [0093]  $R_3-O-(C_{2-3}\text{-알킬렌-O})_r-H$
- [0094] 상기 화학식 IV에서,
- [0095] R3은 C<sub>8-24</sub>-알킬 또는 C<sub>8-24</sub>-알케닐이고,
- [0096] Z는 -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>- 및 이들의 조합, 바람직하게는 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)- 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택되고,
- [0097] r은 2 내지 60이고,
- [0098] 화학식 IV의 비-이온성 계면활성제(B1)가 하나 이상의 화학식 IV의 화합물로 이루어지는 경우, r은 또한 혼합물 중의 화학식 IV의 라디칼의 평균 수로서 계산되고 표현될 수 있다.
- [0099] 화학식 II의 화합물과 화학식 III의 화합물의 반응은 바람직하게는 40°C 이하, 더욱 바람직하게는 -10 내지 40°C, 더욱 더 바람직하게는 -10 내지 +25°C, 특히 바람직하게는 0 내지 15°C의 온도에서 수행된다.
- [0100] 바람직하게는, 화학식 II의 화합물과 화학식 III의 화합물의 반응은, 산성 내지 중성인 pH 조건하에, 더욱 바람직하게는 2 내지 7의 pH에서, 더욱 더 바람직하게는 산성인 조건하에, 특히 바람직하게는 2.5 내지 6의 pH에서 수행된다.
- [0101] C<sub>1-8</sub>-알킬 라디칼, C<sub>1-4</sub>-알킬-카보닐 라디칼 또는 화학식 Ib의 라디칼을 도입하기에 적합한 반응물과의 반응은, 예를 들어, 화학식 III의 화합물과의 반응에 대해 상기 언급한 바와 같은 pH 및 온도 조건하에 공지된 방법들과 유사하게 수행될 수 있다.
- [0102] 산 H-Hal을 결합시키는데 사용될 수 있고 화학식 II의 화합물과 화학식 III의 화합물과의 반응 동안 pH 조절을 위해 사용될 수 있는 염기 또는 기타 반응물은, 바람직하게는 알칼리 금속 염기, 4급 암모늄 하이드록사이드 및 카보네이트로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.
- [0103] 알칼리 금속 염기는 바람직하게는 리튬, 나트륨 및 칼륨의 하이드록사이드, 카보네이트 및 비카보네이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 4급 암모늄 하이드록사이드 및 카보네이트는 바람직하게는 테트라메틸-암모늄, 테트라에틸-암모늄 및 벤질-트리메틸-암모늄의 하이드록사이드 및 카보네이트로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.
- [0104] 유기 용매가 사용될 경우, 이는 증발로 제거될 수 있고, 경우에 따라, 생성되는 생성물은 물에 용해되거나 분산될 수 있다. 무수 생성물이 요구되는 경우, 이는 통상적인 방식 그 자체로, 예를 들어, 침전(예를 들어, 염석에 의해) 및 여과에 의해, 또는 조절된 조건하에 증발에 의해 반응 생성물의 수성 용액 또는 분산액으로부터 수득될 수 있다.
- [0105] 하나 이상의 화학식 I의 화합물을 포함하는 태닝제(A)는 화학식 II의 화합물과 화학식 III의 화합물의 반응에서 하나 이상의 화학식 III의 화합물을 사용하여 제조될 수 있거나, 화학식 III의 화합물과 C<sub>1-8</sub>-알킬 라디칼, C<sub>1-4</sub>-

알킬-카보닐 라디칼 또는 화학식 Ib의 라디칼을 도입하기에 적합한 반응물을 사용하여 제조될 수 있거나, 하나 초과 화학식 I의 화합물을 물리적으로 혼합하여 제조될 수 있다. 물리적 혼합은 무수 형태로 및/또는 용해되거나 분산된 형태로, 바람직하게는 물에 용해되거나 분산된 형태로 수행될 수 있다.

- [0106] 태닝제(A)는 제조된 그대로, 바람직하게는 무수 형태로, 또는 더욱 바람직하게는 수성 용액 또는 분산액의 형태로 사용될 수 있다.
- [0107] 본 발명의 특별한 국면에 따라, 태닝제(A)는 태닝 활성을 갖는 어떠한 금속계 화합물도 함유하지 않는 수성 조성물(T)의 형태로 존재하고, 수성 조성물(T)은 태닝제(A) 및 물을 포함하고, 바람직하게는 또한 계면활성제(B)를 포함한다.
- [0108] 따라서, 본 발명의 또 다른 주제는 또한 이의 모든 바람직한 양태들을 갖는 상기한 태닝 방법이고, 여기서 상기 태닝제(A)는 태닝 활성을 갖는 금속 화합물을 함유하지 않는 수성 조성물(T)의 형태로 사용된다.
- [0109] 더욱 바람직하게는, 조성물(T)은 태닝제(A)를, 조성물(T)의 총 중량을 기준으로 하여, 2 내지 70중량%, 특히 10 내지 50중량% 포함한다.
- [0110] 계면활성제(B)가 조성물(T)에 존재할 경우, 조성물(T) 중의 태닝제(A)에 대한 계면활성제(B)의 중량 비는 바람직하게는 0.001 내지 1, 더욱 바람직하게는 0.002 내지 0.4, 더욱 더 바람직하게는 0.005 내지 0.1이다.
- [0111] 바람직하게는, 조성물(T)에서, 계면활성제(B)는 비-이온성 계면활성제(B1)이다. 음이온성 계면활성제(B2), 양이온성 계면활성제(B3) 또는 양쪽성 계면활성제(B4)가 사용될 경우, 이의 양은 바람직하게는 태닝제(A)의 총 물량과 관련하여 0.001 내지 10mol-%이다. 더욱 바람직하게는, 계면활성제(B)는 단지 비-이온성 계면활성제(B1)이다. 계면활성제(B2)가 폴리카복실레이트인 경우, 이의 양은 항상 태닝제(A)의 총 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 5중량% 미만, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 4중량%, 더욱 더 바람직하게는 0.05 내지 2중량%이다.
- [0112] 조성물(T)은 바람직하게는 산성 내지 중성인 pH를 갖고, 더욱 바람직하게는 이는 산성인 pH를 갖는다. pH 조절을 위해, 적합한 완충제가 사용될 수 있고, 따라서 조성물(T)은 바람직하게는 산성 내지 중성인 pH를 유지시키기 위한, 바람직하게는 산성인 pH를 유지시키기 위한, 더욱 바람직하게는 1 내지 7의 pH를 유지시키기 위한, 더욱 더 바람직하게는 1 내지 5의 pH를 유지시키기 위한 완충제(C1)를 추가로 포함한다.
- [0113] 완충제(C1)는 바람직하게는 나트륨 및/또는 칼륨의 프탈레이트, 옥살레이트 및 시트레이트, 나트륨 및/또는 칼륨의 모노- 및 디-하이드로겐포스페이트, 나트륨 및/또는 칼륨의 인산과 디-하이드로겐포스페이트의 혼합물 및 이들의 혼합물, 바람직하게는  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  또는  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  및  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  또는  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ 의 배합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.
- [0114] 조성물(T) 중의 완충제(C1)의 양은 바람직하게는 상기 언급한 목적하는 pH를 달성하도록 선택된다. 완충제(C1)의 양은 바람직하게는 조성물(T)의 총 중량을 기준으로 하여 0.1 내지 5중량%이다.
- [0115] 조성물(T)은 유리하게는 미생물 손상 작용으로부터 보호하기 위한 제제(D)를 추가로 포함할 수 있고, 바람직하게는 상기 제제(D)는 정균성 첨가제 및/또는 살균제, 예를 들어, 살진균제이다.
- [0116] 제제(D)로서, 적은 농도로 사용될 수 있는, 특히 상업적으로 권장된 농도에 따르는 시판 제품들이 사용될 수 있다. 조성물(T) 중의 제제(D)의 양은, 조성물(T)의 총 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 0 내지 10중량%, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 10중량%, 더욱 더 바람직하게는 0.02 내지 1중량%이다.
- [0117] 본 발명의 특별한 추가의 특성에 따라, 수성 조성물(T)은 폴리카라이드계 증점제(E)를 추가로 포함할 수 있다.
- [0118] 증점제(E)로서, 공지된 제품 그 자체로, 특히, 검, 탄수화물, 탄수화물 유도체, 예를 들어, 펙틴, 및 물을 사용하여 점성 용액(콜로이드성 또는 진정한 용액)을 형성하는 친수성 셀룰로스 유도체를 사용할 수 있다. 천연 식물-삼출물의 발효 및 임의로 화학적 변형으로 수득가능한 검, 예를 들어, 크산탄 검, 트라가칸트 검, 구아 검, 카라기난 검, 알기네이트 검, 한천 검, 가티 검 및 수용성 탄수화물 유도체, 특히 펙틴, 예를 들어, 과일(예: 시트르산 과일 또는 사과)로부터의 펙틴 및 아밀로펙틴(예: 옥수수 전분 또는 감자 전분으로부터), 및 하이드록시에틸셀룰로스를 언급할 수 있다. 검, 탄수화물 및 탄수화물 유도체는 또한 화학적으로 변형될 수 있고, 단 이들은 저장 또는 적용 조건하에 태닝제(A)와 반응할 수 있는 임의의 치환체를 함유하지 않고, 특히 이들은 임의의 염기성 아미노 그룹, 특히 임의의 1급 또는 2급 아미노 그룹을 함유하지 않는다.
- [0119] 증점제(E)는 조성물(T)에 적은 비율로, 특히 여전히 유효가능하도록 조성물(T)의 점도를 조정하기에 충분한 비

