(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
C14C 1/06
C14C 1/08

(11) 공개번호 10-2004-0099330
(43) 공개일자 2004년11월26일

(21) 출원번호 10-2004-7014508
(22) 출원일자 2004년09월15일
번역문 제출일자 2004년09월15일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2003/002504
(87) 국제공개번호 WO 2003/078664
(86) 국제출원출원일자 2003년03월12일
(87) 국제공개일자 2003년09월25일

(30) 우선권주장 10211670.9 2002년03월15일 독일(DE)
10214776.0 2002년04월03일 독일(DE)

(71) 출원인 바스프 악티엔게젤샤프트
독일 데-67056 루드빅샤펜

(72) 발명자 휘퍼슈테판
독일 67063 루트비히스하펜 바우에른비젠 슈트라쎄 21

파브스트군터
독일 68165 만하임 가우스슈트라쎄 12

타에거틸만뤼데케
독일 64342 제하임-유겐하임 브레스라우어 슈트라쎄 35

슈뢰더슈테판
독일 67271 노이라이닝엔 운터가세 48

라말레필리페
독일 67271 람프스하임 발슈트라쎄 11

(74) 대리인 강승옥

심사청구 : 없음

(54) 피혁 제조에 있어서 여러 자리 전해질의 용도

요약

본 발명은 1종 이상의 유기 여러 자리 전해질을 사용하여 피혁 제조에 있어서의 반제품 및 중간체를 제조하는 방법으로서:

(a) 탈모 처리 직전 또는 탈모 처리 동안에, 염 중량을 기준으로 석회 0 내지 0.7 중량% 및 1종 이상의 여러 자리 전해질을 첨가하는 단계,

(b) 탈회 처리 전 또는 탈회 처리 동안에, 1종 이상의 여러 자리 전해질을 첨가하는 단계,

(c) 효해 처리 전 또는 효해 처리 동안에, 1종 이상의 여러 자리 전해질을 첨가하는 단계, 및

(d) 침산 처리 직전 또는 침산 처리에서, 나피 중량을 기준으로 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 염 총량 0 내지 3 중량% 및 1종 이상의 여러 자리 전해질을 첨가하는 단계

중 1 단계 이상을 포함하는 제조 방법에 관한 것이다.

색인어

없음.

명세서

기술분야

본 발명은 피혁(leather) 또는 스킨(skin) 제조를 위한 1종 이상의 유기 여러 자리 전해질(polyelectrolyte)의 용도에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 1종 이상의 유기 여러 자리 전해질을 사용하여 피혁 제조에 있어서의 반제품(semifinished product) 및 중간체를 제조하는 방법으로서:

(a) 탈모 처리(liming) 직전 또는 탈모 처리 동안에, 염 중량(salted weight)을 기준으로 석회 0 내지 0.7 중량% 및 1종 이상의 여러 자리 전해질을 첨가하는 단계,

(b) 탈회 처리(deliming) 전 또는 탈회 처리 동안에, 1종 이상의 여러 자리 전해질을 첨가하는 단계,

(c) 효해 처리(bating) 전 또는 효해 처리 동안에, 1종 이상의 여러 자리 전해질을 첨가하는 단계, 및

(d) 침산 처리(pickling) 직전 또는 침산 처리에서, 나피(pelt) 중량을 기준으로 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 염 총량 0 내지 3 중량% 및 1종 이상의 여러 자리 전해질을 첨가하는 단계

중 1 단계 이상을 포함하는 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

피혁 제조 과정에서, 강알칼리로부터 산성에 걸치는 pH 범위를 통하여 가죽(hide)을 1회 이상 통과시킨다. 이러한 과정에서, 동물 가죽의 중요 성분인 콜라겐이 음이온적으로, 중성적으로 또는 쯔비터이온적으로 및 양이온적으로 다양한 전하 상태로 전환된다. 특히, 산성 pH에서, 산성 플럼핑(acid plumping)이라고도 지칭되는 플럼핑이 관찰된다. 일반적으로, 상기와 같은 플럼핑은 유제 처리(tanning)되는 가죽에 비가역적인 손상을 유발한다. 특히, 매우 성긴 은면(loose grain)을 유발하며, 또 인장 강도(tensile strength)를 매우 감소시킨다. 문헌[F. Stather, Gerbereichemie und Gerbereitechnologie, Akademie Verlag Berlin, 3rd edition, page 84, 1957]을 참조하라.

