(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0123550
(43) 공개일자 2014년10월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C14C 9/00 (2006.01) *C08F 283/12* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7024127
(22) 출원일자(국제) 2013년01월03일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2014년08월28일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2013/000009
(87) 국제공개번호 WO 2013/110428
국제공개일자 2013년08월01일
(30) 우선권주장
12000556.6 2012년01월28일
유럽특허청(EPO)(EP)

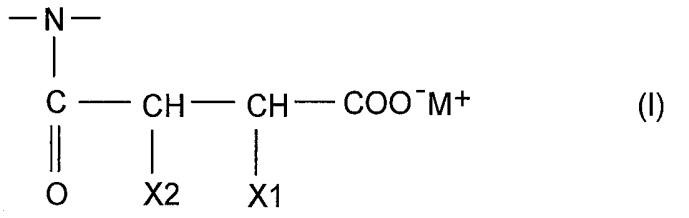
(71) 출원인
스탈 인터내셔날 비.브이.
네덜란드 5145 피이 왈위즈크 슬뤼스베그 10
(72) 발명자
가마리노 로베르타
이탈리아 아이-15033 카살레 몬페라토 스트라다 비글리오니노 엔 15
트리마르코 리치아
이탈리아 아이-21047 사론노 (브이에이) 비아 사보티노 39
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
윤동열

전체 청구항 수 : 총 34 항

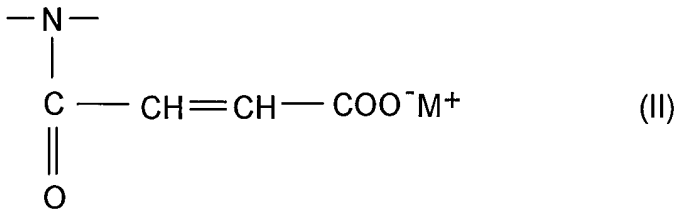
(54) 발명의 명칭 **가지**

(57) 요 약

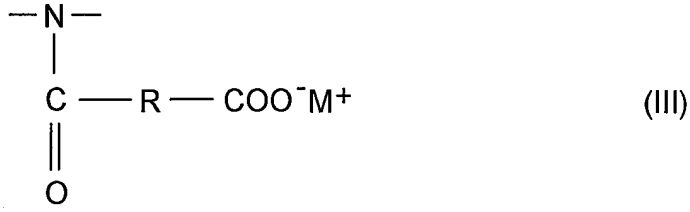
알킬렌 가교 또는 모노- 또는 올리고- [알킬렌-아미노 또는 알킬렌-(치환된 아실)아미노]-알킬렌 가교를 통하여 폴리실록산 골격의 규소 원자에 연결된 치환된 아실아미노기를 포함하는 폴리오르가노실록산인, 치환된 아실아미노폴리오르가노실록산(A)(여기서, 알킬렌은 2개 내지 4개의 탄소 원자를 포함하고, 상기 치환된 아실아미노기는 화학식 I의 적어도 일부분이며, 나머지 부분은 화학식 II 및 화학식 III의 치환된 아실아미노기로부터 선택되고, 상기 식에서 X1은 수소 또는 $-SO_3^-M^+$기를 나타내며, X2는 수소 또는 $-SO_3^-M^+$기를 나타내며, 단, X1 및 X2 중 하나는 $-SO_3^-M^+$이고, 다른 하나는 수소이며, R은 C_{2-6}-알킬렌 또는 사이클로헥실렌을 나타내고, M^+은 알칼리 금속 또는 암모늄 양이온을 나타냄), 및 이의 조성물의, 비이온성 및/또는 음이온성 계면활성제(B)의 존재 하에서, 무두질 이전, 동안 및/또는 이후에, 동물 하이드, 스킨 또는 펠트의 가지를 위한 가지제로서의 용도, 가지되고 무두질된 가죽 또는 펠트, 및 추가 가공을 위한 이의 용도, 및 특정한 치환된 아실아미노폴리오르가노실록산(A'), 이의 제조 및 조성물.



(I)



(II)



(III)

(72) 발명자

쿠아글리에리니 마우리지오

이탈리아 아이-56034 치안니 (피아이) 비아 캄파냐디 치안니 엔 191

라이네킹 클라우스

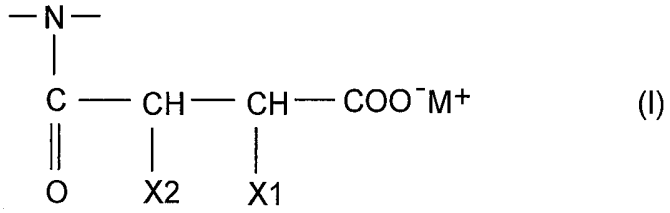
독일 71111 발덴부흐 람스베륵슈트라쎄 52

특허청구의 범위

청구항 1

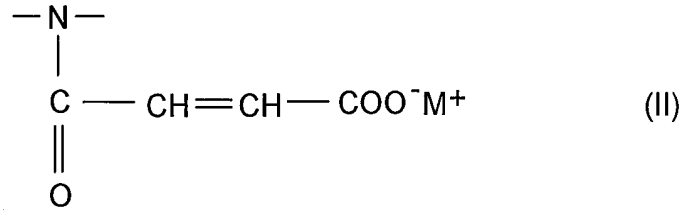
알킬렌 가교 또는 모노- 또는 올리고-[알킬렌-아미노 또는 알킬렌-(치환된 아실)아미노]-알킬렌 가교를 통하여 폴리실록산 골격의 규소 원자에 연결된 치환된 아실아미노기를 포함하는 폴리오르가노실록산인, 치환된 아실아미노폴리오르가노실록산(A)의 용도로서,

여기서 알킬렌은 2개 내지 4개의 탄소 원자를 포함하고, 상기 치환된 아실아미노기는 하기 화학식 I의 적어도 일부분이며,

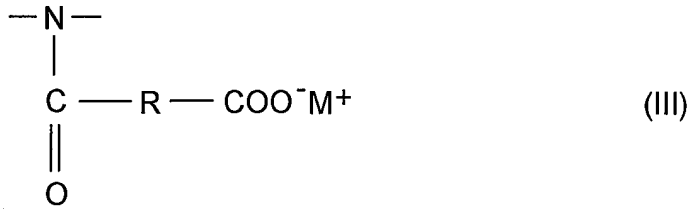


(I)

나머지 부분의 경우, 하기 화학식 II 및 화학식 III의 치환된 아실아미노기로부터 선택되는,



(II)



(III)

(여기서,

X1은 수소 또는 $-SO_3^-M^+$기를 나타내고,

X2는 수소 또는 $-SO_3^-M^+$기를 나타내며, 단, X1 및 X2 중 하나는 $-SO_3^-M^+$이고, 다른 하나는 수소이며,

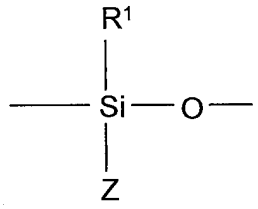
R은 C_{2-6}-알킬렌 또는 사이클로헥실렌을 나타내고,

M^+은 알칼리 금속 또는 암모늄 양이온을 나타냄)

무두질되고(tanned) 및 가지된(fat-liquored) 가죽 또는 펠트(pelt)의 제조에 있어서, 음이온성 또는 비이온성 계면활성제 또는 음이온성 및/또는 비이온성 계면활성제의 혼합물인, 계면활성제 또는 계면활성제 혼합물(B)의 존재 하에서, 무두질 이전, 동안 및/또는 이후에 동물 하이드(hide), 스킨(skin) 또는 펠트의 가지를 위한 가지제로서의 용도.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 치환된 아실아미노폴리오르가노실록산(A)은 반복하는 디메틸실록시 단위 및 하기 화학식 XIX의 단위를 포함하는 폴리오르가노실록산인, 용도:

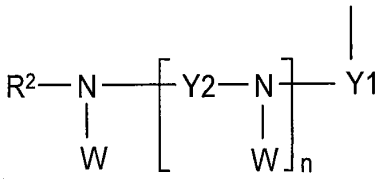


(XIX)

여기서,

R^1은 메틸 또는 메톡시를 나타내고,

Z는 하기 화학식 XX의 라디칼이며,



(XX)

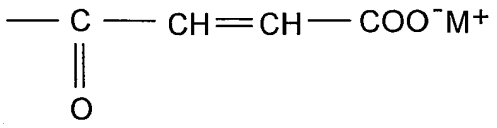
R^2는 수소 또는 C_{1-4}-알킬을 나타내고,

Y1은 1,2- 또는 1,3-프로필렌 또는 2-메틸-1,3-프로필렌을 나타내며,

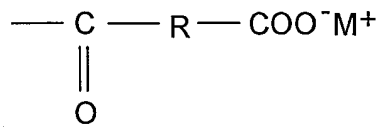
Y2는 에틸렌 또는 프로필렌을 나타내고,

n은 0, 1 또는 2를 나타내며,

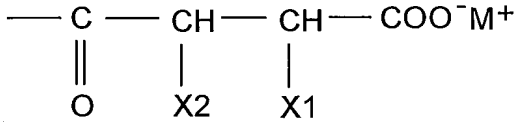
W는 독립적으로 수소 또는 하기 화학식 XII, 화학식 XIII 및 화학식 XXI의 기로부터 선택되는 기를 나타내며,



(XII)



(XIII)

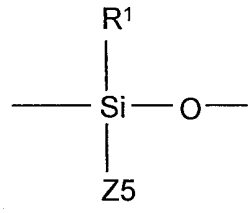


(XXI)

단, n+1개의 W 중 적어도 하나는 화학식 XXI의 기를 나타낸다.

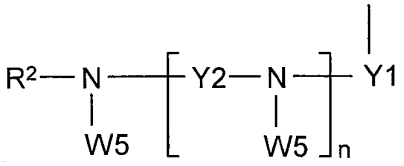
청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 치환된 아실아미노폴리실록산(A)은 하기 화학식 XXIV의 단위를 추가로 포함하는, 용도:



(XXIV)

여기서, Z5는 하기 화학식 XXV의 라디칼이고,

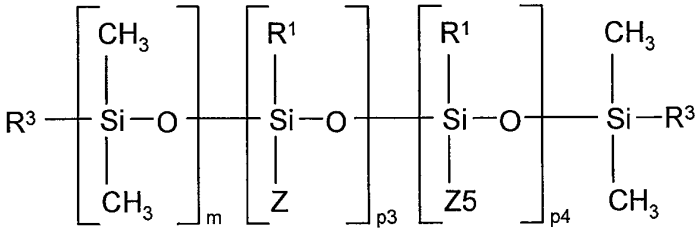


(XXV)

W5는 독립적으로 수소 또는 화학식 XII 또는 화학식 XIII의 기로부터 선택되는 기를 나타낸다.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 치환된 아실아미노폴리실록산(A)은 하기 일반적인 평균 통계 화학식 XXVI에 해당하는, 용도:



(XXVI)

여기서,

R^3은 메틸, 메톡시 또는 하이드록시를 나타내고,

m은 20 내지 400을 나타내며,

p3은 1 내지 15를 나타내고,

p4는 0 내지 4p3을 나타내며,

(p3 + p4)는 p이고,

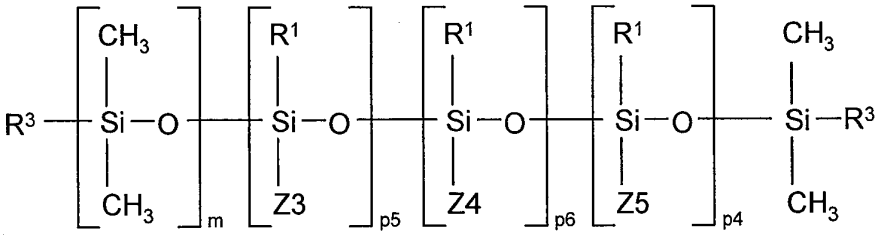
p는 1 내지 60을 나타내며,

Z5는 제3항에 명시된 바와 같은 의미를 가지고,

m/p 비는 4 내지 70의 범위에 있다.

청구항 5

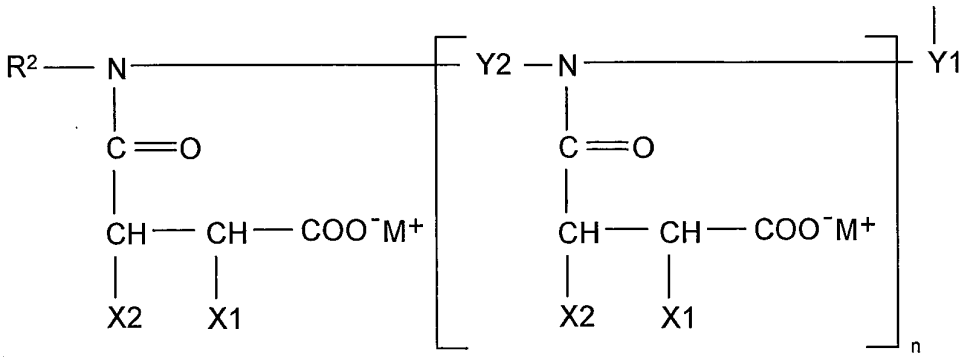
제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 치환된 아실아미노폴리실록산(A)은 하기 일반적인 평균 통계 화학식 XXVII를 가지는, 용도:



(XXVII)

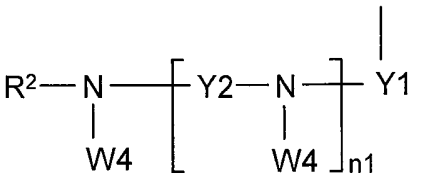
여기서,

Z3은 하기 화학식 XXII의 라디칼이고,



(XXII)

Z4는 하기 화학식 XXIII의 라디칼이며,



(XXIII)

여기서,

n1은 1 또는 2를 나타내고,

W4는 독립적으로 수소 또는 제2항에 정의된 화학식 XII, 또는 화학식 XIII 또는 화학식 XXI의 기로부터 선택되는 기를 나타내는데, n1+1개의 W4 중 적어도 하나는 화학식 XXI의 기를 나타내고, 적어도 하나는 수소 또는 화학식 XII 또는 화학식 XIII의 기를 나타내며,

p5는 0 내지 15를 나타내고,

p6은 0 내지 14를 나타내며,

p5+p6은 p3이고,

p4+p5+p6은 p이며,

X1, X2, 및 M^+는 제1항에 언급된 의미를 가지고, R^1, R^2, Y1 및 Y2는 제2항에 언급된 의미를 가지며, Z5는 제3항에 언급된 의미를 가지고, R^3, m, p3 및 p4는 제4항에 언급된 의미를 가진다.

청구항 6

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, (B)는

(B1) C_{9-24}-지방족 알코올 올리고 또는 폴리(C_{2-3}-알킬렌)글리콜에테르, C_{9-24}-지방족 카르복실산 올리고 또는 폴리(C_{2-3}-알킬렌)글리콜에스테르,

(B2) C_{9-24}-지방족 알코올 올리고 또는 폴리(C_{2-3}-알킬렌)글리콜에테르를 가지거나, C_{9-24}-지방족 카르복실산 올리고 또는 폴리(C_{2-3}-알킬렌)글리콜에스테르를 가지는, 말레산, 푸마르산 또는 석신산의 모노- 및/또는 디에스테르,

(B3) C_{9-24}-지방족 알코올 올리고 또는 폴리(C_{2-3}-알킬렌)글리콜에테르를 가지거나, C_{9-24}-지방족 카르복실산 올리고 또는 폴리(C_{2-3}-알킬렌)글리콜에스테르의, 말레산 또는 푸마르산의 설폰화 (아황산화) 모노- 및/또는 디에스테르,

(B4) C_{9-24}-지방족 알코올 올리고 또는 폴리(C_{2-3}-알킬렌)글리콜에테르 포스페이트 또는 C_{9-24}-지방족 카르복실산 올리고 또는 폴리(C_{2-3}-알킬렌)글리콜에스테르 포스페이트,

(B5) C_{9-24}-지방족 설포네이트, C_{4-18}-알킬벤젠 설포네이트,

(B6) C_{9-24}-지방산 사르코시드,

(B7) C_{9-24}-지방족 카르복실산의 글리세롤 또는 소르비탄 모노- 및/또는 디에스테르,

(B8) 말레산, 푸마르산 또는 석신산 모노-C_{9-24}-지방족 아미드,

(B9) 말레산 또는 푸마르산 모노-C_{9-24}-지방족 아미드의 설폰화 (아황산화) 유도체,

및 이들 중 2 이상의 혼합물:

로부터 선택되는 음이온성 또는 비이온성 계면활성제 또는 계면활성제 혼합물인, 용도.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 치환된 아실아미노폴리실록산(A)은 아황산화 반응물과 아실아미노폴리실록산(S_A)의 반응 생성물이고, 상기 치환된 아실아미노폴리실록산은 알킬렌 가교 또는 모노- 또는 올리고-[알킬렌-아미노 또는 알킬렌-(치환된 아실)아미노]-알킬렌 가교를 통하여 폴리실록산 골격의 규소 원자에 연결된 치환된 아실아미노기를 포함하는 폴리오르가노실록산이며, 상기 치환된 아실아미노기는 화학식 II의 기 또는 화학식 II 및 화학식 III의 기인, 용도.

청구항 8

제7항에 있어서, 아실아미노폴리실록산(S_A)은 알킬렌 가교 또는 모노- 또는 올리고-(알킬렌아미노)-알킬렌 가교를 통하여 폴리실록산 골격의 규소 원자에 결합되는 1차 및/또는 2차 아미노기를 포함하는 아미노폴리실록산(S)과, 화학식 II 및 선택적으로 화학식 III의 치환된 아미드기를 포함하는 아실아미노폴리오르가노실록산(S_A)을 제공하기 위한

(1) 부텐디오익산 무수물 또는 일염화물

및 선택적으로

(2) C_{4-8}-알칸디오익산 또는 사이클로헥실렌디카르복실산의 무수물 또는 일염화물

의 반응 생성물인, 용도.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 치환된 아실아미노폴리실록산(A)은 수성 조성물(F)의 형태로 이용되는, 용도.

청구항 10

제9항에 있어서, 수성 조성물(F)은 상기 치환된 아실아미노폴리실록산(A) 및 제1항 또는 제6항에 정의된 계면활성제 또는 계면활성제 혼합물(B)을 포함하는, 용도.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서, 수성 조성물(F)은

(C) 하나 이상의 제형 첨가제

및/또는

(D) 미생물의 손상 작용에 대한 보호를 위한 제제

를 추가로 포함하는, 용도.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 유기 가지제(G)가 또한 이용되는, 용도.

청구항 13

가지 및 무두질 단계를 포함하는, 가지되고 무두질된, 가죽 또는 펠트의 제조 방법으로서, 여기서 동물 하이드, 스킨 또는 펠트는 제1항 또는 제6항에 정의된 계면활성제 또는 계면활성제 혼합물(B)의 존재 하에서, 무두질 이전, 동안 및/또는 이후에 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 정의된 치환된 아실아미노폴리실록산(A)으로 가지되는, 제조 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 무두질은 헤테로사이클릭 무두질제를 이용하여 수행되는, 제조 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 헤테로사이클릭 무두질제를 이용한 무두질 이후에 보충적인 무두질이 수행되는, 제조 방법.

청구항 16

제13항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 치환된 아실아미노폴리실록산(A)은 제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 정의된 수성 조성물(F)의 형태로 이용되는, 제조 방법.

청구항 17

제13항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 정의된 수성 조성물(F)은 재무두질용으로 이용되는, 제조 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 제6항에 정의된 계면활성제(B3) 또는 제6항에 정의된 계면활성제(B3) 및 계면활성제(B2) 및/또는 (B6)의 혼합물을 포함하는, 제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 수성 조성물(F)은 재무두질용으로 이용되는, 제조 방법.