올로 사용될 수 있다. 증점제(E)가 조성물(T)에 사용될 경우, 이는 바람직하게는 20℃에서의 조성물(T)의 점도가 바람직하게는 50,000mPa·s 이하, 더욱 바람직하게는 200 내지 20,000mPa·s, 더욱 더 바람직하게는 300 내지 15,000mPa·s, 예를 들어, 1,000 내지 10,000mPa·s이도록 하는 농도로 첨가된다. 점도는 ASTM D 2669에 따른 브룩필드 회전 점도이다.

- [0120] 바람직하게는, 조성물(T) 중의 증점제(E)의 양은 0 내지 5중량%이다. 증점제(E)가 존재하는 경우, 조성물(T) 중의 이의 농도는 보다 바람직하게는 조성물(T)의 총 중량을 기준으로 하여, 0.1 내지 5중량%이다.
- [0121] 바람직한 조성물(T)은 태닝제(A) 이외에, 계면활성제(B) 및/또는 완충제(C1), 더욱 바람직하게는 계면활성제(B) 또는 계면활성제(B) 및 완충제(C1)를 포함하는 조성물(T1)이고; 바람직하게는 조성물(T1)은 제제(D) 및/또는 증점제(E)를 추가로 포함한다.
- [0122] 따라서, 본 발명의 또 다른 바람직한 양태는 또한 이의 모든 바람직한 양태들을 갖는 상기한 바와 같은 태닝 방법이고, 여기서 상기 조성물(T)은 태닝제(A)를 포함하고 계면활성제(B) 및/또는 산성 내지 중성인 pH를 유지하기 위한 완충제(C<sub>1</sub>)를 추가로 포함하는 수성 조성물(T1)이다.
- [0123] 따라서, 본 발명의 또 다른 바람직한 양태는 또한 이의 모든 바람직한 양태들을 갖는 상기한 바와 같은 태닝 방법이고, 여기서 상기 조성물(T)은 계면활성제(B) 및/또는 완충제(C<sub>1</sub>)를 포함하고 미생물의 손상 작용으로부터 보호하기 위한 제제(D) 및/또는 폴리사카라이드계 증점제(E)를 추가로 포함하는 태닝제(A)의 수성 조성물(T1)이다.
- [0124] 바람직하게는, 조성물(T)은 조성물(T1)이고, 상기 조성물(T1)은
- [0125] 상기 조성물(T1)의 총 중량을 기준으로 하여, 2 내지 70중량%, 바람직하게는 10 내지 50중량%의 태닝제(A);
- [0126] 태닝제(A)에 대한 계면활성제(B)의 중량 비가 0.001 내지 1, 더욱 바람직하게는, 0.002 내지 0.4, 더욱 더 바람직하게는 0.005 내지 0.1인 계면활성제(B);
- [0127] 상기 조성물(T1)에서 pH 1 내지 7, 더욱 바람직하게는 pH 1 내지 5를 달성하도록 하는 양의 완충제(C1)(바람직하게는 상기 완충제(C1)의 양은 상기 조성물(T1)의 총 중량을 기준으로 하여, 0.1 내지 5중량%이다);
- [0128] 상기 조성물(T1)의 총 중량을 기준으로 하여, 0 내지 10중량%, 바람직하게는 0.01 내지 10중량%, 더욱 바람직하게는 0.02 내지 1중량%의 제제(D);
- [0129] 20℃에서의 조성물(T1)의 점도(표준 방법 ASTM D 2669에 따라 측정된 브룩필드 회전 점도)가 50,000mPa·s 이하, 바람직하게는 200 내지 25,000mPa·s, 더욱 바람직하게는 200 내지 20,000mPa·s, 보다 더욱 바람직하게는 300 내지 15,000mPa·s이도록 하는 양의 증점제(E)(특히 상기 증점제(E)는 상기 조성물(T1)의 총 중량을 기준으로 하여, 0 내지 5중량%, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 5중량%의 양으로 사용된다)를 포함하고;
- [0130] 상기 조성물(T1)의 무수 물질 함량은, 상기 조성물(T1)의 총 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 4 내지 75중량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 60중량%의 범위이다.
- [0131] 조성물(T) 또는 조성물(T1)의 무수 물질 함량은 통상적인 방식 그 자체로, 예를 들어, 사용된 반응물 및 성분들 기본으로 하는 계산으로- 대부분, 조성물(T) 또는 조성물(T1)을 제조하기 위해 첨가된 물질(무수 형태로 제시됨)의 양의 간단한 첨가 및 반응 동안 형성된 모든 물을 뺀으로써-, 또는, 바람직한 방식이고, 조성물(T) 또는 조성물(T1)의 총 중량으로부터 통상적인 방식, 예를 들어, 적정, 예를 들어, 칼 피셔 적정(Karl Fischer titration)으로 측정된 물 함량을 뺀으로써 평가할 수 있다.
- [0132] 특히 바람직하게는, 조성물(T) 또는 조성물(T1)은 증점제(E)를, 바람직하게는 상기 조성물(T2)의 총 중량을 기준으로 하여, 0.1중량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 5중량%의 양으로 함유하는 조성물(T2)이다. 20℃에서의 조성물(T2)의 점도(ASTM D 2669에 따라 측정된 브룩필드 회전 점도)는 바람직하게는 200 내지 20,000mPa·s, 더욱 바람직하게는 300 내지 15,000mPa·s의 범위이다.
- [0133] 이 조성물(T2)는 만족스러운 안정성을 갖고, 저장 및 선적에 적합하고, 직접 사용가능하다. 이는 물로 용이하게 희석가능하고, 경우에 따라, 태닝 드럼으로 직접 계량 도입할 수 있다.
- [0134] 태닝제(A)에 의한 처리를 위한, 특히 태닝용 기재로서, 일반적으로 태닝용으로 사용되는 임의의 통상적인 동물 의 하이드, 스킨 및 펠트, 예를 들어, 소, 송아지 또는 버팔로의 하이드(예: 또한 스플릿팅(split)된 하이드로서), 염소, 양 또는 돼지의 스킨, 벅스킨(buckskin) 및 펠트가 사용될 수 있을 뿐만 아니라; 예를 들어, 다른

포유동물(망아지, 낙타, 라마, 캥거루, 왈라루, 왈라비), 파충류(뱀, 도마뱀), 어류(상어) 또는 조류(타조)의 기타 하이드 및 스킨, 울 스킨 및 모피가 본 발명의 방법에 사용될 수 있다.