플럼핑을 회피하기 위하여, 무두질 시에, 침산 처리용 묽은 산 용액(pickle liquor) 또는 침산 제제에 상당량의 소듐 클로라이드, 일반적으로 나피 중량을 기준으로 4 내지 7 중량%의 소듐 클로라이드를 첨가하는 것이 통상적이다. 이로 인하여, 폐수 중에 상당한 양의 염 적하물이 포함되게 된다.

나프탈렌설폰산 또는 나프톨설폰산에 기초한 비플럼핑 산(nonplumping acid) 및 상응하는 알칼리 금속 염을 사용하려는 시도가 이미 있었다. 예를 들어, 문헌[E. Heidemann, Fundamentals of Leather Manufacturing, Roether-Verlag Darmstadt, pages 197-9, 1993]을 참조하라. 비플럼핑 산의 사용에 의하여 상기 염 적하물이 감소될 수 있으나, 동시에 그 폐수의 COD가 상당히 증가하는 것으로 관찰된다. 또한, 전술한 비플럼핑 산의 열등한 생분해성 때문에, 유제 처리 과정 의 환경 친화성이 항상 개선될 수 있는 것은 아니다.

플럼핑은 또한 알칼리 pH에서 특히 탈모 처리 중에 발생한다. 통상, CaO 또는 소석회(칼슘 하이드록사이드) 형태의 석회 약 3 중량%를 석회에 첨가한다. 또한, 탈모제(unhairing agent)로서 NaSH 또는 Na_2S 1.5 내지 2 중량%를 상기 석회에 첨가한다. 상기 석회 퍼센트의 일부만이 용해되고, 그 나머지는 비용해 침전물로 남는 것으로 관찰되나, 이는 상기 과정에서 중요하다. 다량의 석회는 상당한 환경 문제를 초래하는 것으로 이야기된다. 따라서, 폐수 중의 상기 칼슘 염 적하물은 값비싼 기구로 감소시켜야 한다. 상기 칼슘을 소듐 하이드록사이드 또는 소듐 카보네이트 형태의 나트륨으로 대체하려는 시도가 문헌[P. Thanikaivelan et al., in JALCA 2001, 96, 222]에 보고되어 있다. 그러나, 그 결과는 만족스러운 것이 아니었다. 따라서, 소듐 카보네이트 또는 소듐 비카보네이트를 사용하여 제조한 피혁은

시판용으로 충분히 부드럽지 않았다(p 225). 또한, 소듐 하이드록사이드를 사용하는 경우, 일반적으로 불만족스러운 가공성을 가진 피혁이 제조되었다.

문헌[J.H. Bowes et al., J. Biochem. (1950), 46, 1-8 및 524-9]에서는 알칼리성 용액에서 콜라겐의 플럼핑을 보고한다. 특히, pH 11.5 미만의 알칼리성 용액에서는, 콜라겐의 두드러진 플럼핑이 관찰된다.

DE 29 42 964에서는 피켄처(Fikentscher)에 따라 측정 시 K 값이 10 내지 150인 폴리아크릴산을 첨가하면 탈모 처리 동안 석회의 양을 50 % 까지 감소시킬 수 있다고 공개한다(제4면, 제14행). 더 적은 석회 블라스트(lime blast)를 갖는 더 부드러운 나피 및 피혁이 얻어진다(실시예 5 및 6).