청구항 19

계면활성제 또는 계면활성제 혼합물(B)의 존재 하에서 제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 따른 치환된 아실아미노폴리실록산(A)을 이용하여 가지된, 무두질된 펠트 또는 가죽.

청구항 20

염색 및 도장에 의한 추가 가공을 위한 제19항에 따른 가지되고 무두질된, 가죽 또는 펠트의 용도.

청구항 21

제20항에 있어서, 치환된 아실아미노폴리실록산(A)을 이용한 가지 이전에, 가죽 또는 펠트가 재무두질된, 용도.

청구항 22

제21항에 있어서, (A)를 이용한 가지 이전에 염색이 수행되는, 용도.

청구항 23

모노- 또는 올리고-[알킬렌-아미노 또는 알킬렌-(치환된 아실)아미노]-알킬렌 가교를 통하여 폴리실록산 골격의 규소 원자에 연결된 치환된 아실아미노기를 포함하는 폴리오르가노실록산인 치환된 아실아미노폴리실록산(A')으로서, 여기서 알킬렌은 2개 내지 4개의 탄소 원자를 포함하고, 상기 치환된 아실아미노기는 제1항에 정의된 화학식 I의 적어도 일부분이고, 나머지 부분의 경우, 제1항에 정의된 화학식 II 및 화학식 III의 치환된 아실아미노기로부터 선택되는, 치환된 아실아미노폴리실록산(A').

청구항 24

제23항에 있어서, 상기 아실아미노폴리실록산은 반복하는 디메틸실록시 단위 및 제2항에 정의된 화학식 XIX의

단위(단, n은 1 또는 2를 나타냄)를 포함하는 폴리오르가노실록산인, 치환된 아실아미노폴리실록산(A').

청구항 25

제23항 또는 제24항에 있어서, 제3항에 정의된 화학식 XXIV의 단위(단, n은 1 또는 2를 나타냄)를 추가로 포함하는, 치환된 아실아미노폴리실록산(A').

청구항 26

제23항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서, 제4항에 정의된 일반적인 평균 통계 화학식 XXVI(단, Z 및 Z5에서 n은 1 또는 2를 나타냄)을 가지는, 치환된 아실아미노폴리실록산(A').

청구항 27

제23항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 제5항에 정의된 일반적인 평균 통계 화학식 XXVII(단, n은 1 또는 2를 나타냄)을 가지는, 치환된 아실아미노폴리실록산(A').

청구항 28

제23항 내지 제27항 중 어느 한 항에 따른 아실아미노폴리실록산(A')의 제조 방법으로서, 여기서 모노- 또는 올리고-[알킬렌-아미노 또는 알킬렌-(치환된 아실)아미노]-알킬렌 가교를 통하여 폴리실록산 골격의 규소 원자에 연결된 치환된 아실아미노기를 포함하는 폴리오르가노실록산인 아실아미노폴리실록산(S_A')(여기서, 상기 치환된 아실아미노기는 제1항에 정의된 화학식 II의 기 또는 화학식 II 및 화학식 III의 기임)은 아황산화 반응물과 반응하는, 제조 방법.

청구항 29

제25항에 있어서, 모노- 또는 올리고-(알킬렌아미노)-알킬렌 가교를 통하여 폴리실록산 골격의 규소 원자에 결합되는 1차 및/또는 2차 아미노기를 포함하는 아미노폴리실록산(S')이, 제1항에 정의된 화학식 II 및 선택적으로 화학식 III의 치환된 아미드기를 포함하는 아실아미노폴리오르가노실록산(S_A')을 제공하기 위해

(1) 부텐디오익산 무수물 또는 일염화물

및 선택적으로

(2) C_{4-8}-알칸디오익산 또는 사이클로헥실렌디카르복실산의 무수물 또는 일염화물

과 반응하고,

(S_A')는 아황산화 반응물과 반응하는,

아실아미노폴리실록산(A')의 제조 방법.

청구항 30

제28항 또는 제29항에 따른 방법에 의해 수득될 수 있는 치환된 아실아미노폴리실록산(A').

청구항 31

제28항 또는 제29항에 있어서, 음이온성 또는 비이온성 계면활성제 또는 음이온성 및/또는 비이온성 계면활성제의 혼합물(B)의 존재 하에서 수행되는, 제조 방법.

청구항 32

제23항에 따른 폴리실록산(A')을 포함하는 수성 조성물(F').

청구항 33

제32항에 있어서, 제23항에 따른 폴리실록산(A') 및 제1항 또는 제6항에 정의된 계면활성제 또는 계면활성제 혼합물(B)을 포함하는, 수성 조성물(F').

청구항 34

제32항 또는 제33항에 있어서,

(C) 하나 이상의 제형 첨가제

및/또는

(D) 미생물의 손상 작용에 대한 보호를 위한 제제

를 추가로 포함하는, 수성 조성물(F').

명 세 서

배 경 기 술

[0001] 가죽의 제조에 있어서, 무두질(tannage)까지 하이드(hide) 또는 스킨(skin)의 처리를 위한 다양한 처리 단계는 지방 함량의 손실 및 기재의 원래 부드러운 감촉의 손실을 가져온다. 임의의 원하는 지방 함량, 탄력(suppleness), 연화성(softness) 및 감촉의 생성물을 얻기 위하여, 적당한 지방 또는 오일이 통상적으로 유화 형태로 기재로 도입될 수 있으며, 따라서 가지(fat-liquoring)는 이제 서로에 대해 가죽 텍스처의 섬유 및 피브릴의 윤활성을 제공하고 따라서 기재의 일부 연화성 및 취급 특성을 달성하기 위한 통상적인 필수 처리이다. 천연 지방 및 오일, 예를 들어 우지, 식물성 오일 또는 해수유 및 이들의 변형된 생성물, 또는 심지어 천연 지방 또는 오일의 대체물이 사용되어 왔다. 예를 들어 환경적인 이유, 종 보호 이유 및 가용성 이유로 인하여, 많은 천연 지방 및 오일, 및 이들의 유도체는 적어도 부분적으로 합성 가지제(fat-liquoring agent)로 대체되어 왔다. 따라서 그 자체가 "지방" 또는 "오일"이 아닌 합성 가지제, 심지어 중합성 물질은 또한 보다 최근에 가지제로서의 이들의 용도가 발견되었다. 따라서, 예를 들어 US 특허 제5279613호 및 제5575939호 및 WO 제2009/080489호 A1에는 가지를 위한 용도에 있어서 특정 올레핀과 디카르복실산 무수물의 공중합체가 기술되어 있다.

[0002] 가죽의 다른 처리는 방수 가공이며, 이는 일부 경우에서 비육 또는 가지 처리와 결합될 수 있다. US 특허 제5702490호 및 제6110230호 및 DE 제19629986호는 중합체 구조에 빗형으로 결합된 카르복실기를 포함하는 특정 폴리실록산으로, 특히 금속 염 후처리로 가죽 또는 펠트(pelt)의 방수(소수성화) 처리하는 것을 개시하며; 금속 염은 미네랄 무두질에 대하여 통상적으로 사용되는 바와 같은 종류의 화합물이다. US 특허 제6379751호에, 중합체 구조에 카르복실기 및 카르본아미도기를 포함하는 특정 폴리실록산이 기술되어 있으며, 상기 폴리실록산은 가죽 및 펠트에 대한 방수 가공제로서 하나 이상의 추가 성분(음이온성 공중합체, 폴리아스파르트산 또는 유도체, 파라핀, 이소시아네이트 부가체)와 조합하여 이용된다. DE 제4214150호는 중합체 구조에 말단 설포석신산 모노에스테르기를 포함하는 특정 폴리실록산을 개시하며, 상기 폴리실록산은 가죽 및 펠트에 대한 방수 가공제로서 임의의 금속 염 후처리없이 이용된다. US 제2005/0043479호 A1은 특정 카르복실 포함 폴리실록산 및 RT에서 적어도 하나의 비프로톤성 물질 액체 또는 유기 용매를 포함하는 조성물을 개시하며, 최대 2%의 물을 포함하는 상기 조성물은 섬유상 구조(가죽, 모피 또는 직물)를 가지는 건조한 기재 상에 코팅 또는 분사 및 드러밍함으로써 적용되어 소수화 또는 유지가 재첨가된 기재를 제공한다. 이러한 방법으로 처리된, 즉 소수화한 폴리실록산을 가지는 기재는 수성 매질로부터의 추가 처리, 예를 들어 염색에 덜 적당하다. 소수화제는 추가로 기재의 표면 상 및 표면 근처에 축적하는 경향이 있어서, 표면 상 및 표면 근처에서 소수화제의 농도가 기재 텍스처의 내부 영역에서보다 더 높아지는 경향이 있다. 따라서 임의의 후속적인 셰이빙(shaving)은 표면의 필수적인 부분을 제거할 것이고, 실질적으로 처리물의 방수 특징을 손상시킬 것이다.

발명의 내용

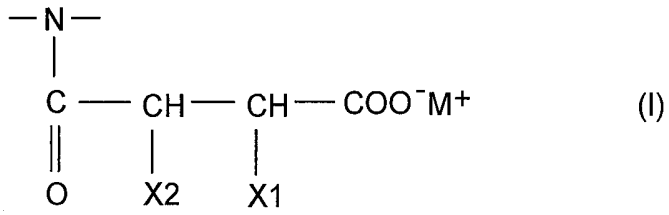
과제의 해결 수단

[0003] 이제 놀랍게도 무두질되고 가지된 가죽 및 펠트의 제조에 있어서, 하기 정의된 계면활성제(B)의 존재 하에서, 특히 심지어 미네랄 무두질에서 달리 사용되는 바와 같은 금속 염을 이용한 임의의 전처리 또는 후처리없이 현저한 품질의 무두질(특히, 완전 가지(full fat-liquoring) 또는 전체 가지(through-gatliquoring)) 이전, 동안 및/또는 이후에 동물 하이드, 스킨 또는 펠트의 가지는 수성 분산물 중 하기 정의된 폴리오르가노실록산(A)[치환된 아실아미노폴리오르가노실록산(A)]을 사용하여 달성될 수 있다. 이러한 방법으로, 최적 특성, 특히 탄력, 연화성, 침투, 인장 특성, 풍부함(fullness), 강연도(firmness), 결정 구조, 친수성 및 수증기 투과성을 가지는

(한편, 지방 스퓨(spew) 또는 얼룩의 형성 및 포깅(fogging)이 최소로 유지될 수 있음) 가죽 및 펠트가 생성될 수 있으며, 처리된 기재는 여전시 가지 효과의 실질적인 손실없이 셰이빙될 수 있다.

[0004] 따라서, 본 발명은 동물 하이드, 스킨 또는 펠트의 가지를 위한 정의된 비이온성 또는 음이온성 계면활성제(B)의 존재 하에서, 무두질 이전, 동안 및/또는 이후에 정의된 폴리오르가노실록산(A)의 용도((A)는 또한 (B)를 포함할 수 있는 조성물(F)의 형태일 수 있음), 가지 처리된 가죽 또는 펠트, 및 추가 가공을 위한 상기 가죽 또는 펠트의 용도에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 특정한 정의된 폴리오르가노실록산(A'), 이의 조성물(F'), 및 이의 제조에 관한 것이다.

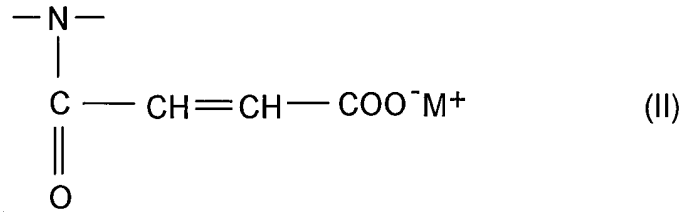
[0005] 따라서 본 발명은 첫째로 알킬렌 가교 또는 모노- 또는 올리고-[알킬렌-아미노 또는 알킬렌-(치환된 아실)아미노]-알킬렌 가교를 통하여 폴리실록산 골격의 규소 원자에 연결된 치환된 아실아미노기를 포함하는 폴리오르가노실록산인, 치환된 아실아미노폴리오르가노실록산(A)의 용도로서, 여기서 알킬렌은 2개 내지 4개의 탄소 원자를 포함하고, 상기 치환된 아실아미노기는 하기 화학식 I의 적어도 일부분이며,



(I)

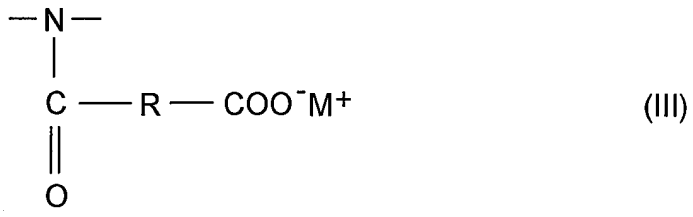
[0006]

[0007] 나머지 부분의 경우, 하기 화학식 II 및 화학식 III의 치환된 아실아미노기로부터 선택되는,



(II)

[0008]



(III)

[0009]

[0010] (여기서,

[0011] X1은 수소 또는 $-SO_3^-M^+$기를 나타내고,

[0012] X2는 수소 또는 $-SO_3^-M^+$기를 나타내며,

[0013] 단, X1 및 X2 중 하나는 $-SO_3^-M^+$이고, 다른 하나는 수소이며,

[0014] R은 C_{2-6}-알킬렌 또는 사이클로헥실렌을 나타내고,

[0015] M^+은 알칼리 금속 양이온 또는 암모늄 양이온을 나타냄)

[0016] 무두질되고 가지된 가죽 또는 펠트의 제조에 있어서, 음이온성 또는 비이온성 계면활성제 또는 음이온성 및/또는 비이온성 계면활성제의 혼합물인, 계면활성제 또는 계면활성제 혼합물(B)의 존재 하에서, 무두질 이전, 동안 및/또는 이후에 동물 하이드, 스킨 또는 펠트의 가지를 위한 가지제로서의 용도를 제공한다.

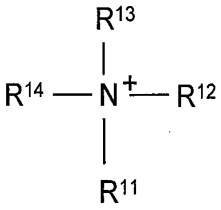
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 폴리실록산(A) 및 또한 하기 언급된 폴리실록산(S_A) 및 (S)에서, 용어 "올리고"는 바람직하게 2개, 3개 또는 4

개, 더 바람직하게는 2개를 의미한다.

[0018] 어구 "나머지 부분의 경우"는 만약 화학식 I의 치환된 아실아미노기 이외의 임의의 치환된 아실아미노기가 존재한다면, 상기 아실아미노기는 화학식 II 및 화학식 III의 기로부터 선택된다.

[0019] 양이온 M^+는 음이온성 화합물에서 염 형성에 통상적으로 이용되는 임의의 알칼리 금속 양이온 또는 암모늄 양이온일 수 있다. M^+가 암모늄 양이온을 나타내는 경우, 이는 바람직하게 3차 또는 4차 암모늄 양이온이고, 바람직하게는 화학식 IV를 가지며,



(IV)

[0020]

[0021] 여기서,

[0022] R^{11}은 수소 또는 C_{1-2}-알킬이고,

[0023] R^{12}, R^{13} 및 R^{14} 각각은 독립적으로 C_{1-2}-알킬 또는 C_{2-3}-하이드록시알킬이거나

[0024] R^{12} 및 R^{13}은 인근의 질소와 함께 5원 또는 6원의 포화된 N-함유 헤테로사이클을 형성한다.

[0025] R^{11}, R^{12}, R^{13} 및 R^{14}에서, C_{1-2}-알킬은 바람직하게 메틸이다.

[0026] R^{12}, R^{13} 및 R^{14}에서, C_{2-3}-하이드록시알킬로서 2-하이드록시프로필-1, 바람직하게는 β-하이드록시에틸이 언급될 수 있다.

[0027] 알칼리 금속 양이온으로서, 특히 리튬, 나트륨 또는 칼륨이 언급될 수 있으며, 이 중에서 나트륨이 바람직하다. 암모늄 양이온으로서, 예를 들어 테트라(C_{1-2}-알킬)-암모늄, 트리(C_{1-2}-알킬)-모노(C_{2-3}-알칸올)-암모늄, 디(C_{2-3}-알칸올)-디(C_{1-2}-알킬)-암모늄 및 모노(C_{1-2}-알킬)-트리(C_{2-3}-알칸올)-암모늄이 언급될 수 있다. 헤테로사이클릭 양이온으로서, N-메틸-피롤리디늄, N-메틸-피페리디늄, N-에틸-피페리디늄, N-(2-하이드록시에틸)피페리디늄, N-메틸-모르폴리늄, N-에틸-모르폴리늄 및 N-(2-하이드록시에틸)모르폴리늄이 언급될 수 있다.

[0028] 분자가 임의의 비아실화 아미노기를 포함하는 경우, 카르복실레이트 또는 설포네이트 음이온은 또한 pH에 따라서 상기 비아실화 아미노기와 함께 분자내 염을 형성할 수 있다.

[0029] 바람직하게 M^+는 알칼리 금속 양이온이고, 가장 바람직하게는 나트륨이다.

[0030] R의 의미에 있어서, C_{2-6}-알킬렌은 선형일 수 있거나, C_{2-6}-알킬렌이 3 내지 6개의 탄소 원자를 포함한다면 또한 분지형일 수도 있다. 사이클로헥실렌은 바람직하게 오르토이다. 바람직하게 R은 1,2-프로필렌이거나, 가장 바람직하게는 에틸렌이다.

[0031] 폴리오르가노실록산(A)은 알킬렌 가교 또는 모노- 또는 올리고-[알킬렌-아미노 또는 알킬렌-(치환된-아실)아미노]-알킬렌 가교를 통하여 폴리실록산 골격의 규소 원자에 연결된 치환된 아실아미노기를 포함하는 해당하는 폴리오르가노실록산(S_A)으로 설포기를 도입함으로써 그 자체가 통상적인 아황산화 방법에 의해 제조될 수 있으며, 상기 폴리오르가노실록산은 치환된 아실아미노기로서, 부텐디오익산 모노아미드의 올레핀 이중 결합과 아황산화 반응물의 반응에 의해, 부텐디오익산, 선택적으로 C_{4-8}-알칸디오익산 및/또는 사이클로헥산디카르복실산의 모노아미드기를 포함한다.

[0032] 본원에서 및 하기 본문에서 "아황산화(sulphiting 또는 sulphitation)"는 해당하는 포화된 에틸렌기에 결합된 설포네이트기를 제공하는 에틸렌 이중 결합과 아황산화 반응물의 반응, 특히 염기성 조건 하에서 설포석시네이트 모노아미드기를 형성하는 부텐디오익산 모노아미드 라디칼의 이중 결합과 아황산화 반응물의 반응을 의미한

다. "아황산화 반응물"은, 에틸렌 이중 결합에 적당한 유도 염 형태로 아황산의 첨가에 적당한 임의의 화합물, 특히 알칼리 금속 아황산염, 중아황산염 또는 메타중아황산염, 또는 심지어 알칼리 금속 수산화물, 이산화황의 존재 하에서 이산화황을 의미하며, 이 중에서 중아황산염, 특히 메타중아황산염, 특히 중아황산나트륨 또는 메타중아황산나트륨이 바람직하다.

[0033] 상기 정의된 바와 같이, 치환된 아실아미노폴리오르가노실록산(A)은 특히 알킬렌 가교 또는 모노- 또는 올리고-[알킬렌-아미노 또는 알킬렌-(치환된-아실)아미노]-알킬렌 가교를 통하여 폴리실록산 골격의 규소 원자에 연결된 치환된 아실아미노기를 포함하는 폴리오르가노실록산이고, 상기 치환된 아실아미노기는 화학식 II의 기 또는 화학식 II 및 화학식 III의 기이며, 알킬렌은 C_{2-4}-알킬렌인, 해당하는 아실아미노폴리오르가노실록산(S_A)은 아황산화 반응물, 특히 알칼리 금속 중아황산염 또는 메타중아황산염과 반응한다.