- [0135] 연화된 기재(동물의 하이드, 스킨 또는 펠트)는 태닝 전에 빔하우스(beamhouse)에서 가공될 수 있는데, 즉, 통상적인 방식으로 트리밍하고, 침지시키고, 석회처리(liming)하고, 탈회(deliming)시키고, 연화시킬 수 있었다. 탈회 전에, 석회처리한 하이드, 스킨 또는 펠트는 일반적으로 제육(fleshing)되고, 필요에 따라, 스플릿팅되고, 임의로 모근제거(scudding)하고, 셰이빙(shaving)하고, 필요에 따라, 탈지하고/하거나 탈모(dehairing)한다.
- [0136] 본 발명의 방법에서 기재로 사용될 연화된 하이드, 스킨 및 펠트는 빔하우스에서 통상적인 방식으로, 특히 석회 처리한 기재를 탈회하고, 상기 언급한 가공 단계들 각각을 위한 공지된 제제들을 사용하여 연화시킴으로써 제조될 수 있다.
- [0137] 탈회는 공지된 화합물, 예를 들어, 산, 저분자 지방족 카복실산의 암모늄 염, 황산암모늄 또는 인산나트륨을 사용하여 종래의 방식으로 수행할 수 있었다. 임의로, 탈회 조성물은, 예를 들어, 이하 언급되는 효소를 함유할 수 있어서, 경우에 따라, 연화 및 탈회가 적어도 부분적으로 조합될 수 있도록 한다.
- [0138] 연화를 위해, 특히 통상의 단백질분해 효소, 주로 세균 프로테아제, 진균 프로테아제 및 췌장 효소를 기본으로 하는 연화 조성물의 형태로, 공지된 단백질분해 연화물이 사용될 수 있다. 가끔, 또한 기타 효소, 예를 들어, 리파제, 아밀라제 및 또한 기타 하이드롤라제가 사용될 수 있다. 췌장 효소 단독 또는 기타 효소(예: 리파제, 아밀라제 및 또한 기타 하이드롤라제)와의 혼합물이 바람직하다. 이러한 효소의 시판 형태는 기타 성분, 특히 일부 무기질 캐리어, 사카라이드 또는 폴리사카라이드 및/또는 하이드로트로프와 함께 제형화될 수 있다. 본 발명의 목적을 위해, 췌장 효소에 기초하는 연화 조성물로 통상적으로 연화된 기재가 아주 적합하다.
- [0139] 상기 연화 조성물은 특히 약염기성인 pH 범위, 보다 특히 11 이하의 염기성인 pH에서 최적의 활성을 갖고, 결과적으로 연화된 기재의 pH는 바람직하게는 약염기성인 범위, 특히 pH 7.5 내지 11, 더욱 바람직하게는 7.5 내지 10의 범위이다.
- [0140] 기재가 산으로 탈회되는 경우, 또한 산성 연화물, 예를 들어, 펩신이, 예를 들어, 3 내지 4 범위의 pH에서 수중에서 2% 펩신 용액의 형태로 사용될 수 있다.
- [0141] 본 발명의 태닝 방법은, 특징적인 진정한 태닝 특성, 예를 들어, 팽윤성의 감소 또는 제거, 변형능의 감소 및 견고성의 증대, 건조에 의한 용적, 표면 및 두께의 수축 감소, 및 섬유 텍스처의 다공성의 증대, 및 콜라겐 섬유의 열수(hot water)에 대한 수축 온도 및 견뢰도 및 비-부패성의 추가의 상승을 갖는 가죽, 스킨 및 펠트를 유도하는 태닝제(A)에 의한 진정한 태닝에 기초한다.
- [0142] 본 발명에 따르는 태닝 방법에서 "단계"란, 태닝제(A)가 비-태닝되거나 또는 완전 태닝되지 않은 기재에서 작용하는 태닝 방법에서의 임의의 태닝 단계, 즉, 예비-태닝, 기본 태닝, 또는 완전 또는 완료 태닝(조합 태닝도 또한 포함) 중의 임의의 태닝 단계를 의미한다. 따라서, 태닝제(A)는 예비-태닝용, 기본 태닝용 또는 완전(즉, 완료) 태닝용으로, 또는 예비-태닝과 기본 태닝 둘 다를 위해 그리고 조합 태닝용으로 사용될 수 있다. 그러나, 완전 태닝제로서의, 또는 예비-태닝제와 기본 태닝제 둘 다로서의 태닝제(A)의 용도는 본 발명의 가장 관련있는 국면이다.
- [0143] 본 발명의 태닝 방법 - 1 스테이지 태닝, 즉 완전 태닝, 또는 2 스테이지 태닝, 즉 예비-태닝에 이은 기본 태닝 또는 조합 태닝일 수 있음 - 은 연화 후 직접 수행될 수 있다.
- [0144] 본 발명의 태닝제(A)에 의한 태닝 방법은 수성, 수성/유기 또는 유기 매질 중에서 수행될 수 있고; 적합한 유기 매질은, 예를 들어, 에탄올, 이소프로판올, 아세톤, 메틸에틸케톤, 디메틸설폭사이드, 클로로포름, 클로로벤젠 및 톨루엔을 포함한다. 바람직하게는, 이는 수성 욕에서, 예를 들어, 제육되거나 (하이드가 스플릿팅된 경우) 스플릿팅된 기재의 중량을 기준으로 하여, 물 30 내지 400중량%, 바람직하게는 40 내지 200중량%, 가장 바람직하게는 40 내지 100중량%의 욕 길이 및 바람직하게는 10 내지 50°C, 더욱 바람직하게는 10 내지 40°C, 더욱 더 바람직하게는 15 내지 40°C의 온도에서 수행된다. 바람직하게는, 태닝은 10 내지 35°C, 더욱 바람직하게는 15 내지 30°C의 온도에서 시작하고, 말기에 온도는 바람직하게는 5 내지 20°C, 더욱 바람직하게는 8 내지 15°C씩 20 내지 40°C, 바람직하게는 25 내지 40°C의 말단 온도로 상승시킨다.
- [0145] 본 발명의 태닝 방법을 위해, 태닝제(A)는 제육되거나 스플릿팅된 기재의 중량을 기준으로 하여, 효율적인 농도로, 바람직하게는 0.5 내지 20중량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 10중량%로 태닝 욕에 첨가된다. 태닝제(A)는 무수 형태로 또는 바람직하게는 수성 조성물 형태로, 바람직하게는 조성물(T)로서 상기 언급한 바와 같이 첨가

될 수 있다.

- [0146] 특별히 바람직하게, 계면활성제, 특히 상기 언급한 바와 같이 계면활성제(B), 바람직하게는 비-이온성 계면활성제(B1), 및/또는 거의 중성 내지 염기성인 pH 값, 특히 6 이상의 pH를 위한 완충제(C2)를 태닝 단계 초기에 목적하는 pH를 달성하기 위해 적합한 중량 비로 태닝 욕에 첨가할 수 있다.
- [0147] 따라서, 본 발명의 또 다른 바람직한 국면은 또한 이의 모든 바람직한 양태들을 갖는 상기한 바와 같은 태닝 방법이고, 여기서 상기 태닝 욕은 태닝 단계 초기에 거의 중성 내지 염기성인 pH를 달성하기 위한 완충제(C2)를 포함한다.
- [0148] 완충제(C2)로서, 바람직하게는 중탄산나트륨 및/또는 중탄산칼륨, 탄산나트륨 및/또는 탄산칼륨, 인산수소나트륨 및/또는 인산수소칼륨, 붕산나트륨 및 트리소하이드록시메틸아미노메탄으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 공지된 완충제를 사용할 수 있다. 바람직하게는, 완충제(C2)는  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  또는  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  및  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  또는  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 의 배합물이다. 본 발명의 태닝 방법을 위해, 바람직하게는 이미 계면활성제(B) 및 임의로 또한 제제(D) 및/또는 증점제(E)를 함유하는 상기한 바와 같은 조성물(T)을 사용하는 것이 특히 유리하다. 완충제(C2)는 태닝 욕에 직접 첨가할 수 있다. 바람직하게는, 완충제(C2)는 기본 태닝 욕의 pH를 설정하기 위해 기본 태닝 단계 전에 2-스테이지 태닝에서 첨가한다. 조성물(T), 특히 조성물(T1)은 태닝에 쉽게 유효하다. 조성물은 화학식 II의 화합물과 화학식 III의 화합물의 반응으로부터 화학식 I의 화합물의 합성으로부터 부산물로서 생성되는 일부 염을 함유할 수 있다.
- [0149] 본 발명의 태닝 방법은 특히 태닝제(A)와 기재의 반응을 유도하기에 적합한 pH 6 내지 10, 바람직하게는 6 내지 9, 더욱 바람직하게는 6.5 내지 8.5에서 시작한다.
- [0150] 태닝 동안, pH는 점진적으로, 적은 pH 단위, 특히 1 내지 4의 pH 단위로부터 거의 중성의 pH로부터 약산성인 pH 범위로, 특히 7로부터 3.5로, 바람직하게는 6.5로부터 3.5로의 pH로 자발적으로 감소한다. 따라서, 상기 방법은 자체 조절 pH 조건하에 수행될 수 있다. 그러나, 경우에 따라, 태닝 반응은, 예를 들어 반응을 촉진시키거나 감속시키고/시키거나 pH를 보다 중성값으로 약간 이동시키기 위해 작은 비율의 산(예: 무기산, 예를 들어, 황산 또는 인산, 또는, 예를 들어, 1 내지 4개, 바람직하게는 1 또는 2개의 탄소원자를 갖는 저분자 카복실산, 예를 들어, 포름산 또는 아세트산)의 첨가 또는 작은 비율의 염기(알칼리)의 첨가로 영향을 받을 수 있다.
- [0151] 본 발명의 방법에서, 침산은 원칙적으로 필요한 것은 아니고, 대부분 생략될 수 있다. 따라서, 본 발명의 주제는 또한 이의 모든 바람직한 양태들에서 상기한 바와 같은 태닝 방법이고, 여기서 상기 연화된 하이드 또는 스킨 또는 펠트는 사전 침산 없이 태닝제(A)로 태닝 처리한다.
- [0152] 그러나, 경우에 따라, 예를 들어, 기재의 특정 일관성(consistency)을 획득하기 위해 또는 기재가 태닝 전에 산성 조건하에 탈지되어야 하는 경우, 침산이 수행될 수 있다. 침산된 기재는 통상적인 방식으로 탈지시킬 수 있다. 때로, 시판 하이드는 이미 침산처리되어 있다. 기재가 침산되어 있을 경우, 이는 적합하게는 6 내지 10의 범위의 목적하는 pH를 달성하기 위해 태닝 전에 탈침산된다. 따라서, 본 발명의 또 다른 주제는 또한 이의 모든 바람직한 양태들을 갖는 상기한 바와 같은 태닝 방법이고, 여기서, 연화되고 침산된 하이드, 스킨 또는 펠트는 태닝제(A)에 의한 태닝 전에 6 내지 10의 범위의 pH로 탈침산된다.
- [0153] 탈침산을 위해 상응하는 양의 염기를 사용함으로써 6 내지 10, 바람직하게는 6 내지 9 범위의 pH 값을 달성하기에 적합하게 탈침산을 수행할 수 있다. 탈침산은 공지된 화합물, 예를 들어, 나트륨 및/또는 칼륨 비카보네이트 및/또는 포르메이트를 사용하여 통상적인 방식으로, 그리고 통상적인 조건 그 자체하에, 예를 들어, 제육되거나 (하이드가 스플릿팅된 경우) 스플릿팅된 기재의 중량을 기준으로 하여, 물 50 내지 400중량% 범위의 욕 길이에서 10 내지 30°C 범위의 온도에서 60분 내지 6시간 동안 드럼에서 회전으로 수행될 수 있다. 경우에 따라, 예를 들어, 기재의 내부에서 또한 탈침산을 확실히 하기 위해, 기재는 임의로, 예를 들어, 매시간마다 5 내지 15분 동안 간헐적 드럼 회전으로 탈침산 욕에서, 예를 들어, 밤새 정치시킴으로써 유지시킬 수 있다.
- [0154] 태닝 방법이 거의 중성 조건, 특히 6 내지 7.5 범위의 pH에서 개시될 경우, - 특히 침산되고 탈침산된 기재들을 사용할 경우- pH는 초기에 또한 이 범위로 유지시킬 수 있거나, 6 내지 9의 범위의 pH를 획득하기 위해 염기를 첨가하여 증가시킬 수 있다.
- [0155] 만일 - 바람직한 바와 같이- 침산 및 탈침산이 수행되지 않으면, 예비 태닝 또는 완전 태닝은 연화된 기재 상에서 직접 수행할 수 있다. 태닝 방법의 초기에 pH는 바람직하게는 거의 중성 내지 염기성, 특히 6.5 내지 10, 바람직하게는 6.8 내지 9의 범위이고, 처리 동안 점진적으로, 적은 pH 단위로, 특히 1 내지 4의 pH 단위로 거의