[0034] 이러한 방법으로 수득될 수 있는 화학식 I의 기에서, X2는 바람직하게 수소이고, X1은 바람직하게 설포네이트기 $-SO_3^-M^+$이다.

[0035] 아실아미노폴리오르가노실록산(S_A)은 공지되어 있거나 또는 그 자체가 공지된 방법, 또는 공지된 방법에 유사한 방법에 의해 제조될 수 있거나, 특히 알킬렌 가교 또는 모노- 또는 올리고-(알킬렌아미노)-알킬렌 가교(여기서, 알킬렌은 C_{2-4}-알킬렌임)를 통하여 폴리실록산 골격의 규소 원자에 결합된 1차 및/또는 2차 아미노기를 포함하는 해당하는 아미노폴리오르가노실록산(S)이, 화학식 II 및 선택적으로 화학식 III의 치환된 아미드기를 포함하는 아실아미노폴리오르가노실록산(S_A)을 제공하기 위해

[0036] (1) 부텐디오익산 무수물 또는 일염화물

[0037] 및 선택적으로

[0038] (2) C_{4-8}-알칸디오익산 또는 사이클로헥실렌디카르복실산의 무수물 또는 일염화물

[0039] 과 반응하는 공정에 의해 제조될 수 있다.

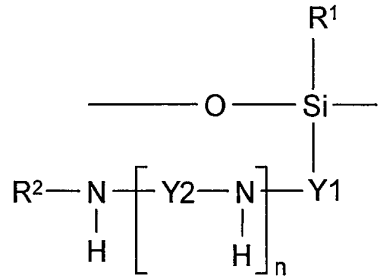
[0040] 아황산화도가 높은, 예를 들어 70% 이상이 카르복실레이트기인 생성물(A)에 있어서, 단지 (1)만을 사용하는 것이 바람직하다. 아황산화도가 더 낮은, 예를 들어 70% 미만, 특히 50% 미만이 카르복실레이트기인 제조에 있어서, (1)의 일부는 원한다면 이에 따라서 (2)로 대체될 수 있다.

[0041] 부텐디오익산 무수물 또는 일염화물은 특히 말레산 무수물 또는 일염화물 및/또는 푸마르산 일염화물이다.

[0042] 출발 아미노폴리오르가노실록산(S)은 해당하는 Si-결합 아미노알킬기 또는 아미노-모노- 또는 -올리고-(알킬렌아미노)-알킬기를 포함하는 적당한 임의의 원하는 아미노-치환된 폴리오르가노실록산이다. 일반적으로 폴리양이온성 또는 각각 폴리염기성 특징을 가지는 임의의 원하는 해당하는 아미노폴리오르가노실록산이 적당하며, 본질적으로 상기 아미노폴리오르가노실록산은 반복하는 디메틸실록시 단위 및 한정된 아미노실록시 단위, 즉 Si-결합된 아미노알킬기 또는 아미노-모노- 또는 -올리고-(알킬렌아미노)-알킬기를 포함하는 실록시 단위로 이루어진다. 상기 아미노폴리오르가노실록산은 선형 구성을 가질 수 있거나, 또한 분지형 및/또는 가교형 구성(예를 들어, 모노- 또는 폴리-분지형 또는 -가교형)을 가질 수 있다. 말단기는 반응성 치환기, 특히 예를 들어 하이드록시 또는 알콕시를 포함할 수 있거나, 또한 선택적으로 예를 들어 트리메틸실록시로 봉쇄될 수 있다.

[0043] 바람직하게, 상기 아미노폴리오르가노실록산은 실질적으로 빗형 구성을 가지며, 여기서 실록시 단위는 사슬을 따라서 무작위로 분포된 아미노-모노- 또는 -올리고-(알킬렌아미노)-알킬기 또는 현수성(pendant) Si-결합 아미노알킬기와 함께 선형 사슬을 형성한다.

[0044] 아미노폴리오르가노실록산(S)은 바람직하게 하기 화학식 V의 단위로 이루어지며,



(V)

[0045]

[0046] 여기서,

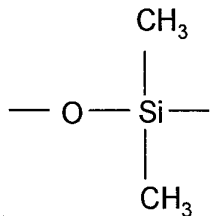
[0047] R^1은 메틸 또는 메톡시를 나타내고,

[0048] R^2는 수소 또는 C_{1-4}-알킬을 나타내며,

[0049] Y1은 1,2- 또는 1,3-프로필렌 또는 2-메틸-1,3-프로필렌을 나타내고,

[0050] Y2는 에틸렌 또는 프로필렌을 나타내며,

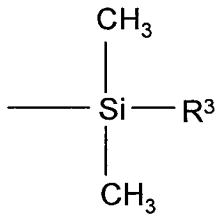
[0051] n은 0, 1 또는 2, 및 하기 화학식 VI을 나타낸다.



(VI)

[0052]

[0053] 말단기는 바람직하게 하기 화학식 VII을 가지며,



(VII)

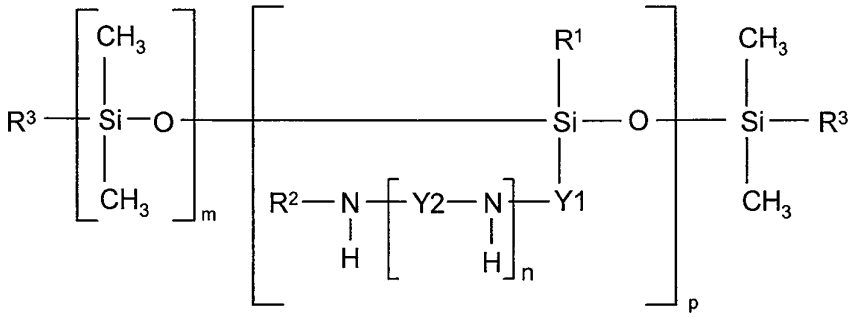
[0054]

[0055] 여기서

[0056] R^3은 메틸, 메톡시 또는 하이드록시를 나타낸다.

[0057] 편의상, 디메틸실록시 단위는 수치상으로 아미노기를 포함하는 실록시 단위에 비하여 과량이다. 바람직하게 아미노를 포함하는 모든 실록시 단위에 있어서 적어도 4개, 더 바람직하게는 4 내지 70개의 디메틸실록시가 존재한다.

[0058] 아미노폴리오르가노실록산(S)은 바람직하게 하기 평균 통계 화학식 VIII의 아미노폴리오르가노실록산이며,



(VIII)

[0059]

[0060] 여기서,

[0061] m은 4 내지 400이고,

[0062] p는 1 내지 60이며,

[0063] m/p 비는 4 내지 70의 범위에 있고,

[0064] R^1, R^2, R^3, Y1, Y2 및 n은 상기 나타낸 의미를 가진다.

[0065] 바람직하게 (S)에서

[0066] R^1은 메틸을 나타내고,

[0067] R^2는 수소를 나타내며,

[0068] R^3은 메틸 또는 메톡시를 나타내고,

[0069] Y1은 1,3-프로필렌을 나타내며,

[0070] Y2는 에틸렌을 나타내고,

[0071] M^+은 알칼리 금속 양이온을 나타내며,

[0072] n은 1을 나타내고,

[0073] m은 8 내지 200을 나타내며,

[0074] m/p는 8 내지 20의 범위에 있다.

[0075] 아미노폴리오르가노실록산(S)은 그 자체가 통상적인 전형적인 파라미터에 의해, 예를 들어 평균 분자량 및 아민 질소의 함량에 의해, 또한 아미노폴리오르가노실록산의 점도에 의해 특징지어질 수 있다. 아미노폴리오르가노실록산(S)의 평균 분자량 및 아민 질소의 함량은 광범위하게 변할 수 있고, 아민 값이 낮은 아미노폴리오르가노실록산(S), 특히 아민 값이 (S) 1g 당 1 내지 3.5밀리당량 아미노기, 더 바람직하게는 (S) 1g 당 1.2 내지 2.5밀리당량 아미노기의 범위인 상기 언급된 바와 같은 것들이 바람직하며, 1당량 아미노기는 아실화가능한 아미노기의 1당량이다.

[0076] 아미노폴리오르가노실록산(S)은 유리하게 20 내지 30,000, 주로 50 내지 10,000, 바람직하게는 80 내지 1000cP(Brookfield rotational viscometer RV, spindle No. 5, 20℃) 범위의 점도를 가진다. (S)의 평균 분자량 $\overline{M}_W$은 예를 들어 500 내지 300,000의 범위, 유리하게는 600 내지 150,000, 바람직하게는 700 내지 100,000, 더 바람직하게는 800 내지 40,000의 범위에 있다. 분자량은 통상적인 방법에 의해, 예를 들어 폴리디메틸실록산 표준 물질에 대한 겔 투과 크로마토그래피에 의해 결정될 수 있다.

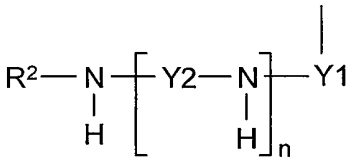
[0077] 분자에 존재하는 아미노기 함유 실록시 단위[즉, 아미노알킬실록시 단위 및/또는 아미노-모노- 또는 -올리고-(알킬렌아미노)-알킬실록시 단위]의 수에 대한 디메틸실록시 단위의 수의 비 m/p는 바람직하게 6/1 내지 40/1, 더 바람직하게는 8/1 내지 20/1의 범위에 있다.

[0078] 아미노폴리오르가노실록산(S)은 그 자체가 공지되어 있거나 또는 공지된 방법에 유사한 방법으로, 예를 들어 반

응성 Si-결합 수소 원자를 포함하는 폴리실록산의 아미노알킬화에 의해, 또는 주로 아미노 포함 실란과 해당하는 비이오노겐 실란 또는 폴리실록산 또는 사이클릭 실록산의 공중합에 의해 제조될 수 있다.

[0079] 아미노알킬화는, 예를 들어 알릴아민과 함께, 통상적인 아미노알킬화제 또는 각각의 하이드로실릴화제를 사용하여 그 자체가 공지된 조건 하에서 일어날 수 있다.

[0080] 공중합에 있어서, 아미노 포함 실란은 바람직하게 α,ω-디하이드록시폴리디메틸실록산, 유리하게는 평균 분자량 $\overline{M}_W$이 300 내지 10,000, 바람직하게는 400 내지 7000 범위인 α,ω-디하이드록시폴리디메틸실록산과, 및/또는 사이클릭 실록산, 예를 들어 헥사메틸사이클로트리실록산, 옥타메틸사이클로테트라실록산, 데카메틸사이클로펜타실록산, 도데카메틸사이클로헥사실록산 및 이들의 2 이상의 공업용 혼합물과 공중합된다. 적당한 아미노 포함 실란은 주로 Si 상의 아미노알킬-치환 또는 아미노-모노- 또는 -올리고-(알킬렌아미노)-알킬-치환된 트리메톡시실란 또는 디메톡시- 또는 -에톡시메틸실란을 포함하며, 여기서 Si-결합된 아미노알킬기 또는 아미노-모노- 또는 -올리고-(알킬렌아미노)-알킬기는 유리하게 하기 화학식 IX에 일치하며,



(IX)

[0081]

[0082] 바람직하게는 하기 화학식 X에 일치한다.

[0083] $H_2N - (Y2 - NH)_n - Y1 -$ (X)

[0084] 더 바람직하게 이러한 기는 3[N-(β-아미노에틸)-아미노]-프로필이다.

[0085] 공중합은 그 자체가 공지된 방식으로, 주로 중간 또는 상승된 온도에서, 선택적으로 감압 하에서, 특히 15~180℃ 범위의 온도에서, 선택적으로 촉매의 존재 하에서, 그리고 원한다면 말단-봉쇄기의 사용하여, 예를 들어 헥사메틸디실록산과 반응물의 반응에 의해 수행될 수 있다. 촉매로서, 산(특히, 포름산, 아세트산, 황산, 산성 이온 교환기 또는 트리플루오로메탄설폰산) 또는 알칼리 금속 또는 암모늄 화합물, 예를 들어 알칼리 금속 또는 암모늄 실라놀레이트(예를 들어, 칼륨 실라놀레이트 또는 테트라메틸암모늄 실라놀레이트) 또는 알칼리 금속 수산화물 또는 암모늄 수산화물(이들 수산화물은 각각의 실란과 동일계 내에서 해당하는 실라놀레이트를 형성함), 또는 다른 알칼리 금속 수산화물, 탄산염 또는 중탄산염(예를 들어, 수산화칼륨, 수산화나트륨 또는 중탄산나트륨) 또는 추가의 벤질트리메틸암모늄 수산화물 또는 테트라부틸암모늄 수산화물을 이용할 수 있다. 원한다면, 중합은 평형 상태 동안, 예를 들어 30분 내지 8시간, 바람직하게는 1 내지 6시간 동안 수행될 수 있다. 원한다면, 불활성 용매, 예를 들어 메틸-에틸-케톤 또는 테트라하이드로푸란의 존재 하에서 수행될 수 있으며, 그 다음 불활성 용매는 예를 들어 증류에 의해, 중합화 조건 하에서 또는 후속적으로, 또는 희석제, 예를 들어 광유, 바람직하게는 끓는점이 300℃ 미만 200℃ 초과의 범위인 광유의 존재 하에서 제거될 수 있으며, 그 다음 희석제는 예를 들어 증류에 의해 감압 하에서 제거될 수 있다.

[0086] [상기 화학식 VIII, 또한 하기 화학식 XVII, 화학식 XVIII, 화학식 XXVI 및 화학식 XXVII은 중합체 분자 중 자체의 분포 또는 위치의 설명을 제공하는 것은 아니지만, 단지 단량체 단위 발생 및 그 수의 설명을 제공한다.]

[0087] 선택된 제조 조건에 따라서, 분자 내, 예를 들어 화학식 VIII의 분자 내 아미노기-포함 단위는 무작위적으로 분포될 수 있거나 말단에 있을 수 있거나 블록 중합체에서와 같이 그룹화될 수 있거나 또한 선형 사슬의 말단을 향하여 축적될 수 있다.

[0088] 원한다면, 치환된 아실아미노폴리오르가노실록산(A)은 폴리디메틸실록산, 예를 들어 평균 분자량 $\overline{M}_W$이 200 내지 2000, 바람직하게는 300 내지 1500 범위인 폴리디메틸실록산과의 혼합물 중에 사용될 수 있으며, 상기 아실아미노폴리오르가노실록산은 합성 완료 이후에 첨가될 수 있거나, (S)의 제조 시 중합화 조건 및 반응물 비는 일부 비치환된 폴리디메틸실록산이 존재, 예를 들어 (S)의 최대 50중량%까지, 특히 (S)의 5 내지 50중량%로 존재하는 방법으로 선택될 수 있다. (A)가 비치환 폴리디메틸실록산과 혼합되는 경우, 폴리디메틸실록산은 바람직하게 (A)의 8 내지 40중량%의 비로 존재한다.

[0089] 변형된 폴리실록산(S_A) 및 변형된 폴리실록산(A)의 제조에 있어서, 폴리실록산 골격의 우세한 선형 구성을 가지

는 아미노폴리오르가노실록산(S)이 선호되며, 여기서 화학식 V(분자 당 하나 초과의 단위가 존재함)의 단위는 빗형 방식으로 분자 전체에 무작위적으로 분포된다.

[0090] 아미노폴리오르가노실록산(S)은 화학식 II 및 선택적으로 III의 치환된 아미드기를 포함하는 해당하는 아실아미노폴리오르가노실록산(S_A)을 제공하기 위해 언급된 아실화제(1) 및 선택적으로 (2)로 아실화될 수 있다.

[0091] 아실화는 그 자체가 통상적인 조건 하에서, 예를 들어 반응 성분의 단순 혼합에 의해, 선택적으로는 유기 용매 또는 희석제, 예를 들어 메틸-에틸-케톤 또는 테트라하이드로푸란, 또는 끓는점이 300℃ 미만이고 200℃ 초과의 범위인 광유의 존재 하에서, 온화한 온도 조건 하에서, 예를 들어 10 내지 90℃, 바람직하게는 20 내지 80℃ 범위의 온도에서 일어날 수 있다. 분자에 여전히 존재하는 임의의 염기성 아미노기의 해당하는 프로톤화 형태가 동시에 형성될 수 있다.

[0092] 아실화제(1) 및 (2)와의 반응은 임의의 원하는 순서 또는 심지어 동시에 수행될 수 있다. 아실화제(2)가 사용된다면, 아실화제(2)가 바람직하게 먼저 반응되고 아실화제(1)은 바람직하게 아실화제(2) 다음에 반응된다.

[0093] (S)에 존재하는 아미노기에 대한 아실화제(1) 및 (2)의 분자 비는 바람직하게 이용가능한 아미노기의 적어도 70%, 바람직하게는 80 내지 98%, 더 바람직하게는 88 내지 97%의 아실화에 충분하다.

[0094] 아실화도는 존재하는 카르복실레이트기의 적정에 의해 결정되며 (S_A) 1g 당 카르복실레이트 음이온 밀리당량으로 "음이온가" 또는 "카르복실레이트 수"로서 나타내어질 수 있다.

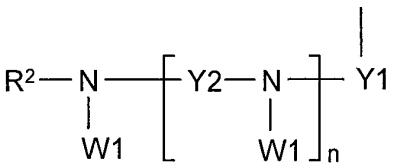
[0095] 아실아미노폴리오르가노실록산(S_A)의 음이온가(카르복실레이트기에 대한 산가 또는 "카르복실레이트 수")는 바람직하게 (S_A) 1g 당 0.8 내지 2.6 카르복실레이트 음이온 밀리당량, 더 바람직하게는 (S_A) 1g 당 1 내지 2 카르복실레이트 음이온 밀리당량의 범위에 있다.

[0096] 바람직하게 아실화제(1)은 아실화가능한 아미노기의 적어도 50%, 더 바람직하게는 60 내지 98%, 훨씬 더 바람직하게는 이의 75 내지 97%가 (1)로 아실화되는 비율로 이용된다. 바람직하게 아실화제(2)는 작은 비율로, 예를 들어 최대 (1)의 50%까지 이용되거나, 또는 심지어 전혀 이용되지 않고 유일한 아실화제가 (1)이다.

[0097] 무수물과 일염화물 중에서, 무수물이 아실화제로서 바람직하며, 가장 바람직한 아실화제는 말레산 무수물이다.

[0098] 제조된 아실아미노폴리오르가노실록산(S_A)은 반응 혼합물과 단리될 수 있거나, 원한다면 직접 아황산화 반응물과 추가로 반응하여 (A)를 제공할 수 있다.

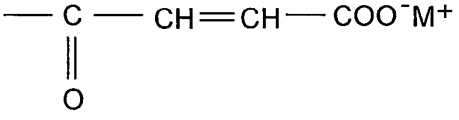
[0099] 제조된 아실아미노폴리오르가노실록산(S_A)은 아미노폴리오르가노실록산(S)의 아미노기의 아실화된 유도체, 특히 화학식 IX의 아미노기의 아실화된 유도체를 포함한다. 이러한 화학식 IX의 기의 아실화된 유도체는 바람직하게 하기 화학식 XI에 해당하며,

[0100] 

(XI)

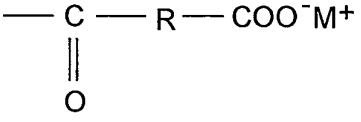
[0101] 여기서

[0102] W1은 독립적으로 수소 또는 하기 화학식 XII의 기로부터 선택되는 기를 나타내고,

[0103] 

(XII)

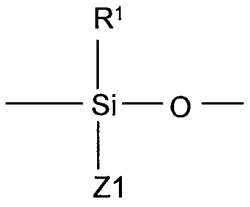
[0104] 아실화제(2)가 사용되었다면, 또한 하기 화학식 XIII의 기를 나타내며,

[0105] 

(XIII)

[0106] 적어도 하나의 W1은 화학식 XII의 라디칼을 나타낸다.

[0107] 따라서, 상기 기재된 바와 같이 제조된 바람직한 아실아미노폴리오르가노실록산(S_A)은, 반복하는 디메틸실록시 단위와 함께 하기 화학식 XIV의 단위를 포함하며,



(XIV)

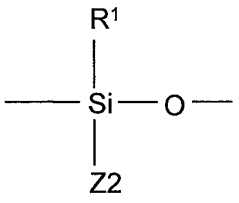
[0108]

[0109] 여기서,

[0110] R^1은 메틸 또는 메톡시를 나타내고,

[0111] Z1은 화학식 XI의 라디칼이다.

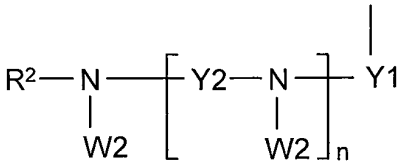
[0112] 아실화제(1) 및 사용된다면 (2)의 비율에 따라서, 분자는 또한 하기 화학식 XV의 단위를 포함할 수 있으며,



(XV)

[0113]

[0114] 여기서, Z2는 하기 화학식 XVI의 라디칼이고,

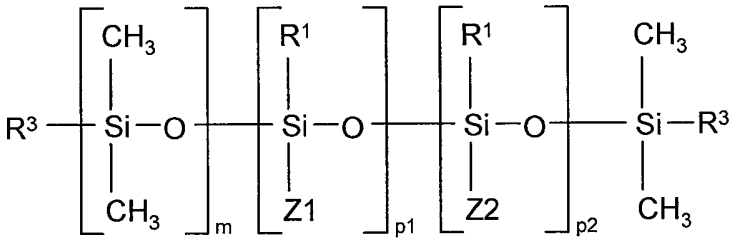


(XVI)

[0115]

[0116] 여기서, W2는 독립적으로 수소 또는 화학식 XIII의 라디칼을 나타낸다.

[0117] 따라서, 해당하는 바람직한 아실아미노폴리오르가노실록산(S_A)은 하기 평균 통계 화학식 XVII로 표현될 수 있으며,



(XVII)

[0118]

[0119] 여기서,

[0120] R^1, R^3, Z1, Z2 및 m은 상기 나타낸 의미를 가지고,

[0121] p1은 1 내지 60이며,

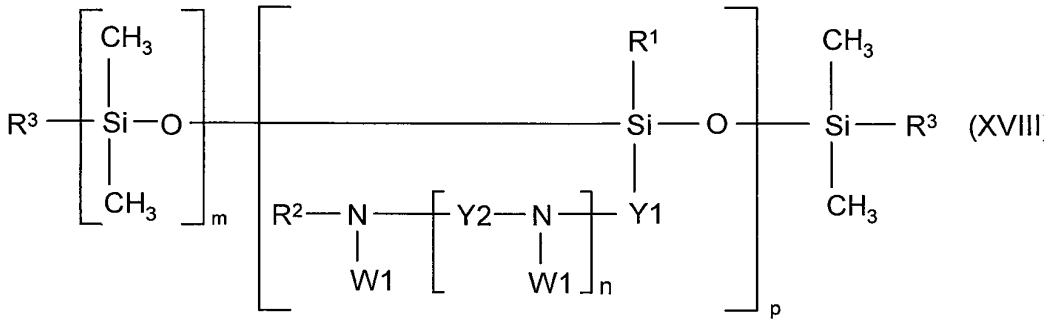
[0122] p2는 0 내지 30이고,

[0123] p1 + p2는 p이며,

[0124] p1은 0.5 p 이상이고,

[0125] p는 상기 나타낸 바와 같은 1 내지 60이다.

[0126] 바람직한 특징에 따라서, 아실화제(1)이, 특히 상기 기술된 바와 같이 특히 아실화가능한 아미노기의 75 내지 98%, 더 바람직하게 85 내지 98%가 아실화제(1)로 아실화되는데 충분히 높은 비율로 사용된다면, 해당하는 더 바람직한 아실아미노폴리실록산(S_A)은 하기 평균 통계 화학식 XVIII로 표현될 수 있으며,



(XVIII

[0127]

[0128] 여기서,

[0129] R^1, R^2, R^3, Y1, Y2, W1, m, n 및 p는 상기 나타낸 의미를 가진다.

[0130] 아실화 생성물(S_A)에서, 바람직하게

[0131] R^1은 메틸을 나타내고,

[0132] R^2는 수소를 나타내며,

[0133] R^3은 메틸 또는 메톡시를 나타내고,

[0134] Y1은 1,3-프로필렌을 나타내며,

[0135] Y2는 에틸렌을 나타내고,

[0136] M^+는 알칼리 금속 양이온을 나타내며,

[0137] n은 1을 나타내고,

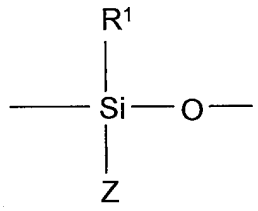
[0138] m은 8 내지 200을 나타내며,

[0139] m/p는 8 내지 20의 범위에 있다.

[0140] 치환된 아실아미노폴리오르가노실록산(A)의 제조에 있어서, 설포기의 도입을 위하여 아황산화 반응물과 아실아미노폴리오르가노실록산(S_A)의 아황산화 반응은 그 자체가 통상적인 조건 하에서, 바람직하게는 수성 또는 수성/유기 매질 중에서 수행될 수 있다. 아황산화 반응물은 에틸렌 이중 결합에 적당한 유도 염 형태로 아황산의 첨가에 적당한 임의의 화합물, 특히 알칼리 금속 아황산염, 중아황산염 또는 메타중아황산염 또는 심지어 (알칼리 금속 수산화물의 존재 하에서) 이산화황일 수 있으며, 이 중에서 중아황산염, 특히 메타중아황산염이 바람직하다. 바람직하게 알칼리 금속은 칼륨 또는 가장 바람직하게는 나트륨이다. 반응은 수성 또는 수성/유기 매질에서, 바람직하게는 4 내지 9, 더 바람직하게는 4.5 내지 7.5 범위의 pH에서 일어난다. 염 형성을 위하여, 및/또는 필요한 경우 pH 조정을 위하여, 통상적인 적당한 염기가 사용될 수 있으며, 가장 바람직하게는 수산화나트륨이 사용될 수 있다. 원한다면, 반응을 방해하지 않는 유기 용매 또는 희석제, 예를 들어 메틸-에틸-케톤 또는 테트라하이드로푸란, 또는 특히 (S)에서 (S_A)로의 아실화 동안 (S_A)에 유기 용매 또는 희석제가 존재한다면, 끓는점이 300℃ 미만이고 200℃ 초과 범위인 광유(예를 들어, 반응 혼합물의 교반성(stirrability)을 개선시키기 위한 것임)가 존재할 수 있다. 아황산화 반응은 온화한 온도 조건 하에서, 예를 들어 10 내지 70℃, 바람직하게는 20 내지 45℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있으며, 생성물로부터 임의의 원치않는 성분, 예를 들어 부산물, 용매, 희석제 및/또는 촉매를 (필요하다면, 감압 하에서) 제거하기 위하여 필요할 수 있으므로, 반응 혼합물을 50 내지 80℃ 범위의 온도로 적당하게 약간 가열함으로써 완료시킬 수 있다. 원한다면, 상기 광유는 예를 들어 약 150℃에서, 감압 하에서 증발될 수 있다.

[0141] 치환된 아실아미노폴리오르가노실록산(A)은 특히 바람직하게 반복하는 디메틸실록시 단위 및 하기 화학식 XIX의

단위를 포함하는 폴리오르가노실록산이며,



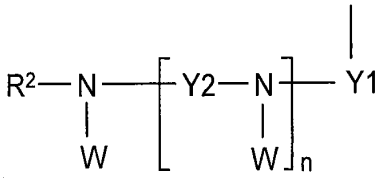
(XIX)

[0142]

[0143] 여기서,

[0144] R^1은 메틸 또는 메톡시를 나타내고,

[0145] Z는 하기 화학식 XX의 라디칼이며,



(XX)

[0146]

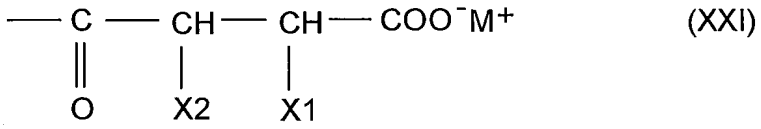
[0147] R^2는 수소 또는 C_{1-4}-알킬을 나타내고,

[0148] Y1은 1,2- 또는 1,3-프로필렌 또는 2-메틸-1,3-프로필렌을 나타내며,

[0149] Y2는 에틸렌 또는 프로필렌을 나타내고,

[0150] n은 0, 1 또는 2를 나타내며,

[0151] W는 독립적으로 수소 또는 화학식 XII, 화학식 XIII 및 하기 화학식 XXI의 기로부터 선택되는 기를 나타내며,



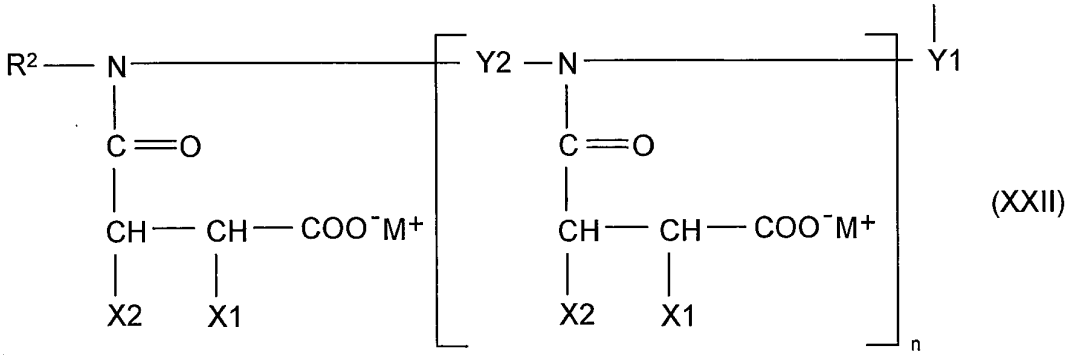
(XXI)

[0152]

[0153] 단, n+1개의 W 중 적어도 하나는 화학식 XXI의 기를 나타낸다.

[0154] 라디칼 Z에 있어서, 치환기 W는 바람직하게 단지 화학식 XXI의 라디칼이거나, 또한 n이 1 또는 2인 경우 치환기 W 중 적어도 하나는 화학식 XXI의 라디칼이고 적어도 하나의 W는 수소 또는 화학식 XII 또는 화학식 XIII의 라디칼을 나타낸다.

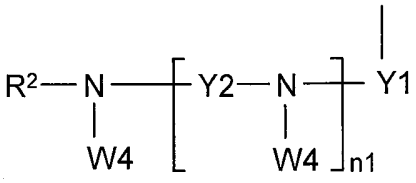
[0155] 보다 특히 Z는 바람직하게 하기 화학식 XXII의 라디칼인 Z3 및



(XXII)

[0156]

[0157] 하기 화학식 XXIII의 라디칼인 Z4로부터 선택되며,



(XXIII)

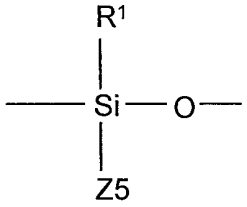
[0158]

[0159] 여기서,

[0160] n1은 1 또는 2를 나타내고,

[0161] W4는 독립적으로 수소 또는 화학식 XII 또는 화학식 XIII 또는 화학식 XXI의 기로부터 선택되는 기를 나타내며, n1+1개의 W4 중 적어도 하나는 화학식 XXI의 기를 나타내고, 적어도 하나는 수소 또는 화학식 XII 또는 화학식 XIII의 기를 나타낸다.

[0162] 중합체는 또한 치환된 아실아미노기에 임의의 설포기를 포함하지 않으며, 특히 반응물의 선택된 몰비 및/또는 선택된 반응 조건에 좌우될 수 있는 구성 단위를 포함할 수 있다. 따라서 치환된 아실아미노폴리실록산(A)은 추가로 하기 화학식 XXIV의 구성 단위를 포함할 수 있으며,

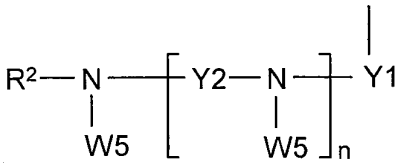


(XXIV)

[0163]

[0164] 여기서,

[0165] Z5는 하기 화학식 XXV의 라디칼이고,



(XXV)

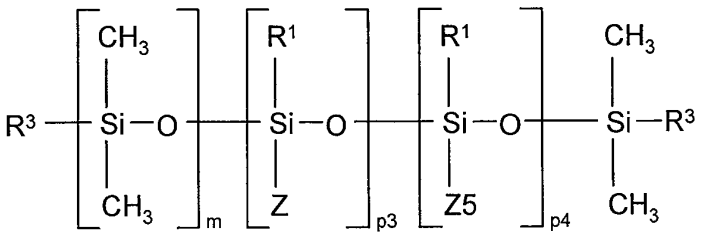
[0166]

[0167] W5는 독립적으로 수소 또는 화학식 XII 또는 화학식 XIII의 기로부터 선택되는 기를 나타낸다.

[0168] 편의상, 디메틸실록시 단위는 수치상으로 아실아미노기를 포함하는 실록시 단위에 비하여 과량이다. 바람직하게 아실아미노 및/또는 아미노를 포함하는 모든 실록시 단위에 있어서 적어도 4개, 더 바람직하게는 4 내지 70개의 디메틸실록시가 존재한다.

[0169] 치환된 아실아미노폴리오르가노실록산(A)에 존재하는 아실아미노기 중 바람직하게 적어도 20%는 화학식 I의 것이다. (A)에 존재하는 치환된 아실아미노기의 수의 더 바람직하게는 20 내지 98%, 가장 바람직하게는 25 내지 95%가 화학식 I의 것이다.

[0170] 바람직한 치환된 아실아미노폴리오르가노실록산(A)은 하기 일반적인 통계 평균 화학식 XXVI로 표현될 수 있거나,



(XXVI)

[0171]

[0172] (여기서,

[0173] R^1은 메틸 또는 메톡시를 나타내고,

[0174] R^3은 메틸, 메톡시 또는 하이드록시를 나타내며,

[0175] m은 4 내지 400을 나타내고,

[0176] Z는 화학식 XX의 라디칼이며,

[0177] Z5는 화학식 XXV의 라디칼이고,

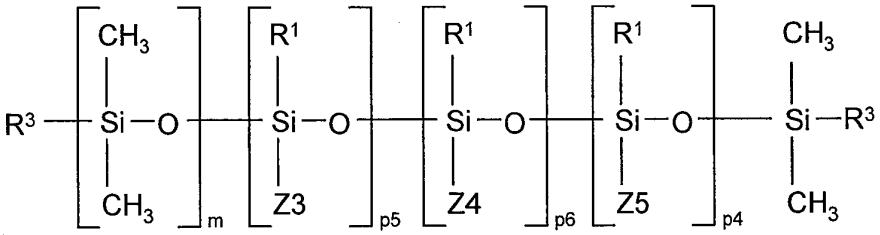
[0178] p3은 1 내지 15를 나타내며,

[0179] p4는 0 내지 4 p3을 나타내고,

[0180] p3 + p4는 p이며,

[0181] m/(p3+p4)의 비는 4 내지 70의 범위에 있음)

[0182] 또는 더 구체적으로 하기 일반적인 통계 평균 화학식 XXVII로 표현될 수 있다.

[0183] 

(XXVII)

[0184] (여기서,

[0185] p5는 0 내지 15를 나타내고,

[0186] p6은 0 내지 15를 나타내며,

[0187] p5 + p6은 p3이고,

[0188] p4 + p5 + p6 = p이다.)

[0189] 아황산화된 아실아미노폴리오르가노실록산(A) 중에서

[0190] R^1은 메틸을 나타내고,

[0191] R^2는 수소를 나타내며,

[0192] R^3은 메틸 또는 메톡시를 나타내고,

[0193] Y1은 1,3-프로필렌을 나타내며,

[0194] Y2는 에틸렌을 나타내고,

[0195] M^+는 알칼리 금속 양이온을 나타내며,

[0196] n은 1을 나타내고,

[0197] m은 8 내지 200을 나타내며,

[0198] m/p는 8 내지 20의 범위에 있는 것들이 바람직하다.

[0199] 치환된 아실아미노폴리실록산(A)에서 설포기 함량을 나타내는 아황산화도는 설포네이트의 수에 의해 표현될 수 있으며, 설포네이트의 수는 (S_A)와 반응한 아황산염의 양을 계산하고 아황산화 반응의 완료 이후 반응 혼합물에 여전히 존재하는 임의의 잔류 아황산염을 적정으로 결정함으로써 결정될 수 있다(반응 혼합물에 주어지는 아황산염의 양 - 혼합물 중 비반응 아황산염의 잔류 양의 차이는 설포네이트기를 제공하기 위해 이중 결합과 반응하는 아황산염의 양을 나타낸다).

[0200] 바람직하게, 치환된 아실아미노폴리실록산(A)의 설포네이트 수는 치환된 아실아미노폴리실록산(A) 1g 당 0.4 내지 1.6밀리당량 설포기의 범위에 있다.

[0201] 특히 상기 기재된 바와 같이 제조된, 치환된 아실아미노폴리실록산(A)은 분명하고, 다소 현저한 친수성을 가지며, 물로 희석되어 수성 조성물(F)을 제공할 수 있다. 이는 바람직하게 (F)에 대하여 2 내지 60중량%, 더 바람직하게는 4 내지 40중량%의 (A)를 포함한다.

[0202] 가지제로서의 용도에 있어서, 치환된 아실아미노폴리실록산(A)은 하나 이상의 비이온성 및/또는 음이온성 계면활성제(B)와 조합된다. 바람직하게 계면활성제(B)는 또한 수성 조성물(F)에 포함된다.

[0203] 적당한 계면활성제(B)는 일반적으로 임의의 원하는 비이온성 또는 음이온성 계면활성제이고, 바람직하게는 폴리실록산을 유화시키는 것들, 주로 O/W(oil-in-water; 수중유) 유화제(이 경우에 오일 "O"는 실리콘 오일을 의미함)이며, 더 바람직하게는 친수성 O/W 유화제이다. 원한다면, O/W 유화제에 더하여 W/O 유화제가 사용될 수 있다. 계면활성제(B)는 유리하게 하기로부터 선택되는 계면활성제 또는 계면활성제 혼합물이다:

[0204] (B1) C_{9-24}-지방족 알코올 올리고- 또는 폴리(C_{2-3}-알킬렌)글리콜에테르, C_{9-24}-지방족 카르복실산 올리고- 또는 폴리(C_{2-3}-알킬렌)글리콜에스테르,

[0205] (B2) C_{9-24}-지방족 알코올 올리고- 또는 폴리(C_{2-3}-알킬렌)글리콜에테르를 가지거나, C_{9-24}-지방족 카르복실산 올리고- 또는 폴리(C_{2-3}-알킬렌)글리콜에스테르를 가지는, 말레산, 푸마르산 또는 석신산의 모노- 및/또는 디에스테르,

[0206] (B3) C_{9-24}-지방족 알코올 올리고- 또는 폴리(C_{2-3}-알킬렌)글리콜에테르를 가지거나, C_{9-24}-지방족 카르복실산 올리고- 또는 폴리(C_{2-3}-알킬렌)글리콜에스테르의, 말레산 또는 푸마르산의 설폰화 (아황산화) 모노- 및/또는 디에스테르,

[0207] (B4) C_{9-24}-지방족 알코올 올리고- 또는 폴리(C_{2-3}-알킬렌)글리콜에테르 포스페이트 또는 C_{9-24}-지방족 카르복실산 올리고- 또는 폴리(C_{2-3}-알킬렌)글리콜에스테르 포스페이트,

[0208] (B5) C_{9-24}-지방족 설포네이트, C_{4-18}-알킬벤젠 설포네이트,

[0209] (B6) C_{9-24}-지방산 사르코시드,

[0210] (B7) C_{9-24}-지방족 카르복실산의 글리세롤 또는 소르비탄 모노- 및/또는 디에스테르,

[0211] (B8) 말레산, 푸마르산 또는 석신산 모노-C_{9-24}-지방족 아미드,

[0212] (B9) 말레산 또는 푸마르산 모노-C_{9-24}-지방족 아미드의 설폰화 (아황산화) 유도체,

[0213] 및 이들 중 2 이상의 혼합물.