중성 내지 약산성인 pH 범위, 특히 7 내지 4, 바람직하게는 6.5 내지 4.5로 자발적으로 감소한다. 온도는 바람직하게는 10 내지 40℃, 더욱 바람직하게는 15 내지 35℃ 범위이다. 더욱 특히, 태닝은 바람직하게는 10 내지 30℃, 더욱 바람직하게는 15 내지 25℃에서 개시되고, 말기에 온도는 5 내지 20℃씩, 바람직하게는 8 내지 15℃씩 20 내지 40℃, 바람직하게는 25 내지 40℃로 상승한다.

[0156] 본 발명의 태닝 방법은 매우 간단하고, 비교적 단시간으로, 특히 약 5 내지 24시간 내에, 바람직하게는 6 내지 12시간 내에 수행될 수 있다.

[0157] 태닝 후, 배출된 태닝 욕을 배수시킬 수 있고, 태닝된 가죽, 스킨 또는 펠트는, 예를 들어, 은면(grain)의 미끄러짐성(slippage)을 좋게 하기 위해, 경우에 따라 일부 통상의 계면활성제가 첨가될 수 있는 물[예: 체육되거나(하이드가 스플릿팅된 경우) 스플릿팅된 기재의 중량을 기준으로 하여, 100 내지 600중량%의 물, 바람직하게는 250 내지 400중량%의 물]로 1 내지 3회 세정하거나 세척할 수 있다. 경우에 따라, 또한, 예를 들어, (D)에 대해 상기 언급한 바와 같이 살생물제가 상기 방법 동안, 예를 들어, 최종 세척 욕에, 생성되는 태닝된 하이드 또는 스킨 또는 펠트를 위한 방부제로서 첨가될 수 있다.

[0158] 경우에 따라, 태닝제(A)와 상이한, 음이온성 및/또는 에틸렌계 불포화 특성을 갖고/갖거나 염기성 특성의 그룹을 함유하는 추가의 비-무기질 태닝제(F)가, 예비-태닝, 기본 태닝 또는 완전 태닝에서 태닝제(A)에 앞서, 태닝제(A) 이후에 또는 태닝제(A)와 함께, 바람직하게는 태닝제(A)에 의한 기본 태닝 전에 예비-태닝용으로, 또는 기본 태닝 또는 완전 태닝에서 태닝제(A)와 배합되어 적용되고/되거나, 바람직하게는 태닝제(A)에 의한 기본 태닝 또는 완전 태닝 후에 보완적 태닝용으로 또는 심지어 재태닝용으로 적용될 수 있다.

[0159] (F)는 바람직하게는

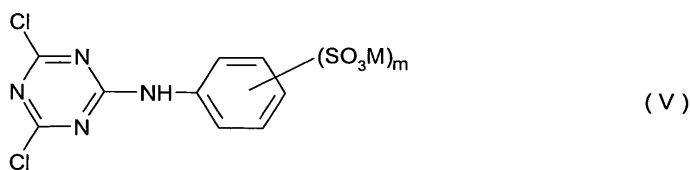
[0160] (F1) 식물성 태닝제,

[0161] (F2) 신탄(syntan),

[0162] (F3) 합성, 반합성 또는 천연 수지 또는 중합체,

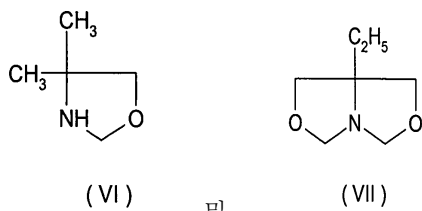
[0163] (F4) 태닝 천연 오일 또는 변형 오일(modified oil),

[0164] (F5) 화학식 V의 화합물



[0165] (여기서, m은 1 또는 2이고, M은 상기 정의한 바와 같다)

[0167] (F6) 태닝 옥사졸리딘, 특히 화학식 VI 또는 VII의 화합물, 및



[0168] 이들 중 2개 이상의 혼합물

[0170] 로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

[0171] 식물성 태닝제(F1)로서, 공지된 식물성 태닝제, 특히 피로갈롤- 또는 피로카테킨계 태닝제, 예를 들어, 발로니아, 미모사, 테리, 타라, 오크, 소나무, 수마크, 케브라초 및 밤을 사용할 수 있다.

[0172] 신탄(F2)으로서, 공지된 합성 태닝제, 특히 설펜화 페놀 및/또는 나프톨, 및/또는 설펜 또는 설펜 및/또는 설펜화 페놀 및/또는 설펜화 나프톨과 포름알데히드 또는 아세트알데히드 및 임의로 우레아의 중합체로부터 유도된 신탄이 사용될 수 있고, 이 중 설펜계 생성물이 바람직하다.

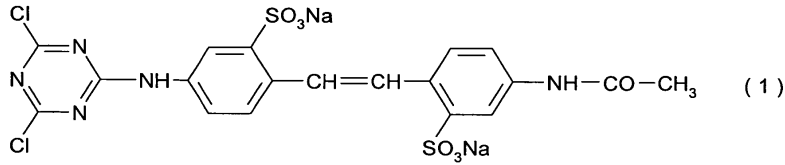
- [0173] 합성 또는 반합성 또는 천연 수지 또는 중합체(F3)로서, 예를 들어, 공지된 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 말레산 무수물과 스티렌의 공중합체, 포름알데히드와 멜라민 또는 디시안디아미드의 축합 생성물, 리그닌 및 천연 가루를 사용할 수 있다. 합성 또는 반합성 또는 천연 수지 또는 중합체(F3) 중에서, 음이온 특성(예: 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 리그닌 설포네이트 및 말레산 무수물과 스티렌의 공중합체)을 갖고 염기성 아미노 그룹을 함유하지 않는 것들이 본원에서 (F3-I)로서 지정된다.
- [0174] 천연 또는 변형 오일(F4)로서, 공지된 천연 트리글리세라이드, 예를 들어, 평지씨유, 어유 또는 이들의 산화된 유도체, 설페이트화, 설폰화 또는 옥시-설페이트화된 어유, 또는 이들의 산화된 유도체, 또는 이들의 대체물이 사용될 수 있다.
- [0175] 화합물(F5)로서, m이 1 또는 2인 화합물이 사용될 수 있거나, 또는 m이 1이고 m이 2인 혼합 화합물이 사용될 수 있다.
- [0176] 태닝제(A)에 의한 태닝은 완전 태닝으로서 수행될 수 있거나, 또는 - 예를 들어, (F)로서 상기 언급한- 태닝제(A) 이외의 식물성 태닝제 또는 합성 태닝제 또는 본 발명에 따르는 태닝제(A)로 또한 수행될 수 있는 비-금속 기본 태닝 이전의 예비-태닝으로서, 또는, 예를 들어, 상기 언급한 (F)로 수행되는 비-금속 또는 심지어 비-무기질 예비-태닝(이는 식물성 또는 합성일 수 있다) 후 기본 태닝으로서 수행될 수 있다. 본 발명의 태닝제(A)에 의한 태닝이 식물성 예비-태닝 또는 신탄에 의한 합성 예비-태닝 후 기본 태닝으로서 수행되는 경우, pH는, 필요에 따라, 예를 들어, 본 발명의 태닝 방법을 위한 알칼리 금속 카보네이트, 비카보네이트 또는 포르메이트를 첨가하여 6 내지 10의 목적하는 값으로 조정할 수 있다.
- [0177] 본 발명의 특별한 특성에 따라, 태닝제(A)는 또 다른 비-무기질 태닝제(F), 바람직하게는 (F1), (F2) 및 (F3-I)로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 (F-I)과, 예를 들어, 0.05:1 내지 20:1, 더욱 특히 2:1 내지 10:1 범위의 (A) 대 (F-I)의 중량 비로 배합되어 사용될 수 있다. 배합된 태닝제의 농도는, 예를 들어, 제육된 기재의 중량을 기준으로 하여, 0.5 내지 20중량%, 바람직하게는 1 내지 10중량%로, 규정된 태닝을 달성하기 위해 목적인 바와 같을 수 있다.
- [0178] 본 발명의 추가의 특히 바람직한 특성에 따라, 기재를 먼저 태닝제(A)로 1 또는 2 스테이지로 태닝한 다음, 비-무기질 태닝제(F), 바람직하게는 (F1), (F2), (F3) 및 (F5)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 (F-II)에 의한 보완적 태닝으로 처리한다. 보완적 태닝으로서, 본원에서는 태닝제(A)에 의한 기본 태닝 또는 완전 태닝 후 수행되고, 실질적으로 태닝제(A)로 태닝된 가죽, 스킨 또는 펠트의 독특한 종류의 특성을 변형시키지 않지만 통상적인 태닝 특성의 일부를 향상시킬 수 있는 추가의 태닝 단계가 의도된다. 통상적으로, 이는 사용된 기본 또는 완전 태닝제(A)의 양과 비교하여 소량의 보완적 태닝제(F)를 사용하여, 바람직하게는 사용된 태닝제(A)의 중량을 기준으로 하여, 보완적 태닝제(F)를 5 내지 80중량%, 바람직하게는 10 내지 60중량% 사용하여 수행된다. 이러한 보완적 태닝은 유리하게는, 상기 언급한 온도 조건하, 예를 들어, 10 내지 40°C에서, 바람직하게는 태닝제(A)에 의한 태닝에 사용된 욕 길이, 예를 들어, 제육되거나 (하이드가 스플릿팅된 경우) 스플릿팅된 기재의 중량을 기준으로 하여, 물 40 내지 200중량%의 범위에서, 태닝제(A)에 의한 태닝으로부터 생성되는 pH 조건하에 (일반적으로 이러한 pH는 4 내지 7의 범위에 이를 수 있다), 바람직하게는 물로 세정 후에 태닝제(A)에 의한 태닝에 연속하여 수행될 수 있다.
- [0179] (F), 바람직하게는 (F-II)에 의한 보완적 태닝은 가죽 공장(tannery)에서, 태닝 직후에, 또는 심지어 태닝된 가죽, 스킨 또는 펠트를 세정하고, 건조시키고, 임의로 기계적으로 처리한 이후에도 수행할 수 있다.
- [0180] 태닝 방법의 말기에, 배출된 태닝 또는 보완적 태닝 욕의 배수 후, 태닝된 가죽, 스킨 또는 펠트는 - 경우에 따라 - 은면을 손상 마찰로부터 보호하기 위한 하나 이상의 통상의 첨가제, 예를 들어, 바람직하게는 (B), 주로 (B1) 또는 (B3)로서 상기 언급한 바와 같은 하나 이상의 계면활성제 및/또는 바람직하게는 (D)로서 상기 언급한 바와 같은 방부제로 처리할 수 있다.
- [0181] 본 발명에 따라 생성된 태닝된 가죽, 스킨 또는 펠트는 상기한 바와 같이, 통상적인 방식으로 추가로 처리할 수 있는데, 즉 저장 및/또는 선적에 통상적인 바와 같이 배수하고, 건조시키고, 기계적으로 처리할 수 있다.
- [0182] 본 발명의 또 다른 바람직한 특성에 따라서, 기재는 먼저 태닝제(A)를 사용하여 1 또는 2 스테이지로 태닝시키고, 임의로 (F) 또는 (F-II)에 의한 보완적 태닝 이후, (F)로 재태닝한다.
- [0183] (F)에 의한 재태닝은 태닝된 가죽, 스킨 또는 펠트를, 예를 들어, 염료-하우스(dye-house)에서 세정하고, 건조시키고, 임의로 기계적으로 처리한 후 수행할 수 있다.