[0214] C_{9-24}-지방족 카르복실산은 바람직하게 포화 또는 불포화, 바람직하게는 모노에틸렌계 불포화될 수 있는 C_{12-24}-지방산(예를 들어, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 아라키드산, 베헨산, 팔미톨레산, 올레산 또는 에루스산)의 라디칼이다. C_{9-24}-지방족 알코올은 바람직하게 포화 또는 불포화, 바람직하게는 모노에틸렌계 불포화될 수 있는 C_{12-24}-지방 알코올(예를 들어, 라우릴, 미리스틸, 세틸, 스테아릴 또는 올레일 알코올) 또는 C_{9-13}-옥소알코올이다. (B5), (B8) 및 (B9)에 있어서 C_{9-24}-지방족 라디칼은 바람직하게 포화 또는 불포화될 수 있는 C_{12-24}-지방 라디칼(알킬 또는 알케닐)이며, 불포화되는 것은 바람직하게 모노에틸렌계 불포화된다(예를 들어, 라우릴, 미리스틸, 세틸, 스테아릴 또는 올레일).

[0215] 계면활성제 (B1), (B2), (B3) 및 (B4)에 있어서, 올리고는 2 내지 10개의 단위를 나타낸다. 올리고- 또는 폴리(C_{2-3}-알킬렌)글리콜 사슬에서 C_{2-3}-알킬렌기는 바람직하게 오직 에틸렌 또는 에틸렌 및 프로필렌이다. 올리고- 또는 폴리(C_{2-3}-알킬렌)글리콜 사슬에서, 에틸렌옥시기의 수는 바람직하게 전체 에틸렌옥시 및 프로필렌옥시기의 40%이다. 올리고- 또는 폴리(C_{2-3}-알킬렌)글리콜 사슬에서 C_{2-3}-알킬렌옥시 단위의 평균 수는 바람직하게 2 내지

40개, 더 바람직하게는 2 내지 20개, 가장 바람직하게는 3 내지 12개이다. 가장 바람직하게 C_{2-3}-알킬렌은 오직 에틸렌이다.

[0216] 상기 계면활성제 (B1) 내지 (B9) 중에서, 설포네이트 (B3), (B5) 및 (B9) 및 포스페이트 (B4), 특히 설포네이트 (B3), (B5) 및 (B9)가 바람직하며, 특히 에스테르 (B3)이 바람직하다. 계면활성제 (B3) 중에서, C_{9-24}-지방족 카르복실산 올리고 또는 폴리(C_{2-3}-알킬렌)글리콜에스테르를 가지는 말레산의 설폰화 (아황산화) 디에스테르가 특히 바람직하다.

[0217] 계면활성제 (B1), (B2), (B6), (B7) 및 (B8) 중에서, 에스테르 (B2) 및 사르코시드(B6)가 바람직하며, (B2)에서는 특히 C_{9-24}-지방족 카르복실산 올리고 또는 폴리(C_{2-3}-알킬렌)글리콜에스테르를 가지는 말레산의 디에스테르가 바람직하고, (B6)에서는 특히 N-라우로일-, N-스테아로일- 및 N-올레오일-사르코신이 바람직하다.

[0218] 본 발명의 바람직한 특성에 따라서, 계면활성제 (B3), (B4), (B5) 및 (B9), 바람직하게 (B3) 또는 (B5) 중 하나 이상은 계면활성제 (B1), (B2), (B6), (B7) 및 (B8), 바람직하게 (B2), (B6) 또는 (B7) 중 하나 이상과 혼합하여 사용된다. 후자 [(B1), (B2), (B6) 및/또는 (B7)]에 대한 전자 [(B3), (B4) 및/또는 (B5)]의 정량 비는 예를 들어 2/8 내지 9/1, 바람직하게는 5/5 내지 8/2이다. 특히 바람직한 계면활성제 조합은 (B3)과 (B2) 및/또는 (B6)의 조합, (B8)과 (B9)의 조합, 및 (B4)와 (B6)의 조합이다.

[0219] 유화제(B)는, 각각의 원하는 목적에 적당하거나 바람직하는 한, 변형된 폴리실록산(A)에 대한 임의의 원하는 적당한 정량비로 이용될 수 있다. 적당한 중량비 (B)/(A)는 예를 들어 (A)의 매 100중량부에 대하여 (B)가 1 내지 150, 바람직하게는 1.5 내지 80중량부인 범위에 있다. (F) 중 (B)의 농도는 광범위하게 다양할 수 있으며, 바람직하게는 (F)에 대하여 (B)가 1/100 내지 50/100, 바람직하게는 1/100 내지 40/100, 더 바람직하게는 2/100 내지 30/100인 범위에 있을 수 있다.

[0220] 특정 절차에 따라서, 계면활성제(B)는 아황산화 반응물과 (S_A)의 반응 동안, 심지어 (S)에서 (S_A)로의 아실화 반응 동안 존재할 수 있다. 말레산 또는 푸마르산의 모노- 및/또는 디에스테르인 계면활성제(B2) 및/또는 이들의 아황산화 유도체(B3), 또는 말레산 또는 푸마르산의 모노아미드인 계면활성제(B8) 및/또는 이들의 아황산화 유도체(B9)는 특히 이러한 목적을 위해 바람직하다.

[0221] 특히 바람직한 절차에 따라서, 말레산 및/또는 푸마르산 모노- 및/또는 디에스테르(B2)의 해당하는 설포석시네이트(B3)로의 아황산화 또는 말레산 및/또는 푸마르산 모노아미드(B8)의 해당하는 설포석신아미드(B9)로의 아황산화는 동일한 반응 순서로 수행될 수 있으며, 여기서 (S_A)는 특히 (S_A)와 아황산화 반응물의 반응 이전 또는 반응 동안 (A)로 아황산화된다.

[0222] 반응 생성물의 설포기의 함량은, 예를 들어 표준 방법 ASTM-D 1681-05에 따라서 통상적인 방법에 의해, 예를 들어 Hyamine® 1622(벤제토늄 클로라이드, 즉 벤질-디메틸-(4-{2-[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-페녹시]-에톡시}-에틸)-암모늄 클로라이드)를 이용하는 Epton 적정에 의해 결정될 수 있고, 반응 생성물 질량에 대한 $-SO_3^-$%로 표현될 수 있다.

[0223] 원한다면, 제형 첨가제(C)가 (F) 중에 첨가될 수 있다. 예를 들어 의도되는 용도 및/또는 예상되는 포장 및 저장의 유형 및/또는 공급을 위한 예상되는 운송 수단을 고려하여, 제형의 물리적 형태를 유지시키고/유지시키거나 액체 제형의 적당한 품질을 획득하는데 적당한 한, 제형 첨가제(C)가 이용될 수 있다.

[0224] 고려되는 제형 첨가제(C)는 주로 수성 조성물의 액체 형태에 영향을 미치기 위한 제제이고, 특히 다음과 같은 것들이다:

[0225] (C1) 소포제,

[0226] (C2) 향수성 물질(hydrotrope),

[0227] (C3) 리올로지 보조제(= 점도 조절제),

[0228] 및/또는

[0229] (C4) pH 조절을 위한 산 및/또는 염기 및/또는 버퍼.

[0230] 소포제(C1)는 예를 들어 실리콘 또는 바람직하게 파라핀 또는 파라핀 오일일 수 있다. 소포제는 매우 낮은 농도

로, 예를 들어 (A)를 기준으로 하여 0.05 내지 5중량%, 바람직하게는 0.1 내지 2중량%의 범위로 이용될 수 있다.

[0231] 고려되는 보조제(C2) 및 (C3)은 본질적으로 수성 조성물(F)의 유동 거동 및/또는 콜로이드 형태에 영향을 미치는데 적당한 것이다.

[0232] 언급될 수 있는 향수성 물질(C2)은 그 자체가 통상적인 화합물, 예를 들어 우레아, C_{2-6}-알칸디올(예를 들어, 헥실렌 글리콜, 부탄디올, 프로필렌 글리콜) 또는 디(C_{2-4}-알킬렌) 글리콜(예를 들어, 디프로필렌 글리콜), 이들 저분자량 지방족 알코올의 모노에테르, 예를 들어 C_{1-4}-알칸올의 모노에테르(예를 들어, 부틸 글리콜, 즉 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르) 및 올리고에틸렌 글리콜(예를 들어, 평균 분자량이 200 내지 400의 범위임)의 모노에테르이다. 향수성 물질은 그 자체로 통상적인 농도, 예를 들어 (A)를 기준으로 하여 1 내지 50중량%, 주로 2 내지 25중량%의 범위로 이용될 수 있다.

[0233] 본원에서 용어 리올로지 보조제(C3)는 일반적으로 수성 조성물의 점도에 영향을 미치는데, 특히 임의의 값으로 감소 또는 설정하는데 적당한 보조제, 상기 모든 수용성 염(수용성이 예를 들어 실온에서 적어도 3중량%임), 유리하게는 유기 또는 무기산의 알칼리 금속 염, 예를 들어 아세트산나트륨, 염화나트륨 또는 나트륨 쿠멘설포네이트를 의미한다. 이들은 매우 낮은 농도로, 예를 들어 (A)를 기준으로 하여 0.005 내지 1중량%, 주로 0.01 내지 0.5중량%, 바람직하게는 0.025 내지 0.25중량%의 범위로 이용될 수 있다.

[0234] 산, 염기 및 버퍼(C4)로서, pH를 예를 들어 4 내지 8의 범위로 설정 또는 유지하는데 적당한 공지된 물질, 예를 들어 산으로서 아세트산 또는 포름산, 염기로서 알칼리 금속 수산화물 또는 탄산염, 화학식 IV의 암모늄 양이온의 수산화물 또는 3차 아민, 버퍼로서 예를 들어 소듐 또는 포타슘 프탈레이트, 옥살레이트 또는 시트레이트, 소듐 및/또는 포타슘 모노- 및/또는 디-하이드로겐포스페이트 또는 인산 및 소듐 및/또는 포타슘 디-하이드로겐포스페이트의 혼합물, 바람직하게는 KH_2PO_4 또는 NaH_2PO_4 및 Na_2HPO_4 또는 K_2HPO_4의 조합물이 이용될 수 있다.

[0235] 바람직하게 성분(C)가 있다면, 성분(C)의 농도는 낮고; 바람직하게 전체 (C)의 농도는 (F)에 대하여 (C)가 0 내지 10중량%의 범위에 있다.

[0236] 원한다면, 조성물(F)는 미생물의 손상 작용에 대한 보호를 위한 제제(D)를 포함할 수 있다.

[0237] 고려되는 미생물의 손상 작용에 대한 보호를 위한 제제 (D)는 주로 해로운 박테리아 또는 기타 미생물의 성장을 억제하는 제제, 또는 또한 살균제, 상기한 모든 살진균제이다. 이들은 매우 소량으로 이용될 수 있다. 적당한 제품은 일반적으로 상업적으로 이용가능한 것이며, 이들 제품은 또한 해당하는 권장 농도로, 예를 들어 (F)에 대하여 (D)가 0 내지 2중량% 범위, 바람직하게는 수성 조성물(F)를 기준으로 하여 활성 물질이 0.001 내지 0.5중량%의 범위, 더 바람직하게는 0.04 내지 0.1중량%인 농도로 이용될 수 있다.

[0238] (F)의 건조 물질 함량은 바람직하게 4 내지 70중량%의 범위, 더 바람직하게는 10 내지 60중량%의 범위에 있다.

[0239] 수성 조성물(F)는,

[0240] (a) = (F)에 대하여 2 내지 60중량%의 (A),

[0241] (b) = (F)에 대하여 1 내지 40중량%, 바람직하게는 2 내지 30중량%의 (B),

[0242] (c) = (F)에 대하여 0 내지 10중량%의 (C)

[0243] 및

[0244] (d) = (F)에 대하여 0 내지 2중량%의 (D)

[0245] 를 함유하는 것이 바람직하고, 상기 수성 조성물(F)의 건조 물질 함량은 4 내지 70중량%의 범위에 있다.

[0246] 상기 언급한 바와 같이, 치환된 아실아미노폴리오르가노실록산(A)은 계면활성제(B)의 존재 하에서, 무두질 이전, 동안 및/또는 이후에 동물 하이드, 스킨 또는 펠트의 가지를 위해 이용된다. 편의상, 치환된 아실아미노폴리오르가노실록산(A) 및 계면활성제(B)는 (A) 및 (B)를 포함하는 상기 기재된 수성 조성물(F)의 형태로 이용되며, 상기 조성물은 또한 성분(C) 및/또는 (D)를 추가로 포함할 수 있다.

[0247] 특정 특성에 따라서, 본 발명은, 모노- 또는 올리고-[알킬렌-아미노 또는 알킬렌-(치환된 아실)아미노]-알킬렌 가교를 통하여 폴리실록산 골격의 규소 원자에 연결된 치환된 아실아미노기를 포함하는 폴리오르가노실록산인, 특정한 치환된 아실아미노폴리오르가노실록산(A), 즉 치환된 아실아미노폴리실록산(A')(특히, 본 발명의 가지

공정에서의 사용을 위함)을 추가로 제공하며, 여기서 알킬렌은 2개 내지 4개의 탄소 원자를 포함하고, 상기 치환된 아실아미노기는 상기 정의된 바와 같은 화학식 I의 적어도 일부분이며, 나머지 부분의 경우, 상기 정의된 바와 같은 화학식 II 및 화학식 III의 치환된 아실아미노기로부터 선택된다.

[0248] 바람직한 치환된 아실아미노폴리실록산(A')은 반복하는 디메틸실록시 단위 및 상기 정의된 화학식 XIX의 단위를 포함하는 것이며, 여기서 n은 1 또는 2, 바람직하게는 1을 나타내고, 보다 특히 상기 화학식 XX 및 화학식 XXII에서 n이 1 또는 2, 바람직하게는 1을 나타내는 것이며, 추가로 상기 정의된 화학식 XXIV의 단위를 포함할 수 있는데 화학식 XXIV에서 n은 1 또는 2, 바람직하게는 1을 나타낸다.

[0249] 바람직한 치환된 아실아미노폴리실록산(A')은 상기 정의된 일반적인 평균 통계 화학식 XXVI로(단, Z 및 Z5에서 n은 1 또는 2를 나타냄), 또는 보다 특히 상기 정의된 일반적인 평균 통계 화학식 XXVII(단, n은 1 또는 2를 나타냄)로 표현될 수 있다.

[0250] 치환된 아실아미노폴리실록산(A)을 위해 상기 언급된 특정한 추가 설명 및 선호되는 것은 또한 치환된 아실아미노폴리실록산(A')에 적용된다.

[0251] 치환된 아실아미노폴리실록산(A')은 치환된 아실아미노폴리실록산(A)에 대하여 상기 나타낸 공정에 의해, 특히 모노- 또는 올리고-[알킬렌-아미노 또는 알킬렌-(치환된 아실)아미노]-알킬렌 가교를 통하여 폴리실록산 골격의 규소 원자에 연결된 치환된 아실아미노기를 포함하는 폴리오르가노실록산이고 치환된 아실아미노기는 상기 정의된 화학식 II의 기이거나 화학식 II 및 화학식 III의 기인, 아실아미노폴리실록산(S_A')이 아황산화 반응물과 반응하는 공정에 의해 합성될 수 있다.

[0252] (S_A)에 대하여 상기 기재된 바와 유사하게, (S_A')에서 아실화된 기는 바람직하게 상기 정의된 화학식 XI에 해당하며, 단, n은 1 또는 2를 나타낸다. 따라서 또한 화학식 XVI에서 (S_A')에 존재한다면, n은 1 또는 2이다.

[0253] 치환된 아실아미노폴리실록산(S_A)에 대하여 상기 언급된 특정한 추가 설명 및 선호되는 것은 또한 치환된 아실아미노폴리실록산(S_A')에 적용된다.

[0254] 치환된 아실아미노폴리실록산(S_A')은 치환된 아실아미노폴리실록산(S_A)에 대하여 상기 나타낸 공정에 의해, 특히 모노- 또는 올리고-(알킬렌아미노)-알킬렌 가교를 통하여 폴리실록산 골격의 규소 원자에 결합되는 1차 및/또는 2차 아미노기를 포함하는 아미노폴리실록산(S')이, 화학식 II 및 선택적으로 화학식 III의 치환된 아미드기를 포함하는 아실아미노폴리오르가노실록산(S_A')을 제공하기 위해

[0255] (1) 부텐디오익산 무수물 또는 일염화물

[0256] 및 선택적으로

[0257] (2) C_{4-8}-알칸디오익산 또는 사이클로헥실렌디카르복실산의 무수물 또는 일염화물과 반응하하는 공정에 의해 합성될 수 있다.

[0258] 아실아미노폴리실록산(A')의 제조 방법은 특히 아미노폴리실록산(S')이 상기 반응물(1) 및 선택적으로 (2)와 반응하여 (S_A')를 제공하고, (S_A')는 아황산화 반응물과 반응하는 방법이다.

[0259] (S')가 화학식 V 또는 화학식 X을 포함하는 경우, n은 1 또는 2, 더 바람직하게는 1이다. (S)에 대하여 상기 기재된 바와 유사하게, (S')는 바람직하게 상기 정의된 화학식 VIII에 해당하며, 단, n은 1 또는 2, 더 바람직하게는 1을 나타낸다.

[0260] 아미노폴리실록산(S)에 대하여 상기 언급된 특정한 추가 설명 및 선호되는 것은 또한 치환된 아미노폴리실록산(S')에 적용된다.

[0261] (A)에 대하여 상기 기재된 바와 같이, 또한 (A')의 제조 방법은 음이온성 또는 비이온성 계면활성제 또는 음이온성 및/또는 비이온성 계면활성제의 혼합물(B)의 존재 하에서 수행될 수 있다.

[0262] 가지제로서의 용도를 위하여, (A')는 유리하게 치환된 아실아미노폴리실록산(A') 및 바람직하게는 또한 계면활성제 또는 계면활성제 혼합물(B)을 포함하는 수성 조성물(F)의 형태로 이용된다. 따라서, 본 발명은 추가로 (특히, 가지제로서의 용도를 위하여) 상기 정의된 바와 같이 치환된 아실아미노폴리실록산(A') 및 바람직하게는 또한 계면활성제 또는 계면활성제 혼합물(B)을 포함하는 조성물(F')을 제공한다.

[0263] (F)에 대하여 상기 기재된 바와 유사하게, 조성물(F')은 유리하게 상기 정의된 성분(C) 및/또는 상기 정의된 성분(D)을 추가로 포함할 수 있다.