- [0184] 본 발명의 방법은 침산 및 탈침산이 생략될 수 있기 때문에 매우 경제적인 간단한 방식으로 수행될 수 있고, 추가로 태닝 자체는 최소량의 물을 사용하여 수행될 수 있고, 또한 중화- 예를 들어, 금속 태닝 후, 그 외에는 통상적으로 수행됨- 는 필요하지 않다.
- [0185] 본 발명의 방법에 의해, 우수한 특성, 특히 수축 온도, 연화성 및 일관성, 예를 들어, 견고한 은면 텍스처를 갖고, 특히 태닝제(A) 또는 조성물(T)가 각각 기본 태닝용 또는 완전 태닝용으로 사용되는 경우 만족스러운 견뢰도를 갖는 금속 비함유 태닝된 가죽, 스킨 또는 펠트(특히, "습윤 백색(wet white)" 금속-비함유 가죽)를 달성할 수 있다. 식물성 태닝제가 전혀 사용되지 않거나, 단지 백색 내지 밝은 황색 식물성 태닝제가 또한 사용될 경우, 본 발명에 따라서 고품질이며 매우 밝은 고유의 색, 즉 거의 백색인 "비-금속 백색 태닝된" 가죽, 스킨 및 펠트, 특히 비-금속 "습윤 백색" 가죽을 달성할 수 있다. 갈색 내지 적색의 식물성 태닝제가 또한 사용될 경우, 생성되는 태닝된 가죽, 스킨 및 펠트의 색조는 상응하게는 약간 더 갈색 또는 적색일 것이다. 태닝제(A)가 완전 태닝용 또는 예비-태닝 및 기본 태닝용으로 사용되고, 이어서 (F), 특히 (F-II)이 보완적 태닝용으로 사용될 경우, 추가로 증가된 수축 온도  $T_s$ 가 달성될 수 있다.
- [0186] 상기한 바와 같이 생성된 태닝된 가죽, 스킨 및 펠트는 통상의 방식으로, 주로 재태닝 및/또는 가지 공정 및 임의로 염색 및/또는 마무리 공정에 의해 추가로 처리하는데 적합하다. 가지 공정은 공지된 가지제(fatliquoring agent)로 수행될 수 있다. 재태닝은 바람직하게는 (F)를 사용하여 수행한다. 이들을 (F)로 재태닝하고 가지화함으로써, 건조시 고품질 크러스트(crust) 가죽을 생성할 수 있다. 염색을 위해, 공지된 가죽 염료들[예: 문헌(참조: "Colour Index edited by Society of Dyers and Colourists and American Association of Textile Chemists and Colorists")에 규정되고, 특히 나열된 바와 같음]을 사용할 수 있고, 만족스러운 특성, 주로 색 침투성, 색 수율 및 견뢰도를 갖는 염색물이 수득될 수 있다. 매우 밝은 고유의 색을 갖는, 즉, 상기 언급한 바와 같이 거의 백색인 가죽, 스킨 또는 펠트를 사용하여, 매우 아름다운 색조의 연한 색조(파스텔 색조)를 갖는 염색물을 또한 달성할 수 있다. 통상적인 가죽 마무리제가, 경우에 따라, 마무리 공정용으로 사용될 수도 있다.
- [0187] 따라서, 본 발명의 또 다른 주제는
- [0188] (a) 태닝제(A)와 상이한 추가의 비-무기질 태닝제(F)에 의한 재태닝,
- [0189] (b) 가지 공정,
- [0190] (c) 염색 및
- [0191] (d) 마무리 공정,
- [0192] 바람직하게는 (a)와 (b) 및 임의로 (c) 및/또는 (d)
- [0193] 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 추가 처리에 의한 추가 가공을 위한, 상기한 방법에 따라 또한 이의 모든 바람직한 양태들을 갖는 상기한 방법에 따라 생성된 태닝된 가죽, 스킨 또는 펠트의 용도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0194] 다음 실시예들에서, 달리 지시되지 않는 한, 지시된 퍼센트는 중량 기준이고, 점도는 20℃에서 스피들 제3호를 사용하여 20rpm에서 측정된 브룩필드 회전 점도이다.
- [0195] 실시예
- [0196] 실시예 1
- [0197] 500ml의 테트라하이드로푸란과 50g의 4,4'-디아미노스티벤-2,2'-디설피온산을 반응기에 충전시키고, 28g의 트리에틸아민을 50℃ 미만의 온도를 유지하면서 교반하면서 서서히 첨가한다. 13.7g의 아세트산 무수물을 50℃ 미만의 온도를 유지하면서 30분에 걸쳐 첨가한다. 30 내지 40℃에서 2시간 동안 계속 교반한 다음, 200g의 물 중의 34g의 중탄산나트륨 용액을 첨가하고, 30분 동안 격렬한 교반을 계속한다. 이어서, 트리에틸아민과 테트라하이드로푸란을 35℃에서 진공(40mmHg의 잔압)하에 증발시킨다. 150ml의 물과 50g의 얼음을 분리용 반응기에 충전시킨다. 24.8g의 염화시아누르산과 1g의 유허제(에톡실화/프로폭실화된 라우르산 알콜)를 1 내지 3℃에서 첨가하고, 이 온도에서 15분 동안 계속 교반한다. 이 시점에, 50g의 얼음과 생성된 현탁액을 4℃ 미만의 온도와 2.5 내지 3.5의 pH를 유지하는 제1 반응기 내로 40 내지 50분에 걸쳐 첨가한다. 18g의 30% 수산화나트륨 수용

액을 10℃ 미만의 온도와 2.5 내지 3.5의 pH를 유지하면서 2 내지 3시간에 걸쳐 첨가하고, 수산화나트륨 첨가 말미에 온도를 14℃로 상승시킨다. 1g의 중탄산나트륨을 첨가하고, 30분 동안 계속 교반한다. 화학식 1의 화합물을 함유하는 황색빛의 백색 분산액(조성물 1)이 수득된다.



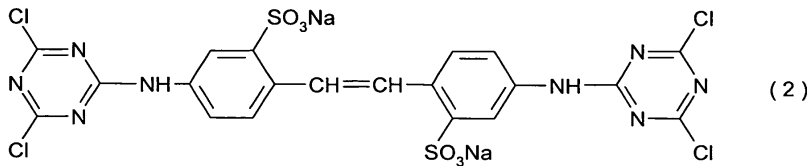
[0198]

[0199]

실시예 2

[0200]

3,000g의 물을 교반하면서 반응기에 충전시키고, 1 내지 3℃로 냉각시킨다. 이 온도에서 854g의 4,4'-디아미노스틸벤-2,2'-디설포산, 및 1mol의 라우릴 알콜에 대한 4mol의 프로필렌 옥사이드와 5mol의 에틸린 옥사이드의 10g의 부가 생성물을 첨가하고, 1 내지 2℃에서 10분 동안 계속 교반한다. 500g의 분쇄된 얼음과 850g의 염화시아누르산을 첨가하고, 10 내지 15분 동안 계속 교반한다. 이 시점에, 1200g의 30중량%(용액의 중량을 기준으로 함)의 수산화나트륨 수용액을, 10℃ 미만의 온도와 2.5 내지 3.0 범위의 pH를 유지하면서 3 내지 4시간에 걸쳐 첨가한다. 수산화나트륨 용액 첨가 말미 무렵에 온도를 14℃로 상승시킨다. 수산화나트륨 용액 첨가가 완결되었을 때, 25g의 중탄산나트륨을 첨가하고, 30분 동안 계속 교반한다. 화학식 2의 화합물을 함유하는 황색 빛의 백색 분산액(조성물 2)이 수득된다.



[0201]

[0202]

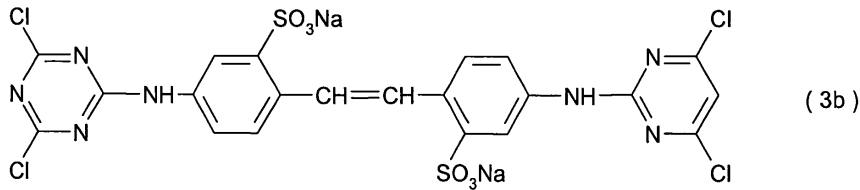
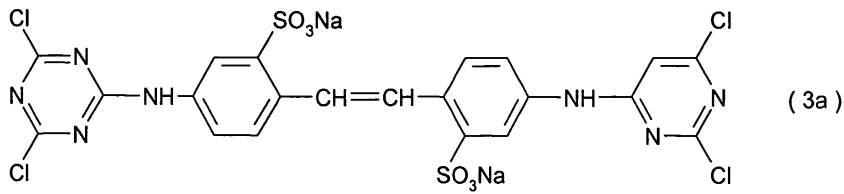
실시예 3

[0203]

2,000g의 물, 854g의 4,4'-디아미노스틸벤-2,2'-디설포산, 1mol의 라우릴 알콜에 대한 4mol의 프로필렌 옥사이드와 5mol의 에틸린 옥사이드의 10g의 부가 생성물 및 422g의 2,4,6-트리클로로-1,3-피리미딘을 교반하면서 반응기에 충전하고, 교반은 10 내지 15분 동안 계속된다. 900g의 30중량%(용액의 중량을 기준으로 함)의 수산화나트륨 수용액을 25 내지 35℃의 온도와 6.0 내지 7.0 범위의 pH를 유지하면서 7시간에 걸쳐 첨가한다.

[0204]

분리용 반응기에 1000g의 물을 충전하고, 1 내지 3℃로 냉각시킨다. 425g의 염화시아누르산을 첨가하고, 1 내지 2℃에서 10분 동안 계속 교반한다. 500g의 얼음을 첨가하고, 제1 반응기에서 생성된 혼합물을 4℃ 미만의 온도와 2.5 내지 3.5 범위의 pH를 유지하면서 40 내지 50분에 걸쳐 첨가한다. 첨가의 말미에, 300g의 30중량%(용액의 중량을 기준으로 함)의 수산화나트륨 수용액을 10℃ 미만의 온도와 2.5 내지 3.5 범위의 pH를 유지하면서 2 내지 3시간에 걸쳐 첨가한다. 수산화나트륨 용액 첨가 말미 무렵에 온도를 14℃로 상승시킨다. 수산화나트륨 용액 첨가가 완결되었을 때, 25g의 중탄산나트륨을 첨가하고, 30분 동안 계속 교반한다. 화학식 3a 및 3b의 화합물을 함유하는 황색빛의 백색 분산액(조성물 3)이 수득된다.



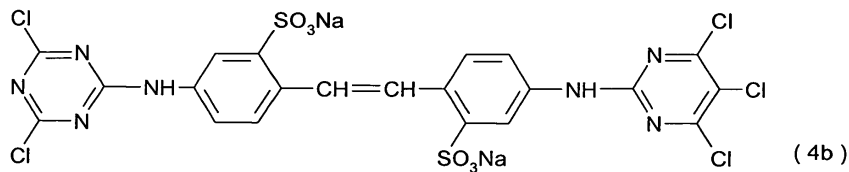
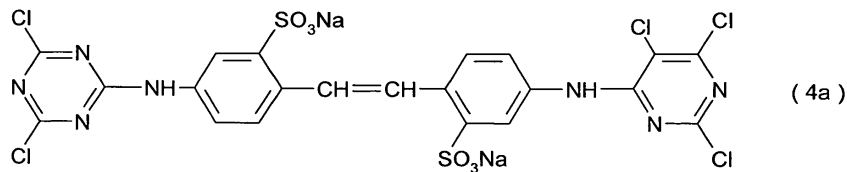
[0205]

[0206]

실시예 4

[0207]

422g의 2,4,6-트리클로로-1,3-피리미딘 대신에, 동일량의 2,4,5,6-테트라클로로-1,3-피리미딘을 사용한다는 것만 다르게 하여, 실시예 3을 반복한다. 화학식 4a의 화합물 및 화학식 4b의 화합물을 함유하는 황색빛의 백색 분산액(조성물 4)이 수득된다.



[0208]

[0209]

실시예 5

[0210]

실시예 1에 따라 수득된 1,000g의 조성물 1을 20 내지 25℃에서 예비설정하고, 10.2g의 인산수소이나트륨, 8.7g의 인산이수소이나트륨 및 2.0g의 NIPACIDE® BIT 20(스위스 클라리언트(Clariant)의 1,2-벤조티아졸린-3-온을 기본으로 하는 시판 살생물제)을 교반하면서 첨가한다. 황색빛의 백색 분산액(조성물 5)이 수득된다.

[0211]

실시예 6

[0212]

100g의 물을 50 내지 55℃로 가열한다. 이 온도에서, 4g의 하이드록시에틸셀룰로스(25℃ 및 pH 7.0에서 이의 2% 용액의 점도 5,500mPa·s를 가짐)를 첨가하고, 1시간 동안 계속 교반한다. 104g의 하이드록시에틸셀룰로스 용액이 수득된다.

[0213]

실시예 5에서 수득된 1,000g의 조성물 5를 20 내지 25℃에서 예비설정하고, 103.8g의 하이드록시에틸셀룰로스 용액을 교반하면서 첨가한다. 황색빛의 백색 현탁액(조성물 6)이 수득된다.

- [0214] 실시예 7 - 9
- [0215] 실시예 1의 조성물 1 대신에, 동일량의 실시예 2 내지 4의 조성물 2, 3 또는 4 각각을 사용한다는 것만 다르게 하여, 실시예 5를 반복한다. 황색빛의 백색 분산액(조성물 7, 8 및 9)이 수득된다.
- [0216] 실시예 10
- [0217] 실시예 5의 조성물 5 대신에, 동일량의 실시예 7의 조성물 7 각각을 황색빛의 백색 분산액으로서 사용한다는 것만 다르게 하여, 실시예 6을 반복한다. 황색빛의 백색 분산액(조성물 10)이 수득된다. 조성물 10은 20°C에서 8,640mPa·s의 점도(브룩필드 회전 점도, 스피들 4, 20rpm)를 갖는다.
- [0218] 실시예 11 - 12
- [0219] 실시예 5의 조성물 5 대신에, 동일량의 실시예 8 - 9의 조성물 8 또는 9 각각을 황색빛의 백색 분산액으로 사용한다는 것만 다르게 하여, 실시예 6을 반복한다. 20°C에서 6,000-12,000mPa·s의 점도(브룩필드 회전 점도)를 갖는 황색빛의 백색 현탁액(조성물 11 및 12)이 수득된다.
- [0220] 다음 적용 실시예에서, 지시된 퍼센트 -달리 지시되지 않는다면- 는 적용 실시예 Aa 및 Ca에서는 제육된 하이드의 중량을, 적용 실시예 B에서는 스플릿팅된 하이드의 중량을, 적용 실시예 Ab 및 Cb에서는 연화된 하이드의 중량을, 적용 실시예 D에서는 태닝된 가죽의 습윤 중량을 나타낸다. 수축 온도  $T_s$ 는 표준 방법 IUP 16/ISO 3380-2006에 따라 측정한다. 처리가 밤새 수행되도록 지시되는 경우, 이는 10 내지 12시간이다. 달리 지시되지 않는 한, pH는, 용액의 중량을 기준으로 하여, 10중량%의 포름산나트륨 수용액을 첨가함으로써 증가되거나, 용액의 중량을 기준으로 하여, 10중량%의 포름산 수용액을 첨가함으로써 감소된다. 염료는 염화나트륨과 블렌딩된 시판 형태로, 염료 함량이 약 60%이고, "C.I."는 "색 지수"를 나타낸다.
- [0221] 적용 실시예 A
- [0222] a) 탈회 및 연화:
- [0223] 제육되고 스플릿팅되지 않은 소 석회처리된 하이드(중량 범주 8 내지 12kg의 프랑스산 하이드)를 25°C에서의 200%의 물, 0.1%의 탈지제(알칸올 1mol당 7mol의 에틸렌 옥사이드로 에톡실화된  $C_{12-15}$  알칸올) 및 0.2%의 암모늄계 탈회제(염화암모늄 및 황산암모늄)를 갖는 드럼에 충전시키고, 20분 동안 드러밍(drumming)한다. 이어서, 욕을 배수시키고, 35°C에서의 50%의 물, 0.1%의 상기 언급한 탈지제 및 0.5%의 상기 언급한 암모늄계 탈회제의 신선한 욕을 드럼에 충전시키고, 15분 동안 계속 드러밍한다. 추가의 0.5%의 암모늄계 탈회제, 및 70% 붕산과 30% 혼합 유기산(동일한 부의 아디프산, 글루타르산 및 석신산)의 0.8% 혼합물을 첨가하고, 90분 동안 드러밍을 수행한다. pH는 7.8이고 상기 하이드의 단면은 페놀프탈레인에 대해 무색이다. 0.6%의 Feliderm<sup>®</sup> Bate PB1 p(스위스 클라리언트의 체장 효소계 연화물)를 첨가하고, 30분 동안 계속 드러밍한 다음, 욕을 배수시킨다. 300%의 물을 첨가하고, 35°C에서 15분 동안 드러밍을 수행한 다음, 욕을 배수시킨다.  $T_s = 55^\circ\text{C}$ .
- [0224] b) 태닝:
- [0225] 20°C에서의 50%의 물의 신선한 욕을 첨가하고, pH를 측정하고, 8로 조정한다. 실시예 2에 따르는 조성물 2 20%를 첨가하고, 60분 동안 드러밍을 수행한 다음, 욕을 120분 동안 30°C로 가열하고, 30 내지 35°C에서 밤새 계속 드러밍한다. 이어서, 욕을 배수시킨다. 20°C에서의 300%의 물을 첨가하고, 20분 동안 계속 드러밍한 다음, 욕을 배수시키고, 가죽을 꺼내어, 홀싱 업(horsing up) 시킨다. 수축 온도  $T_s$ 는 76°C이다.
- [0226] 경우에 따라, 0.2%의 Preventol<sup>®</sup> WB(독일 바이엘(Bayer)의 살생물제)를 최종 300%의 물에 첨가한다.
- [0227] 이어서, 이렇게 수득된 가죽을 습윤시키고, 1.4 내지 1.6mm로 세이빙한다.