[0264] (상기 기재된 바와 같이) 치환된 아실아미노폴리오르가노실록산(A) 및 계면활성제 또는 계면활성제 혼합물(B)을 포함하고, 또한 상기 정의된 첨가제(C) 및/또는 (D)를 포함할 수 있으며, 저장 및 선적에 적당한 만족스러운 안정성을 가지고, 직접적으로 사용될 수 있는, 즉 물로 용이하게 희석될 수 있으며, 원한다면 처리 드럼 내로 직접 계량될 수 있는 조성물(F)가 제조될 수 있다.

[0265] 따라서, 본 발명은 가지 및 무두질 단계를 포함하는, 가지되고 무두질된, 가죽 또는 펠트의 제조 방법을 추가로 제공하며, 여기서 동물 하이드, 스킨 또는 펠트는 상기 정의된 계면활성제 또는 계면활성제 혼합물(B)의 존재하에서, 무두질 이전, 동안 및/또는 이후에 치환된 아실아미노폴리오르가노실록산(A)으로 가지된다.

[0266] 치환된 아실아미노폴리오르가노실록산(A)을 이용한 가지 처리를 위한 기재로서, 임의의 통상적인 방법으로 무두질 이전, 또는 무두질되고, 예를 들어 시프스킨, 피그스킨 또는 멧돼지 스킨에 있어서 주로 행해지는 것과 같이 선택적으로 무두질 전에 탈지될 수 있는, 일반적으로 가지에 이용되는 것과 같은 임의의 통상적인 동물 하이드, 스킨 및 펠트, 예를 들어 소, 송아지 또는 버팔로 유래의 하이드(예를 들어, 할피된(split) 하이드), 염소, 양 또는 돼지 유래의 스킨, 벅스킨(buckskin) 및 펠트; 뿐만 아니라 예를 들어 기타 포유류(망아지, 멧돼지, 낙타, 라마, 캥거루, 왈라루, 왈라비), 파충류(뱀, 도마뱀), 어류(상어) 또는 조류(타조), 털가죽(woolled skin) 및 모피 유래의 기타 하이드 및 스킨이 사용될 수 있다. 이들은 무두질 활성의 양이온성 금속 화합물을 이용하여, 특히 다염기 금속 화합물, 주로 크롬, 알루미늄, 철, 지르코늄 또는 티타늄 염(예를 들어, 황산염, 염화물, 포름산염, 아세트산염, 옥살산염, 질산염)을 이용하여, 또는 비금속 무두질제, 예를 들어 식물성 무두질제, 알데히드 무두질제, 중합체, 수지 또는 헤테로사이클릭 무두질제를 이용하여 무두질될 수 있거나 무두질된다. 헤테로사이클릭 무두질제로서, 특히 방향족 카르보사이클릭 고리 및 설포기를 포함하는 할로겐-치환된 디- 또는 트리아진, 또는 방향족 카르보사이클릭, 아라리파틱(araliphatic) 또는 지방족 가교기에 연결되는 비닐설폰기 또는 비닐설폰 전구체 기(β-설파토-, β-포스파토- 또는 β-클로로-에틸설폰)을 포함하고, 바람직하게는 설포기(예를 들어, WO 제2010/130311호 A1에 기재된 트리아지닉 화합물)을 포함하는 할로겐-치환된 디- 또는 트리아진이 언급될 수 있다.

[0267] 원한다면, 음이온성 및/또는 에틸렌계 불포화 특징의 및/또는 염기성 특징의 기를 포함하는 추가의 비미네랄 무두질제는 본 무두질(main tanning) 이전 예비 무두질(pre-tanning)에, 또는 본 무두질 또는 완전 무두질(full tanning)에서 헤테로사이클릭 무두질제와의 조합으로, 및/또는 바람직하게는 헤테로사이클릭 무두질제를 이용한 본 무두질 또는 완전 무두질 이후 보충적인 무두질에, 또는 심지어 재무두질에 적용될 수 있다.

[0268] 이러한 추가의 비미네랄 무두질제는, 바람직하게 다음과 같다:

[0269] - 식물성 무두질제,

[0270] - 신탄,

[0271] - 합성, 반합성 또는 천연 수지 또는 중합체,

[0272] 및/또는

[0273] - 무두질용 천연 오일 또는 변형된 오일.

[0274] 식물성 무두질제로서, 공지된 식물성 무두질제, 특히 피로갈롤- 또는 피로카테킨계 탄닌, 예를 들어 발로네아, 미모사, 테리(teri), 타라(tara), 오크, 소나무, 옻나무, 케브라초 및 밤나무가 이용될 수 있다.

[0275] 신탄으로서, 공지된 합성 무두질, 특히 설폰화 페놀 및/또는 나프톨, 및/또는 설폰 또는 설폰 및/또는 설폰화 페놀 및/또는 포름알데히드 또는 아세트알데히드를 가지는 설폰화 나프톨의 중합체 및 선택적으로 우레아가 이용될 수 있으며, 이 중에서 설폰계 생성물이 바람직하다.

[0276] 무두질용 합성 또는 반합성 또는 천연 수지 또는 중합체로서, 예를 들어 공지된 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 말레산 무수물 및 스티렌의 공중합체, 포름알데히드와 멜라민 또는 디시안디아미드의 축합 생성물, 리그닌 및 천연 곡분이 이용될 수 있다. 합성 또는 반합성 또는 천연 수지 또는 중합체 중에서, 음이온성 특징(폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 리그닌 설포네이트 및 말레산 무수물 및 스티렌의 공중합체)을 가지고 염기성 아미노기가 없는 것들이 특히 언급될 수 있다.

[0277] 무두질용 천연 또는 변형된 오일로서, 공지된 천연 트리글리세리드, 예를 들어 채종유, 어유 또는 이들의 산화

된 유도체, 황산화, 설폰화 또는 옥시설파이트화 어유, 또는 이들의 산화된 유도체, 또는 이들의 대용물이 이용될 수 있다.

[0278] 헤테로사이클릭 무두질제를 이용한 무두질은 완전 무두질로서, 또는 비금속 본 무두질(이는 식물성 무두질제 또는 헤테로사이클릭 이외의 합성 무두질제(예를 들어, 상기 언급한 바와 같음), 또는 또한 헤테로사이클릭 무두질제를 이용하여 수행될 수 있음) 이전 예비 무두질로서, 또는 예를 들어 상기 언급된 비금속 및 비헤테로사이클릭 무두질제 중 하나 이상으로 수행되는 비금속 또는 심지어 비미네랄 예비 무두질(식물성 또는 합성일 수 있음) 이후 본 무두질로서 수행될 수 있다. 헤테로사이클릭 무두질제를 이용한 무두질이 식물성 예비 무두질 또는 신탄을 이용한 합성 예비 무두질 이후에 본 무두질로서 수행되는 경우, 필요하다면 헤테로사이클릭 무두질제를 이용한 무두질을 위하여 pH는 예를 들어 알칼리 금속 탄산염, 중탄산염 또는 포름산염의 첨가에 의해 6 내지 10의 원하는 값으로 조정될 수 있다.

[0279] 특정 특성에 따라서, 헤테로사이클릭 무두질제는 예를 들어 기타 비미네랄 무두질제에 대한 헤테로사이클릭 무두질제의 중량비를 1/20 내지 20/1, 보다 특히 2/1 내지 10/1의 범위로 다른 비미네랄 무두질제, 즉 식물성 무두질제 또는 신탄 또는 음이온성 무두질용 수지 또는 중합체와 조합하여 사용될 수 있다. 합한 무두질제의 농도는 정해진 무두질을 달성하는데 원하는 만큼일 수 있으며, 예를 들어 기재의 제육된 중량(fleshed weight)에 대하여 0.5 내지 20%, 바람직하게는 1 내지 10%의 범위에 있을 수 있다.

[0280] 본 발명의 추가의 특히 바람직한 특성에 따라서, 기재는 먼저 헤테로사이클릭 무두질제를 이용하여 1단계 또는 2단계로 무두질된 다음, 비미네랄 및 비헤테로사이클릭 무두질제(이는 바람직하게 식물성 무두질제, 신탄 또는 무두질용 음이온성 수지 또는 중합체임)를 이용하여 보충적인 무두질을 거치게 된다. 보충적인 무두질은, 본원에서 헤테로사이크릭 무두질제를 이용한 본 무두질 또는 완전 무두질 이후에 수행되는 추가적인 무두질 단계인 것으로 의도되며, 이는 실질적으로 헤테로사이클릭 무두질제로 무두질된 가죽, 스킨 또는 펠트의 특징적인 종류의 특성을 변형시키지는 않지만, 전형적인 무두질 특성 중 일부를 개선시킬 수 있다. 전형적으로, 보충적인 무두질은 이용되는 본 헤테로사이클릭 무두질제 또는 완전 헤테로사이클릭 무두질제의 비율에 대하여 작은 비율, 예를 들어 헤테로사이클릭 무두질제의 이용된 비율의 5 내지 80%, 바람직하게는 10 내지 60%로 수행된다. 이러한 보충적인 무두질은 유리하게 헤테로사이클릭 무두질제를 이용한 무두질에 연속적으로, 상기 언급된 바와 같은 온도 조건 하에서, 예를 들어 10 내지 40℃에서, 헤테로사이클릭 무두질제를 이용한 무두질에 사용되는데 바람직한, 예를 들어 40 내지 200% 범위의 배스(bath) 길이에서, 헤테로사이클릭 무두질제를 이용한 무두질에서, 바람직하게는 물로 세정한 후 생성되는 pH 조건 하에서 수행될 수 있으며, 보통 이러한 pH는 4 내지 7의 범위일 수 있다.

[0281] 상기 비미네랄 및 비헤테로사이클릭 무두질제를 이용한 보충적인 무두질은 무두질 이후 바로, 또는 심지어 무두질된 가죽, 스킨 또는 펠트를 세정, 건조 및 선택적으로 기계적으로 처리한 후에 무두질 공장(tannery)에서 수행될 수 있다.

[0282] 본 발명의 가지가 무두질 전에 수행된다면, 가지는 예를 들어 침산(pickling) 이후에 수행될 수 있거나, 탈산(depickling)이 수행된다면 선택적으로 탈산 후에, 또는 침산이 수행되지 않는다면 연화(bating) 이후에 수행될 수 있다.

[0283] 언급된 헤테로사이클릭 화합물을 이용한 무두질은 편의상 WO 제2010/130311호 A1에 기재된 조건 하에서, 특히 연화된 기재 상 또는 수성 무두질용 배스에서 침산 및 탈산된 기재 상에서 수행되며, 무두질 시작시의 pH는 6 내지 10의 범위에 있다. 언급된 비헤테로사이클릭 비미네랄 무두질제를 이용한 보충적인 무두질은 편의상 또한 WO 제2010/130311호 A1에 기재된 조건 하에서 수행된다.

[0284] 연화된 기재(동물 하이드, 스킨 또는 펠트)는 무두질 전에 준비공정(beamhouse)에서 통상적인 방법으로 처리, 즉 트리밍(trimmed), 침지(soaked), 석회처리(limed), 탈회(delimed) 및 연화될 수 있다. 탈회하기 전에, 석회처리된 하이드, 스킨 또는 펠트가 통상적으로 제육(flesh)되며, 필요하다면 할피 및 선택적으로 스커드화(scudded), 셰이빙 등이 되며, 필요하다면 탈지 및/또는 탈모된다.

[0285] 본 발명의 공정에서 기재로서 사용되는 연화된 하이드, 스킨 및 펠트는 통상적인 방법으로 준비공정에서 특히 언급된 가공 단계 각각에 대한 공지의 제제를 사용하여 석회처리된 기재를 탈회하고 연화함으로서 제조될 수 있다.

[0286] 탈회는 공지의 화합물, 주로 산, 저분자의 지방족 카르복실산의 암모늄 염, 황산암모늄 또는 인산나트륨을 이용하여 통상적인 방법으로 수행될 수 있다. 선택적으로, 탈회 조성물은, 원한다면, 연화 및 탈회가 적어도 부분적

으로 조합될 수 있도록, 예를 들어 하기 언급되는 바와 같은 효소를 함유할 수 있다.

[0287] 연화를 위해 공지의 단백질 분해 베이트(bate), 특히 통상적인 단백질 분해 효소, 주로 박테리아 프로테아제, 진균 프로테아제 및 췌장 효소를 기반으로 한 연화 조성물(bating composition) 형태로 이용될 수 있다. 경우에 따라 또한 기타 효소, 예를 들어 리파제, 아밀라제 및 또한 기타 하이드롤라제가 이용될 수 있다. 췌장 효소 단독 또는 기타 효소(예를 들어, 리파제, 아밀라제 및 또한 기타 하이드롤라제)와 혼합된 췌장 효소가 바람직하다. 이와 같은 효소의 시판용 형태는 기타 성분들과 함께, 특히 약간의 무기질 담체, 당류 또는 다당류 및/또는 향수성 물질과 함께 제형화될 수 있다. 본 발명의 목적을 위해, 췌장 효소를 기반으로 한 연화 조성물로 통상적으로 연화된 기재가 매우 적당하다.

[0288] 상기 연화 조성물은, 특히 약한 염기성 pH 범위, 보다 특히 11 이하의 염기성 pH에서 최적 활성을 가지며, 결과적으로 연화된 기재의 pH는 바람직하게 약한 염기성 범위, 특히 7.5 내지 11, 더 바람직하게는 7.5 내지 10 범위의 pH이다.

[0289] 기재가 산으로 탈회되는 경우, 또한 산성 베이트, 예를 들어 3 내지 4 범위의 pH에서 물 중의 2% 펩신 용액 형태의 펩신이 사용될 수 있다.

[0290] 연화된 기재가 치환된 아실아미노폴리오르가노실록산(A)으로 직접 가지되거나 각각 조성물(F)로 가지되는 경우, 이의 pH는 필요할 수 있다면, 산 또는 염기, 예를 들어 (C4) 하에서 언급된 것으로 처리함으로써, 상기 언급한 바와 같이 pH 3 내지 8, 또는 바람직하게는 4 내지 8, 또는 더 바람직하게는 4.5 내지 7.5 범위의 적당한 값으로 조정될 수 있다. 기재는 침산(예를 들어, 2 내지 5 범위의 pH로)되거나 선택적으로 탈산(예를 들어, 6 내지 8 범위의 pH로)될 수 있다.

[0291] 무두질은 하나 이상의 단계로, 즉 완전 무두질로서 또는 예비 무두질 후 본 무두질로서, 또는 본 무두질 후 재무두질로서, 또는 예비 무두질 후 본 무두질 및 재무두질로서 수행될 수 있거나 수행된다. 무두질이 헤테로사이클릭 무두질제를 이용하여 수행되는 경우, 보충적인 무두질이 또한 본 무두질 이후에 수행될 수 있다. 치환된 아실아미노폴리오르가노실록산(A)을 이용한 가지 공정은 완전 무두질 또는 본 무두질 이후에, 또는 예비 무두질 이후 본 무두질 이전에, 또는 본 무두질 이후 재무두질 이전에, 또는 재무두질 이후에, 또는 심지어 완전 무두질 이전 또는 예비 무두질 이전에 수행될 수 있다. 보충적인 무두질이 수행된다면, 치환된 아실아미노폴리오르가노실록산(A)을 이용한 가지 공정은 보충적인 무두질 이전 또는 바람직하게는 보충적인 무두질 이후에 수행될 수 있다. 바람직하게, 치환된 아실아미노폴리오르가노실록산(A)을 이용한 가지 공정은 예비 무두질 이후에, 또는 더 바람직하게는 완전 무두질 또는 본 무두질 및 선택적으로 보충적인 무두질(본 무두질이 헤테로사이클릭 무두질제를 이용하여 수행되는 경우) 및/또는 재무두질 이후에, 또는 단계적으로 예비 무두질 이후에 및 본 무두질 및 선택적으로 보충적인 무두질(본 무두질이 헤테로사이클릭 무두질제를 이용하여 수행되는 경우) 및/또는 선택적으로 재무두질 이후에 수행된다. 특히 바람직하게 (B3)과, 또는 (B3) 및 (B6) 및/또는 (B2)와 조합하여 치환된 아실아미노폴리오르가노실록산(A)을 가지는 (F) 형태의 가지 조성물(F)은 또한 재무두질 특성을 가져서 일종의 "지방 재무두질"을 제공하므로, 계면활성제 또는 계면활성제 혼합물(B)의 존재 하에서 치환된 아실아미노폴리오르가노실록산(A)을 이용 또는 바람직하게 계면활성제 또는 계면활성제 혼합물(B)을 포함하는 조성물(F)을 이용한 가지는 심지어 통상적인 재무두질 대신에 수행될 수 있다.

[0292] 원한다면, 무두질된 가죽 또는 펠트는 또한 치환된 아실아미노폴리오르가노실록산(A)을 이용한 가지 이전에 또는 심지어 (A)를 이용한 가지 이전 및 이후에 염색될 수 있다.

[0293] 치환된 아실아미노폴리오르가노실록산(A)을 이용한 하이드, 스킨 및 펠트의 가지 처리는 pH가 3 내지 8, 바람직하게는 4 내지 8, 더 바람직하게는 4.5 내지 7.5의 범위인 수성 배스 중에서 적당하게, 약한 산성 내지 약한 염기성, 바람직하게는 약한 산성 내지 거의 중성 pH 조건 하에서 수행될 수 있다. 배스는, 예를 들어 기재의 습윤 중량에 대하여 50 내지 300중량%의 범위로 그 자체가 가지에 통상적인 길이를 가질 수 있다. 만족스러운 가지는 치환된 아실아미노폴리오르가노실록산(A)의 낮은 농도를 이용하여, 예를 들어 기질의 습윤 중량에 대하여 0.4 내지 8%범위의 (A), 바람직하게는 0.8 내지 4% 범위의 (A)의 농도에서 이미 달성될 수 있다. 온도는 광범위하게, 예를 들어 15 내지 70℃, 바람직하게 30 내지 60℃의 범위에서 변할 수 있다. 처리 시간은 광범위하게, 예를 들어 30분 내지 3시간, 바람직하게 1 내지 2시간으로 변할 수 있다. 예를 들어 기재의 종류 및 품질, 및 무두질에 따라서, 치환된 아실아미노폴리오르가노실록산(A)을 이용한 처리에 바람직한 파라미터가 선택될 수 있다.

[0294] 원한다면, 특히 목표로 하는 가지 효과의 관점에서, 추가의 가지제(G)가 가지용 배스 또는 심지어 (F) 중에 포

함될 수 있다. (G)로서, 특히 유기 가지제, 예를 들어 다음의 것들이 적당하다:

[0295] 1) 천연, 즉 식물성 또는 동물성 가지제,

[0296] 2) 변형된, 특히 황산화, 아황산화 또는 옥시설페이트화 지방 또는 오일(가장 바람직하게는, 폭기 또는 황산화된 재생 식용유),

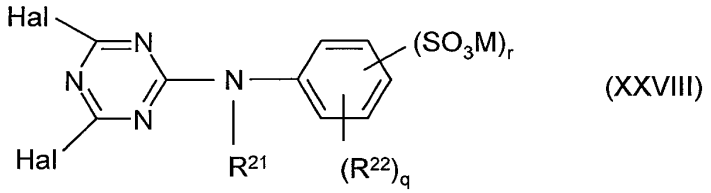
[0297] 3) 합성 가지제, 예를 들어 바람직하게 설포석시네이트기를 포함하는 중합체.

[0298] 편의상, 가지제(G)는 이용된다면 치환된 아실아미노폴리오르가노실록산(A)에 대하여 작은 비율로, 예를 들어 (A)의 최대 70중량%까지, 바람직하게는 (A)의 최대 50중량%까지, 더 바람직하게는 (A)의 최대 30중량%까지로 존재한다. 가지제(G)가 치환된 아실아미노폴리오르가노실록산(A)과 함께 존재한다면, 바람직하게 (A)의 중량에 대하여 2 내지 70중량%, 더 바람직하게는 5 내지 50중량%, 특히 5 내지 30중량%의 비로 존재한다. 가장 바람직하게 (A)는 (G)의 임의의 혼합물 없이 이용된다.