- [0228] 적용 실시예 B
- [0229] a) 탈회 및 연화:
- [0230] 제육되고 두께 2.4 내지 2.5mm로 스플릿팅된 소 석회처리된 하이드(중량 범주 8 내지 12kg의 프랑스산 하이드)를 25°C에서의 200%의 물, 0.1%의 탈지제(알칸올 1mol당 7mol의 에틸렌 옥사이드로 에톡실화된 C<sub>12-15</sub> 알칸올) 및 0.2%의 암모늄계 탈회제(염화암모늄 및 황산암모늄)를 갖는 드럼에 충전시키고, 20분 동안 드러밍한다. 이어서, 육을 배수시키고, 35°C에서의 50%의 물, 0.1%의 상기 언급한 탈지제 및 0.5%의 상기 언급한 암모늄계 탈회제의 신선한 육을 드럼에 충전시키고, 15분 동안 계속 드러밍한다. 추가의 0.5%의 암모늄계 탈회제, 및 70% 붕산과 30% 혼합 유기산(동일한 부의 아디프산, 글루타르산 및 석신산)의 0.8% 혼합물을 첨가하고, 90분 동안 드러밍을 수행한다. pH는 7.8이고, 하이드의 단면은 페놀프탈레인에 대해 무색이다. 0.6%의 Feliderm<sup>®</sup> Bate PB1 p(스위스 클라리언트의 체장 효소계 연화물)를 첨가하고, 30분 동안 계속 드러밍한 다음, 육을 배수시킨다. 300%의 물을 첨가하고, 35°C에서 15분 동안 드러밍을 수행한 다음, 육을 배수시킨다. T<sub>s</sub> = 54°C.
- [0231] b) 태닝:
- [0232] 20°C에서의 50%의 물의 신선한 육을 가하고, pH는 8이다. 실시예 2에 따르는 조성물 2 10%를 첨가하고, 60분 동안 드러밍을 수행한 다음, 육을 120분 동안 30°C로 가열하고, 30 내지 35°C에서 밤새 계속 드러밍한다. 수축 온도 T<sub>s</sub>는 75°C이다.
- [0233] 경우에 따라, 0.2%의 Preventol<sup>®</sup> WB(독일 바이엘(Bayer)의 살생물제)를 최종 300%의 물에 첨가한다.
- [0234] c) 보완적 태닝:
- [0235] 이어서, 2%의 타라(조성물의 중량을 기준으로 하여, 카이살피니아 스피노사의 꼬투리 추출물 50중량% 농도의 수성 조성물인 시판 식물성 태닝제)를 첨가하고, 35°C에서 3시간 동안 계속 드러밍한다. 이어서, 육을 배수시킨다. 20°C에서의 300%의 물을 첨가하고, 30분 동안 계속 드러밍한다. 이어서, 육을 배수시키고, 가죽을 꺼내어, 흡싱 업 시킨다. 수축 온도 T<sub>s</sub>는 77°C이다. 이어서, 이렇게 수득된 가죽을 습윤시키고, 2.0 내지 2.2mm로 세이빙한다.
- [0236] 경우에 따라, 0.2%의 Preventol<sup>®</sup> WB를 최종 300%의 물에 첨가한다.
- [0237] 적용 실시예 C
- [0238] a) 탈회 및 연화:
- [0239] 제육되고 스플릿팅되지 않은 소 석회처리된 하이드(중량 범주 30kg의 스페인산 황소 하이드)를 25°C에서의 200%의 물, 0.1%의 탈지제(알칸올 1mol당 7mol의 에틸렌 옥사이드로 에톡실화된 C<sub>12-15</sub> 알칸올) 및 0.2%의 암모늄계 탈회제(염화암모늄 및 황산암모늄)를 갖는 드럼에 충전시키고, 20분 동안 드러밍한다. 이어서, 육을 배수시키고, 35°C에서의 50%의 물, 0.1%의 상기 언급한 탈지제 및 0.5%의 상기 언급한 암모늄계 탈회제의 신선한 육을 드럼에 충전시키고, 15분 동안 계속 드러밍한다. 추가의 0.5%의 암모늄계 탈회제, 및 70% 붕산과 30% 혼합 유기산(동일한 부의 아디프산, 글루타르산 및 석신산)의 0.8% 혼합물을 첨가하고, 90분 동안 드러밍을 수행한다. pH는 7.8이고, 하이드의 단면은 페놀프탈레인 지시제 용액에 대해 무색이다. 0.6%의 Feliderm<sup>®</sup> Bate PB1 p를 첨가하고, 30분 동안 계속 드러밍한 다음, 육을 배수시킨다. 300%의 물을 첨가하고, 35°C에서 15분 동안 드러밍을 수행한 다음, 육을 배수시킨다. T<sub>s</sub> = 55°C.
- [0240] b) 태닝:
- [0241] 20°C에서의 50%의 물의 신선한 육을 첨가한다. pH를 측정하고, 8로 조정한다. 실시예 3에 따르는 조성물 3

15%를 첨가하고, 60분 동안 드러밍을 수행한 다음, 욕을 30℃로 가열하고, 30 내지 35℃에서 밤새 계속 드러밍한다. 이어서, 욕을 배수시킨다. 20℃에서의 300%의 물을 첨가하고, 20분 동안 계속 드러밍한다.

- [0242] 경우에 따라, 0.2%의 Preventol<sup>®</sup> WB를 최종 300%의 물에 첨가한다.
- [0243] 이어서, 욕을 배수시키고, 가죽을 꺼내어, 홀싱 업 시킨다. 수축 온도  $T_s$ 는 74℃이다.
- [0244] 이어서, 이렇게 수득된 가죽을 습윤시키고, 스플릿팅시키고, 1.4 내지 1.6mm로 세이빙한다.
- [0245] 적용 실시예 D
- [0246] 적용 실시예 C에서 수득된 가죽을 다음과 같이 재태닝하고, 가지화하고, 염색한다:
- [0247] 가죽을 드럼에 충전시키고, 25℃에서의 200%의 물에 이어, 0.3%의 탈지제(알칸올 1mol당 7mol의 에틸렌 옥사이드로 에톡실화된 C<sub>12-15</sub> 알칸올)를 첨가하고, 드럼을 작동시키고, 20분 동안 드러밍을 수행한다. 1:10으로 희석된 0.5% 아세트산을 첨가하고, 20분 동안 계속 드러밍한다. pH는 4.5이고, 가죽의 단면은 브로모크레졸 그린 지시제로 시험하여 녹색으로 변한다. 욕을 배수시킨다. 25℃에서의 100%의 물에 이어, 1.6%의 가지제(옥시-설파이트화된 어유)를 첨가하고, 20분 동안 계속 드러밍한다. 포름알데히드와 반응된 설포메틸화된 디하이드록시 디페닐설포늄을 기본으로 하는 5%의 재태닝 신탄 및 5%의 페놀계 신탄(설포화 페놀과 포름알데히드 및 우레아의 반응 생성물)을 첨가하고, 2시간 동안 드러밍을 수행한다. 욕을 매시간마다 5분 동안 간헐적 드러밍으로 밤새 정치시킨 다음, 1:10으로 희석된 0.5% 포름산을 첨가하고, 20분 동안 드러밍을 수행한 다음, 욕을 배수시키고, 가죽을 200%의 물로 세척한다. 욕을 배수시킨다. 50℃에서의 100%의 물을 첨가한 다음, 5%의 가지제(3.5% 알킬설포석시네이트 및 1.5% 옥시-설파이트화된 어유)를 첨가하고, 1시간 동안 계속 드러밍한다. 0.5%의 포름산을 첨가한 후에, 20분 동안 드러밍을 수행한 다음, 욕을 배수시킨다. 가죽을 20℃에서의 200%의 물로 5분 동안 세정한다. 이어서, 욕을 배수시킨다. 20℃에서의 50%의 물 및 5%의 블랙 염료 C.I. 액시드 블랙 210을 첨가하고, 1시간 동안 계속 드러밍한 다음, 50℃에서의 200%의 물 및 1%의 포름산을 첨가하고, 10분 동안 계속 드러밍한 다음, 추가의 1%의 포름산을 첨가하고, 20분 동안 드러밍을 수행한 다음, 욕을 배수시킨다. 20℃에서의 200%의 물 및 1.5%의 양이온성 계면활성제 2-(8-헵타데세닐)-4,5-디하이드로-1,3-비스(2-하이드록시에틸)-1H-이미다졸륨 클로라이드를 첨가하고, 15분 동안 드러밍을 수행한 다음, 욕을 배수시키고, 가죽을 꺼낸다. 24시간 후, 이를 착수하고, 60℃에서 2분 동안 진공 건조시키고, 매달아 건조시키고, 스테이킹(staking)시킨다. 만족스러운 특성을 갖는 흑색 염색된 가죽이 수득된다.
- [0248] 5%의 블랙 염료 C.I. 액시드 블랙 210 대신 2% 갈색 염료 C.I. 액시드 브라운 237을 사용함으로써, 만족스러운 특성의 갈색 염색된 가죽이 수득된다.
- [0249] 유사하게는, 적용 실시예 C로부터의 가죽으로서, 적용 실시예 A 및 B 각각에 따라 수득된 가죽들을 또한 적용 실시예 D에 기술된 절차에 따라 재태닝하고, 가지화하고, 염색한다.
- [0250] 상기 적용 실시예에서, 특히 만족스러운 은면 견고성, 텍스처 일관성(예: 일부 통상적 특성, 예를 들어, 인장 강도, 인열 하중 및 스티치 내인열성으로부터의 결과로서), 유연성, 견뢰도 및 일반적 외관을 갖는 만족스러운 시판 등급의 가죽이 수득된다. 염색 실시예에서, 만족스러운 특성, 특히 색조, 염료 침투성 및 색 수율, 및 염색 견뢰도를 갖는 염색된 가죽이 추가로 수득된다.