[0299] 계면활성제 또는 계면활성제 혼합물(B)의 존재 하에서, 선택적으로 또한 (B)를 포함하는 조성물(F)의 형태로 치환된 아실아미노폴리오르가노실록산(A)을 이용한 가지 처리 후, 가죽 또는 펠트는 그 자체가 통상적인 방식으로 추가로 처리, 예를 들어 세척 또는 세정될 수 있으며, 염색 및 기계적으로 도장, 예를 들어 스테이킹(staked), 탈수(sammied) 또는 심지어 셰이빙될 수 있고/있거나 통상적인 도장제를 이용하여 도장될 수 있다.

[0300] 본 발명의 공정에 의하여, 높은 품질 및 우수한 특성, 주로 침투, 감촉(탄력, 연화성, 풍부함, 강연도), 인장 특성(인장 강도, 인열 하중, 유연성(pliability)), 결정 구조, 친수성, 수증기 투과성, 견뢰도(광 견뢰도, 내열성, 건식 내열성), 및 만족스러운 저장 수명을 가지고, 임의의 지방 스퓨 또는 얼룩의 형성이 없는 가지된, 특히 완전 가지 또는 전체 가지된 가죽 및 펠트를 얻을 수 있는 한편, 포깅은 최소로 유지될 수 있다.

[0301] 가지의 종류 및 품질은 기재에서의 무두질의 종류 및 품질에 따라서 추가로 최적화될 수 있다. 따라서, 미네랄 무두질, 특히 크롬 무두질에 있어서, 아황산도가 더 낮은, 바람직하게는 20 내지 70%, 특히 20 내지 50%의 범위인 폴리실록산(A)은 가죽 또는 펠트의 부드럽고 탄력이 있는 감촉의 관점에서 바람직한 반면, 아황산화도가 더 높은, 바람직하게는 50 내지 100%, 특히 70 내지 100%의 범위인 폴리실록산(A)은 가죽 또는 펠트의 풍부함 및 강연도의 관점에서 바람직하다. 특히 WO 제2010/130311호 A1에 기재된, 특히 하기 화학식 XXVIII의 헤테로사이클릭 무두질제를 이용하는 비미네랄 무두질에 있어서,

[0302] 

(XXVIII)

[0303] (여기서,

[0304] Hal은 불소 또는 염소를 나타내고,

[0305] R^{21}은 수소, C_{1-8}-알킬 또는 -(C_{2-3}-알킬렌-O)$_s$-H를 나타내며,

[0306] R^{22}는 C_{1-4}-알킬 또는 알콕시를 나타내고,

[0307] q는 0 또는 1을 나타내며,

[0308] r은 1 또는 2를 나타내고,

[0309] s는 1 내지 10을 나타내며,

[0310] M은 수소, 알칼리 금속 양이온 또는 4차 암모늄 양이온을 나타내고,

[0311] 이 중에서 Hal은 염소이고, R^{21}은 수소이며, q는 0이고 M은 나트륨인 것이 바람직함)

[0312] 특히 20 내지 100%, 바람직하게는 40 내지 80%의 범위로 임의의 아황산도를 이용하여, 우수한 부드럽고 탄력이 있는 감감 및 또한 만족스러운 풍부함 및 강연도가 얻어질 수 있다.

[0313] 치환된 아실아미노폴리오르가노실록산(A)의 기재로의 최적의 투과로 인하여, 가지는 가죽 구조 전체에 걸쳐 최적으로 분포된다. 따라서 스테이킹 또는 셰이빙과 같은 추가의 기계적인 처리는 가지되고 무두질된 하이드, 스킨 또는 펠트의 임의의 손상에 대한 두려움 없이 수행될 수 있다.

[0314] 매우 얇은 가죽(예를 들어, 북바인더 가죽, 장갑 가죽, 의복 가죽), 중간 강도의 가죽(예를 들어, 업홀스터리(upholstery) 가죽, 갑피, 트렁크 가죽, 핸드백 및 여행 가방용 가죽), 두꺼운 가죽(예를 들어, 스포츠 물품, 장비(harness), 벨트 또는 마구용 가죽)으로 처리될 수 있다.

[0315] 이들은 만족스러운 친수성, 수증기 투과성 및 공기 투과성 및 최적의 광 및 열 견뢰도(광 견뢰도, 열 견뢰도, 건식 내열성) 및 낮은 포깅의 관점에서 자동차 업홀스터리에 특히 적당하다.

[0316] 하기 실시예에서 백분율은 중량%이다. 적용예 A에서, 달리 나타내어져 있지 않다면 백분율은 기재의 습윤 중량에 대한 것이고; 적용예 Ba), Bb) 및 Bc)에서, 달리 나타내어져 있지 않다면 백분율은 할피된 기재의 중량에 관한 것이며; 적용예 Bd)에서, 달리 나타내어져 있지 않다면 백분율은 할피 및 셰이빙된 기재의 중량에 관한 것이다. 염료는 염료 함량이 약 60%인, 염화 나트륨과 배합된 시판 형태이며, "C.I."는 "색 지수(Colour Index)"를 의미한다.

[0317] 실시예 1

[0318] [계면활성제(B21)]

[0319] 반응기(오버헤드 교반기, 응축기, 적하 깔때기 및 온도계가 장착된 폐관)에 올레산 219g을 제공하고, 폴리에틸렌 글리콜 200 155g 및 p-톨루엔설폰산 1.5g을 교반하면서 첨가한다. 반응 혼합물을 95 내지 100℃로 가열하고, 용기 내 잔압이 67 내지 93mbar에 도달하도록 진공을 가한다. 이러한 조건을 3 내지 3.5시간 동안 유지시켜 물 14g을 제거한다. 이 시점에서, 적정에 의해 평가된 산도는 7mg KOH/g이다. 그 다음 반응 혼합물을 80 내지 90℃로 냉각시키고, 말레산 무수물 38g을 첨가한다. 온도를 88 내지 92℃에서 30 내지 40분 동안 유지시킨 다음, 반응 혼합물을 100 내지 110℃로 가열하고, 이 온도에서 3시간 동안 유지시킨다. 그 다음 반응 혼합물을 120 내지 130℃로 가열하고, 이 온도에서 2 내지 3시간 동안 진공 하(80 내지 93mbar)에서 유지시켜, 물 7g을 제거한다. 이 시점에서, 적정에 의해 평가된 산도는 14mg KOH/g이다.

[0320] 실시예 2

[0321] [아미노실리콘(S1)]

[0322] 오버헤드 교반기, 응축기, 적하 깔때기 및 온도계가 장착된 폐관에 α,ω-(디하이드록시)-폴리디메틸실록산 174g, N-[3-(디메톡시 메틸 실릴)프로필]에틸렌 디아민 59g, 옥타메틸사이클로테트라실록산 174g 및 테트라부틸암모늄 하이드록사이드 1.1g을 제공한다. 이 혼합물을 온화한 질소 유동 하에서 교반하면서 1.5시간 이내에 70℃로 서서히 가열하고, 교반은 이 온도에서 4시간 동안 지속한다. 그 다음 반응 혼합물을 1.5시간 이내에 120℃로 가열하여 촉매를 파괴한 다음, 25 내지 30℃로 냉각시키고, 다시 120℃로 가열한다. 이 온도에서 40 내지 53mbar의 잔압을 제공하도록 진공을 가한다. 이 시점에서 혼합물을 1.5시간 이내에 150℃로 가열하고, 150℃ 및 40mbar에서 1.5시간 동안 유지시켜 실리콘 단쇄 및 부산물 47g을 제거한다. 아민 수가 1.45meq/g(적정에 의해 평가됨)이고 평균 분자량 $\overline{M}_W$이 1000(기체 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 평가됨)인 아미노폴리오르가노실록산[아미노실리콘(S1)]이 수득된다. 따라서 아미노실리콘(S1)은 3[(2-아미노에틸)아미노]프로필-(메틸)실록시 단위를 가지는 폴리디메틸실록산 72.5% 및 3[(2-아미노에틸)아미노]프로필-(메틸)실록시 단위가 없는 폴리디메틸실록산 27.5%로 구성된다.

[0323] 실시예 3

[0324] [아실아미노실리콘(A1)]

[0325] 실시예 2에 따라서 제조된 아미노실리콘(S1) 320g을 반응기에 충전시키고, 테트라하이드로푸란 100ml를 첨가하며, 혼합물을 교반하면서 40℃로 가열하고, 말레산 무수물 48g을 첨가하며, 교반은 40℃에서 30분 동안 지속한다. 40분 후에, 산도를 0.5M 수산화나트륨 수용액을 이용하여 적정에 의해 결정한다. 카르복실레이트 수는

1.04meq/g이다. 메타중아황산나트륨 45.6g 및 물 100g 중 수성 30% 수산화나트륨 30.4g의 수용액을 교반하면서 첨가하고, 교반은 20분 동안 지속한 다음, 물 250g을 첨가하고, 혼합물을 질소 유동 하에서 60℃로 가열하여 테트라하이드로푸란을 제거한다. 건조 물질 함량이 48.6%인 페이스트가 수득된다. 아황산화도가 말레산 무수물에 대하여 90%이고($NaHSO_3$으로서 비반응 중아황산나트륨의 적정에 의함), (S1) 1g에 대하여 설포네이트 수는 1.207meq/g이다.

[0326] 실시예 4

[0327] [조성물(F1)]

[0328] 실시예 1에 따라서 제조된 디에스테르(B21) 300g을 반응기에 제공하고, 교반하면서 60 내지 70℃로 가열한다. 말레산 무수물 37.5g을 첨가하고, 교반은 이 온도에서 15분 동안 지속한다. 실시예 2에서 제조된 아미노실리콘(S1)을 270g을 첨가하고, 교반을 70분 동안 지속한다. 이 시점에서 산도를 0.5M 수산화나트륨 수용액을 이용하여 적정에 의해 결정한다: 카르복실레이트 수는 0.7meq/g이다. 물 300g을 첨가하고, 혼합물을 80 내지 90℃로 가열한다. 메타중아황산나트륨 63g 및 물 155g 중 30% 수산화나트륨 수용액 42g의 용액을 교반하면서 30분에 걸쳐 첨가하고, 교반은 80 내지 90℃에서 지속한다. 반응 생성물의 중량에 대하여 $-SO_3^-$ 함량은 1.3%이다. 말레산 무수물에 대한 아황산화도는 75%이고, (S1) 1g에 대하여 설포네이트 수는 1.04meq/g이다. 물 650g, 30% 수산화나트륨 수용액 47g, 올레오일사르코신 67g 및 NIPACIDE® BIT 20(Nipa LAB's Ltd.의 1,2-벤조티아졸린-3-온을 기반으로 한 시판용 살생물제, Nipa Laboratorien GmbH, 독일) 4g을 교반하면서 첨가하고, 교반은 균질한 분산물이 수득될 때까지 지속한다.

[0329] 실시예 5

[0330] [조성물(F2)]

[0331] 반응기에 실시예 3에서 제조된 페이스트 150g, 물 76g, 디에틸렌글리콜 모노부틸에테르 90g, 30% 수산화나트륨 수용액 38g 및 소듐 도데실벤젠설포네이트 38g을 제공하고, 혼합물을 균질한 분산물이 수득될 때까지 교반한다.

[0332]

[0333] 실시예 6

[0334] [조성물(F3)]

[0335] 스테아르산 107g을 반응기에 제공한다. 폴리에틸렌 글리콜 75g 및 황산 0.7g(98% 농도)을 교반하면서 첨가하고, 혼합물을 95 내지 100℃로 가열하며, 용기 내 잔압이 67 내지 93mbar에 도달하도록 진공을 가한다. 이러한 조건을 3 내지 3.5시간 동안 유지시켜 물 6.5g을 제거한다. 이 시점에서, 적정에 의해 평가된 산도는 2.7mg KOH/g이다. 그 다음 반응 혼합물을 80 내지 90℃로 냉각시키고, 말레산 무수물 18.5g을 첨가한다. 온도를 88 내지 92℃에서 30 내지 40분 동안 유지시킨 다음(산도 = 49mg KOH/g), 반응 혼합물을 50 내지 60분 동안 100 내지 110℃로 가열하고, 이 온도에서 3시간 동안 유지시킨다. 그 다음 반응 혼합물을 120 내지 130℃로 가열하고, 이 온도에서 2 내지 3시간 동안 진공 하(80 내지 93mbar)에서 유지시켜, 물 3g을 제거한다. 이 시점에서, 적정에 의해 결정된 산도는 16.5mg KOH/g이다. 그 다음 혼합물을 60 내지 70℃로 냉각시키고, 말레산 무수물 24g을 교반하면서 첨가하며, 교반은 이 온도에서 15분 동안 지속한 다음, 실시예 2에서 제조된 아미노실리콘(S1) 173.2g을 첨가하고 교반을 70분 동안 지속한다. 이 시점에서 산도를 0.5M 수산화나트륨 수용액을 이용하여 적정에 의해 결정한다. 혼합물의 카르복실레이트 수는 0.79meq/g이다. 물 190g을 첨가하고 혼합물을 80 내지 90℃로 가열한다. 메타중아황산나트륨 40g 및 물 100g 중 30% 수산화나트륨 수용액 27g의 용액을 교반하면서 30분에 걸쳐 첨가하고, 교반은 80 내지 90℃에서 50 내지 60분 동안 지속한다. 반응 생성물 질량에 대하여 $-SO_3^-$ 함량은 1.17%이다. (S1)에 대하여 설포네이트 수는 0.8699meq/g이다. 물 250g, 30% 수산화나트륨 수용액 23g 및 NIPACIDE® BIT 20 4g을 교반하면서 첨가하고, 교반은 균질한 분산물이 수득될 때까지 지속한다. (pH = 7.6. 건조 물질 함량 = 40.0%)

[0336] 실시예 7

[0337] [아실아미노실리콘(A2)]

[0338] 실시예 2에 따라서 제조된 아미노실리콘(S1) 101.8g을 반응기에 충전시키고, 테트라하이드로푸란 50ml를 교반하면서 첨가하며, 혼합물을 교반하면서 70℃로 가열한다. 말레산 무수물 15g을 첨가하고, 온도를 80℃로 상승시키며; 교반은 30분 동안 지속한다. 산도를 0.5M 수산화나트륨 수용액을 이용하여 적정에 의해 결정한다. 카르복실레이트 값은 0.93meq/g이다. 실시예 1에서 제조된 디에스테르 [계면활성제(B21)] 113g 및 물 113g을 교반하면서 첨가한다. 60℃에서 메타중아황산나트륨 18g 및 물 58g 중 30% 수산화나트륨 수용액 12g의 용액을 교반하면서 첨가하고, 교반은 50 내지 60분 동안 지속한다. 반응 생성물의 $-SO_3^-$ 함량은 0.7%이고, (S1)에 대하여 설포네이트 수는 0.374meq/g이다. 그 다음, 혼합물을 질소 유동 하에서 60℃로 가열하여 테트라하이드로푸란을 제거한다. 증류가 끝날 무렵에 물 70g을 첨가한다. 건조 물질 함량이 47.9%이고 pH가 5.7인 페이스트가 수득된다.

[0339] 실시예 8

[0340] [계면활성제(B22)]

[0341] 올레산 196g을 반응기에 제공한다. 폴리에틸렌 글리콜 200 139g 및 메탄설폰산 1.3g을 교반하면서 첨가하고, 혼합물을 90 내지 105℃로 가열하며, 용기 내 잔압이 67 내지 93mbar에 도달하도록 진공을 가한다. 이러한 조건을 3 내지 3.5시간 동안 유지시켜 물 12.5g을 제거한다. 그 다음, 반응 혼합물(323.8g)을 80 내지 90℃로 냉각시키고, 말레산 무수물 34.1g을 첨가한다. 약한 발열 반응이 일어난 다음, 온도를 88 내지 92℃에서 30 내지 40분 동안 유지시킨 다음, 반응 혼합물을 진공 상태(잔압 67 내지 80mbar)에서 50 내지 60분 동안 100 내지 110℃로 가열하고, 이 온도에서 3시간 동안 유지시키는 한편, 응측수를 증류시킨다. 그 다음 반응 혼합물을 120 내지 130℃로 가열하고, 이 온도에서 2 내지 3시간 동안 유지시키며, 증류를 지속한다. 물 6.3g을 증류시킨다. 수율 351.6g.

[0342] 실시예 9

[0343] [계면활성제(B32)]

[0344] 실시예 8의 생성물 351.6g을 반응기에 제공하고, 80 내지 90℃로 가열한다. 메타중아황산나트륨 33g 및 물 88g 중 30% NaOH 수용액 27.5g의 수용액을 교반하면서 첨가하고, 혼합물을 85 내지 98℃로 가열하며, 교반은 이 온도에서 2 내지 3시간 동안 지속한다. ($-SO_3^-$% = 3.8%).

[0345] 실시예 10

[0346] [아실아미노실리콘(A3)]

[0347] 실시예 2에 따라서 제조된 아미노실리콘(S1) 201g 및 테트라하이드로푸란 100g을 반응기에 충전시키고, 혼합물을 교반하면서 40℃로 가열한다. 말레산 무수물 30g을 첨가하고, 교반은 40℃에서 30분 동안 지속한다. 40분 후 산도를 0.5M 수산화나트륨 수용액을 이용하여 적정에 의해 결정한다. 카르복실레이트 값은 1.01meq/g이다. 메타중아황산나트륨 9.4g 및 물 23g 중 30% 수산화나트륨 수용액 6.3g의 수용액을 교반하면서 첨가하고, 교반은 15 내지 20분 동안 35 내지 40℃에서 지속한다. 건조 물질 함량이 72%이고 잔류 중아황산염이 0.63g인 페이스트가 수득된다. 몰 아황산화 수율 = 31%(말레산 무수물의 몰수에 대하여, $NaHSO_3$으로서 비반응 중아황산나트륨의 적정에 의함). (S1) 1g에 대하여 설포네이트 수는 0.412meq/g이다.

[0348] 실시예 11

[0349] [아실아미노실리콘(A4)]

[0350] 실시예 2에 따라서 제조된 아미노실리콘(S1) 320g 및 테트라하이드로푸란 100g을 반응기에 충전시키고, 혼합물

을 교반하면서 40℃로 가열한다. 말레산 무수물 47g을 첨가하고, 교반은 40℃에서 30분 동안 지속한다. 40분 후 산도를 0.5M 수산화나트륨 수용액을 이용하여 적정에 의해 결정한다: 카르복실레이트 값은 1.01meq/g이다. 메타중아황산나트륨 30g 및 물 80g 중 30% 수산화나트륨 수용액 20g의 수용액을 교반하면서 첨가하고, 교반은 80 내지 90분 동안 35 내지 40℃에서 지속한다. 건조 물질 함량이 68%이고 잔류 중아황산염이 1.36g인 페이스트가 수득된다. 몰 아황산화 수율 = 62.8%(말레산 무수물에 대한 것임, $NaHSO_3$으로서 잔류하는 비반응 중아황산나트륨의 적정에 의함). (S1) 1g에 대하여 설포네이트 수는 0.821meq/g이다.

[0351] 실시예 12

[0352] [조성물(F4)]

[0353] 아실아미노실리콘(A3)을 포함하는 실시예 10의 생성물 216g, 실시예 9의 생성물 200g, 올레오일사르코신 33g 및 pH가 6.5에 도달하도록 하는 수성 30% 수산화나트륨의 양을 반응기에 충전시킨다. 물 400g을 첨가하고, 테트라하이드로푸란을 감압(125mbar) 하에서 증류에 의해 제거한다. 그 다음 건조 물질 함량이 40.2%에 도달하도록 물을 첨가한다.

[0354] 실시예 13

[0355] [조성물(F5)]

[0356] 아실아미노실리콘(A4)을 포함하는 실시예 11의 생성물 244.2g, 실시예 9의 생성물 200g, 올레오일사르코신 33g 및 pH가 7.0에 도달하도록 하는 30% 수산화나트륨 수용액의 양을 반응기에 충전시킨다. 물 400g을 첨가하고, 테트라하이드로푸란을 감압(125mbar) 하에서 증류에 의해 제거한다. 그 다음 건조 물질 함량이 40.0%에 도달하도록 물을 첨가한다.

[0357] 실시예 14

[0358] [조성물(F6)]

[0359] 우지 아민 100g을 반응기에 충전시키고, 실시예 2에 따라 제조된 아미노실리콘(S1) 100g을 교반하면서 첨가하며, 혼합물을 교반하면서 80 내지 85℃로 가열한다. 이 온도에서 말레산 무수물 52g을 첨가하고, 교반은 80℃에서 90분 동안 지속한다. 산도를 0.5M 수산화나트륨 수용액을 이용하여 적정에 의해 결정한다: 카르복실레이트 값은 2.2meq/g이다. 물 100g과 수산화나트륨 21g을 첨가하고 혼합물을 교반하면서 80 내지 85℃로 가열한다. 메타중아황산나트륨 51g 및 물 150g 중 30% 수산화나트륨 수용액 33g의 용액을 교반하면서 30분에 걸쳐 첨가하고, 교반은 90분 동안 80 내지 85℃에서 지속한다. 그 다음 $-SO_3^-$ 함량을 잔류하는 아황산염 함량의 적정에 의해 결정한다(잔류하는 아황산나트륨 = 3.85%, 설포네이트 이온 함량 0.15%, 몰 아황산화 수율 = 55%). 올레오일 사르코신 30g, 물 150g 및 pH 6.2가 주어지는 수산화나트륨을 첨가한다. 건조 물질 함량이 40.5%인 수성 조성물이 수득된다.

[0360] 실시예 15

[0361] [아미노실리콘(S2)]

[0362] 오버헤드 교반기, 응축기, 적하 깔때기 및 온도계가 장착된 폐관에 α,ω-(디하이드록시)-폴리디메틸실록산 200g, N-[3-(디메톡시 메틸 실릴)프로필]에틸렌 디아민 100g, 옥타메틸사이클로테트라실록산 200g 및 테트라부틸암모늄 하이드록사이드 1.3g을 제공한다. 이 혼합물을 온화한 질소 유동 하에서 교반하면서 1.5시간 이내에 70℃로 서서히 가열하고, 교반은 이 온도에서 4시간 동안 지속한다. 그 다음 반응 혼합물을 1.5시간 이내에 120℃로 가열하여 촉매를 파괴한 다음, 25 내지 30℃로 냉각시키고, 다시 120℃로 가열한다. 이 온도에서 40 내지 53mbar의 잔압을 제공하도록 진공을 가한다. 이 시점에서 혼합물을 1.5시간 이내에 150℃로 가열하고, 150℃ 및 40 내지 53mbar에서 1.5시간 동안 유지시켜 실리콘 단쇄 및 부산물 50g을 제거한다. 아민 수가 2.2meq/g(적정에 의해 결정됨)인 아미노폴리오르가노실록산[아미노실리콘(S2)]이 수득된다.

[0363] 실시예 16

[0364] [조성물(F7)]

[0365] 반응기에 실시예 1의 계면활성제(B21) 150g을 충전하고, 교반하면서 60 내지 70℃로 가열한다. 말레산 무수물 29g을 첨가하고, 교반은 15분 동안 60 내지 70℃에서 지속한 다음, 실시예 15의 아미노실리콘(S2) 136g을 첨가한다. 산도를 0.5M 수산화나트륨 수용액을 이용하여 적정에 의해 결정한다: 카르복실레이트 수는 0.97meq/g이다. 물 150g을 첨가하고, 혼합물을 80 내지 90℃로 교반하면서 가열한다. 메타중아황산나트륨 33g 및 물 150g 중 30% 수산화나트륨 수용액 22g의 용액을 교반하면서 30분에 걸쳐 첨가하고, 교반은 90분 동안 80 내지 90℃에서 지속한다. 그 다음 $-SO_3^-$ 함량을 잔류하는 아황산염 함량의 적정에 의해 결정한다(설포네이트 이온 함량 0.87%). 물 200g, 30% 수산화나트륨 수용액 25g, 올레오일 사르코신 33.5g 및 NIPACIDE® BIT 20 4g을 교반하면서 첨가하여 균질한 수성 조성물을 제공한다.

[0366] 실시예 17

[0367] [아미노실리콘(S3)]

[0368] 실시예 15를 반복하는데, N-[3-(디메톡시 메틸 실릴)프로필]에틸렌 디아민 100g 대신에 이를 160g 이용하는 것에 차이가 있다. 아민 수가 3.2meq/g(적정에 의해 결정됨)인 아미노폴리오르가노실록산[아미노실리콘(S3)]이 수득된다. 150℃ 및 40 내지 53mbar에서의 증류에 의해 제거된 실리콘 단쇄 및 부산물은 116g이다.

[0369] 실시예 18

[0370] [조성물(F8)]

[0371] 실시예 16을 반복하는데, 말레산 무수물 29g 대신에 이를 42.6g 이용하고, 아미노실리콘(S2) 대신에 동량의 아미노실리콘(S3)을 이용하는 것에 차이가 있다. 말레산 무수물을 포함하는 중간 첨가 생성물의 카르복실레이트 수는 1.2meq/g이다. 메타중아황산나트륨과의 반응 이후, 설포네이트 이온 함량은 0.9%이다. 물 200g, 30% 수산화나트륨 수용액 25g, 올레오일 사르코신 33.5g 및 NIPACIDE® BIT 20 4g을 교반하면서 첨가할 때, 균질한 수성 조성물이 수득된다.

[0372] 실시예 19

[0373] [아미노실리콘(S4)]

[0374] 실시예 15를 반복하는데, N-[3-(디메톡시 메틸 실릴)프로필]에틸렌 디아민 100g 대신에 N-[3-(트리메톡시 실릴)프로필]아민 117.6g을 이용하는 것에 차이가 있다. 아민 수가 1.496meq/g(적정에 의해 결정됨)인 아미노폴리오르가노실록산[아미노실리콘(S4)]이 수득된다. 150℃ 및 40 내지 53mbar에서의 증류에 의해 제거된 실리콘 단쇄 및 부산물은 113.6g이다.

[0375] 실시예 20

[0376] [조성물(F9)]

[0377] 반응기에 실시예 1의 계면활성제(B21) 120g을 충전하고, 교반하면서 60 내지 70℃로 가열한다. 말레산 무수물 16.1g을 첨가하고, 교반은 15분 동안 60 내지 70℃에서 지속한 다음, 실시예 19의 아미노실리콘(S4) 110g을 첨가한다. 산도를 0.5M 수산화나트륨 수용액을 이용하여 적정에 의해 결정한다: 카르복실레이트 수는 0.86meq/g이다. 메타중아황산나트륨 25.6g 및 물 214g 중 30% 수산화나트륨 수용액 17g의 용액을 교반하면서 30분에 걸쳐 첨가하고, 80 내지 85℃로 가열하며, 교반은 90분 동안 80 내지 85℃에서 지속한다. 그 다음 $-SO_3^-$ 함량은 반응 생성물 질량에 대하여 1.3%이다. 말레산 무수물에 대한 아황산화도는 75%이고, 설포네이트 수는 (S4) 1g에 대하

여 1.27meq/g이다. 물 247g, 30% 수산화나트륨 수용액 23g, 올레오일 사르코신 27.4g 및 NIPACIDE® BIT 20 1.6g을 교반하면서 첨가하여 균질한 수성 조성물(pH가 6.7이고 건조 물질 함량이 38.6%인 황색 페이스트)을 제공한다.

[0378] 실시예 21

[0379] [아미노실리콘(S5)]

[0380] 오버헤드 교반기, 응축기, 적하 깔때기 및 온도계가 장착된 폐관에 α,ω-(디하이드록시)-폴리디메틸실록산 200g, N-[3-(트리메톡시실릴)프로필]디에틸렌 트리아민 50g, 옥타메틸사이클로테트라실록산 200g, 테트라하이드로푸란 300g 및 테트라부틸암모늄 하이드록사이드 1.3g을 제공한다. 이 혼합물을 온화한 질소 유동 하에서 교반하면서 1.5시간 이내에 70℃로 서서히 가열하고, 교반은 이 온도에서 4시간 동안 지속한다. 그 다음 반응 혼합물을 1.5시간 이내에 120℃로 가열하여 촉매를 파괴하고 테트라하이드로푸란을 제거한 다음, 25 내지 30℃로 냉각시키고, 다시 120℃로 가열한다. 이 온도에서 40 내지 53mbar의 잔압을 제공하도록 진공을 가한다. 이 시점에서 혼합물을 1.5시간 이내에 150℃로 가열하고, 150℃ 및 40 내지 53mbar에서 1.5시간 동안 유지시켜 실리콘 단쇄 및 부산물 70g을 제거한다. 아민 수가 1.6meq/g(적정에 의해 결정됨)인 아미노폴리오르가노실록산[아미노실리콘(S5)]이 수득된다.

[0381] 실시예 22

[0382] [조성물(F10)]

[0383] 반응기에 실시예 1의 계면활성제(B21) 120g을 충전하고, 교반하면서 60 내지 70℃로 가열한다. 말레산 무수물 17.6g을 첨가하고, 교반은 15분 동안 60 내지 70℃에서 지속한 다음, 실시예 21의 아미노실리콘(S5) 110g을 첨가한다. 산도를 0.5M 수산화나트륨 수용액을 이용하여 적정에 의해 결정한다: 카르복실레이트 수는 0.70meq/g이다. 메타중아황산나트륨 28g 및 물 220g 중 30% 수산화나트륨 수용액 18.6g의 용액을 교반하면서 30분에 걸쳐 첨가하고, 80 내지 85℃로 가열하며, 교반은 90분 동안 80 내지 85℃에서 지속한다. 그 다음 $-SO_3^-$ 함량은 반응 생성물 질량에 대하여 1.1%이다. 말레산 무수물에 대한 아황산화도는 76%이고, 설포네이트 수는 (S5) 1g에 대하여 1.37meq/g이다. 물 250g, 30% 수산화나트륨 수용액 25g, 올레오일 사르코신 30g 및 22℃에서 NIPACIDE® BIT 20 1.64g을 교반하면서 첨가하여 균질한 수성 조성물(pH가 6.2이고 건조 물질 함량이 39%인 황색 페이스트)을 제공한다.

[0384] 적용예 A

[0385] 1.2 내지 1.3㎜의 두께로 세이빙한 습윤 블루 송아지 가죽(스페인, 중량 카테고리 30kg)을 드럼 내에 충전시킨다. 35℃의 물 200%, 탈지제(알칸올 몰 당 에틸렌 옥사이드 7몰로 에톡실화된 C_{12-15}-알칸올) 0.5% 및 아세트산 0.5%를 첨가하고, 드럼의 스위치를 키며, 드러밍을 30분 동안 수행한다. 배스를 배수시킨다. 35℃의 물 100%, 포름산나트륨 2% 및 중탄산나트륨 0.5%를 첨가하고, 드러밍을 60분 동안 지속한다. 횡단면의 pH는 균일하게 5.0이다. 배스를 배수시킨다. 35℃의 물 200%를 첨가하고, 드러밍을 5분 동안 수행한다. 그 다음, 배스를 배수시킨다. 35℃의 물 100%의 및 포름알데히드와 반응한 설포메틸화 디하이드록시디페닐설폰을 기반으로 한 재무두질용 신탄 5% 및 페놀계 신탄(포름알데히드 및 우레아와 설폰화 페놀의 반응 생성물) 5%를 첨가하고, 드러밍을 60분 동안 수행한다. 흑색 염료 C.I. Acid Black 210 3%를 첨가하고 드러밍을 1시간 동안 지속한 다음, 50℃의 물 200% 및 포름산 1.5%를 첨가하고, 드러밍을 30분 동안 지속한 다음, 배스를 배수시킨다. 50℃의 물 200%를 첨가하고, 드러밍을 5분 동안 수행한다. 그 다음, 배스를 배수시킨다. 50℃의 물 100% 및 실시예 4의 가지제 조성물(F1) 10%를 첨가하고, 드러밍을 60분 동안 수행한다. 포름산 0.5%를 첨가하고, 드러밍을 20분 동안 지속한 다음, 배스를 배수시킨다. 18℃의 물 200%를 첨가하고, 드러밍을 5분 동안 수행한다. 그 다음 배스를 배수시킨다. 가죽을 꺼내고, 탈수하며, 70℃에서 3분 동안 진공 건조시키고, 널어서 건조시키며, 스테이킹하고 컨디셔닝(conditioned)시킨다. 만족스러운 특성, 특히 침투, 인장 특성, 감촉, 친수성, 공기 및 증기 투과성, 및 견뢰도 및 실질적인 비포깅(non-fogging)을 가지는 가지되고 흑색으로 염색된 가죽이 수득된다.

[0386] 적용예 B

[0387] 적용예 A를 반복하는데, 크롬으로 무두질된 가죽(중량 카테고리가 30kg인 스페인 습윤 블루 송아지 가죽) 대신에 하기와 같이 무두질한, 무두질된 소 가죽을 이용하는 것에 차이가 있다:

[0388] a) 탈회 및 연화:

[0389] 2.4 내지 2.6mm의 두께로 제육되고 할피된 소의 석회처리된 하이드(중량 카테고리가 30kg인 스위스 황소 하이드)를 25℃의 물 200%, 탈지제(알칸올 몰 당 에틸렌 옥사이드 7몰로 에톡실화된 C_{12-15}-알칸올) 0.1% 및 암모늄계 탈회제(염화암모늄 및 황산암모늄) 0.2%와 함께 드럼에 충전시키고, 20분 동안 드러밍한다. 그 다음 배스를 배수시키고, 35℃의 물 50%, 상기 언급한 탈지제 0.1%, 상기 언급한 암모늄계 탈회제 0.5%의 새로운 배스를 드럼에 충전시키고, 드러밍을 15분 동안 지속한다. 추가의 암모늄계 탈회제 0.5% 및 70%의 붕산과 30%의 혼합 유기산(동일 부의 아디프산, 글루타르산 및 석신산)의 혼합물 0.8%를 첨가하고, 드러밍을 90분 둥안 수행한다. Feliderm® Bate PB1 p(Clariant의 췌장 효소 기반 베이트, 스위스) 0.6%를 첨가하고, 드러밍을 30분 동안 지속한 다음, 배스를 배수시킨다. 물 300%를 첨가하고, 드러밍을 35℃에서 15분 동안 수행한 다음, 배스를 배수시킨다.

[0390] b) 무두질:

[0391] 20℃의 물 30% 및 소듐 4-[(4',6'-디클로로-1',3',5'-트리아지닐-2')-아미노]-벤젠설포네이트 20%를 함유하고 인산수소이나트륨 및 인산이수소일나트륨을 이용하여 pH 5로 완충한 무두질용 수성 조성물 10%의 새로운 배스를 첨가하고, 드러밍을 60분 동안 수행한 다음, 배스를 120분 동안 30℃로 가열하고, 드러밍을 30 내지 35℃에서 밤새 지속한다. 그 다음 배스를 배수시킨다. 20℃의 물 300%를 첨가하고, 드러밍을 30분 동안 지속한 다음, 배스를 배수시키고, 가죽을 꺼내며, 무두질대에 걸고(horsed up) 탈수시킨다.

[0392] c) 보충적인 무두질:

[0393] 밤새 드러밍한 이후, 양이온성 계면활성제 2-(8-헵타데세닐)-4,5-디하이드로-1,3-비스(2-하이드록시에틸)-1H-이미다졸륨 클로라이드 1%를 첨가하고, 드러밍을 60분 동안 수행한다. 그 다음, 포름알데히드와 반응한 설포메틸화 디하이드록시디페닐설폰을 기반으로 한 신탄 1%를 첨가하고 드러밍을 120분 동안 35℃에서 지속한다. 그 다음 배스를 배수시킨다. 20℃의 물 300% 및 Preventol® WB(Bayer의 살생물제, 독일) 0.2%를 첨가하고, 드러밍을 30분 동안 지속한다. 그 다음, 배스를 배수시키고, 가죽을 꺼내며, 무두질대에 걸고 탈수시킨다. 그 다음 이렇게 수득한 가죽을 탈수시키고, 할피하며 1.3 내지 1.4mm로 셰이빙한다.

[0394] d) 재무두질, 유화 및 염색

[0395] 탈수시키고, 할피하며 셰이빙한 가죽을 드럼에 넣고, 30℃의 물 200%, 그 다음 습윤제(알칸올 몰 당 에틸렌 옥사이드 7몰로 에톡실화된 C_{12-15}-알칸올) 0.3%를 첨가하고, 드럼의 스위치를 키며, 드러밍을 15분 동안 수행한 다음, 배스를 배수시킨다. 30℃의 물 200%, 그 다음 실시예 4의 조성물(F1) 4%를 첨가하고, 드러밍을 30분 동안 지속한다. 포름알데히드와 반응한 설포메틸화 디하이드록시디페닐설폰을 기반으로 한 재무두질용 신탄 10%를 첨가하고, 드러밍을 90분 동안 수행한 다음, 배스를 배수시킨다. 25℃의 물 200%를 첨가하고, 드러밍을 5분 동안 지속한 다음, 배스를 배수시킨다. 20℃의 물 50%, 타라(Tara; 카에살피니아 스피노사(Caesalpinia Spinosa)의 꼬투리 추출물인, 시판용 식물성 무두질제 분말) 15%, 설포메틸화 디하이드록시디페닐설폰을 기반으로 한 재무두질용 신탄 15%를 첨가하고, 드러밍을 90분 동안 지속한다. 55℃의 물 150% 및 포름산 1%를 첨가하고, 드러밍을 60분 동안 수행한 다음, 배스를 배수시킨다. 25℃의 물 200%를 첨가하고 드러밍을 5분 동안 지속한 다음, 배스를 배수시킨다. 20℃의 물 30% 및 흑색 염료 C.I. Acid Black 210 3%를 첨가하고, 드러밍을 60분 동안 지속한 다음, 55℃의 물 100%를 첨가하고, 드러밍을 10분 동안 지속한 다음, 실시예 4의 조성물(F1) 7%를 첨가하고, 드

러밍을 60분 동안 지속한 다음, 포름산 1%를 첨가하고, 드러밍을 10분 동안 수행한 다음, 포름산을 추가로 2% 첨가하고 드러밍을 40분 동안 수행한 다음, 배스를 배수시킨다. 25℃의 물 200%를 첨가하고, 드러밍을 10분 동안 수행한 다음, 배스를 배수시키고, 가죽을 꺼내며, 탈수시키고, 70℃에서 3분 동안 진공 건조시키며, 널어서 건조시키고, 스테이킹하며, 컨디셔닝시킨다.

[0396] 만족스러운 특성, 특히 침투, 인장 특성, 감촉, 친수성, 증기 투과성, 견뢰도 및 실질적인 비포깅을 가지는 가지되고 흑색으로 염색된 가죽이 수득된다.

[0397] 실시예 4의 가지 조성물(F1)과 동일한 방법으로, 실시예 5, 6, 12, 13, 14, 16, 18, 20 및 22의 가지 조성물(F2), (F3), (F4), (F5), (F6), (F7), (F8), (F9) 및 (F10)을 적용예 A 및 적용예 B에서 이용하여 만족스러운 특성, 특히 침투, 인장 특성, 감촉, 친수성, 증기 투과성, 견뢰도 및 실질적인 비포깅을 가지는 가지되고 흑색으로 염색된 가죽이 제공된다.