DE 29 42 858에서는 피켄처에 따라 측정 시 K 값이 150 이상인 폴리아크릴산을 첨가하여 마멸(abrasion) 영역의 형성을 감소시킬 수 있다고 공개한다. 그러나, 그러한 고분자량을 갖는 폴리아크릴산은 취급하기가 어렵다. 왜냐하면, 그러한 고분자량의 폴리아크릴산을 단지 1 중량%만 함유하는 용액도 점도가 너무 높아서 그 용액을 적용할 수 없기 때문이다.

DE 19 30 225에서는 나피 중량을 기준으로 침산 처리용 소듐 클로라이드 5 중량%를 함유하는 종래의 침산 처리용 묽은 산 용액(pickle)을 위한 첨가제로서 디메틸 설페이트로 4차아민화된(quarternized) 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 31.5 부 및 아크릴산 155 부의 공중합체를 사용할 수 있다고 공개한다(실시예 b).

FR 14 15 763에서는 양의 나피를 침산 처리하는 방법을 공개한다. 여기에서는 상기 나피를 기준으로 소듐 클로라이드 5 중량%를 함유하는 종래의 침산 처리용 묽은 산 용액에 폴리아크릴산을 첨가한다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은 선행 기술의 전술한 단점을 회피하는 피혁 제조 방법을 제공하는 것이다. 특히, 본 발명의 목적은 할피 처리(splitting) 중에 더 용이하게 재사용할 수 있는 폐기물을 얻을 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명자들은 피혁 제조에 있어서의 반제품 및 중간체의 제조에 유기 여러 자리 전해질을 사용함으로써 상기 목적을 달성할 수 있음을 밝혀내었다. 따라서, 본 발명은 1종 이상의 유기 여러 자리 전해질을 사용하여 피혁 제조에 있어서의 반 제품 및 중간체를 제조하는 방법으로서:

(a) 탈모 처리 직전 또는 탈모 처리 동안에, 염 중량을 기준으로 석회 0 내지 0.7 중량% 및 1종 이상의 여러 자리 전해질을 첨가하는 단계,

(b) 탈회 처리 전 또는 탈회 처리 동안에, 1종 이상의 여러 자리 전해질을 첨가하는 단계,

(c) 효해 처리 전 또는 효해 처리 동안에, 1종 이상의 여러 자리 전해질을 첨가하는 단계, 및

(d) 침산 처리 직전 또는 침산 처리에서, 나피 중량을 기준으로 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 염 총량 0 내지 3 중량% 및 1종 이상의 여러 자리 전해질을 첨가하는 단계

중 1 단계 이상을 포함하는 제조 방법에 관한 것이다.

피혁 제조 또는 스킨 제조에 있어서의 반제품 또는 중간체는 실제 유제 처리 전 피혁 제조의 다양한 단계 후에 스킨이 되며, 당업자에게 예를 들어 나피 및 침산 처리된 나피로 공지되어 있는, 반제품 및 중간체를 의미하는 것으로 이해된다.

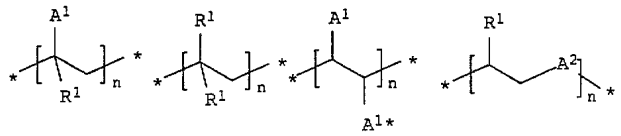
일반적으로, 유기 여러 자리 전해질은 중합체 사슬의 본체부이거나 측쇄 기로서 그것에 부착될 수 있고, 이온으로 해리될 수 있는 다수의 기를 갖는 유기 중합체를 의미하는 것으로 이해된다. 일반적으로, 각각의 랜덤 반복 단위는 수용액 중에서 이온으로 해리될 수 있는 하나 이상의 기를 보유한다. 본 발명에 있어서, 상기 유기 여러 자리 전해질은 이오노머(ionomer), 즉, 많은(그러나 모두는 아님) 반복 단위가 이온으로 해리될 수 있는 기를 보유하는 유기 중합체를 또한 포함한 다. 각 사슬의 말단에 단지 하나 또는 두 개의 이온화 가능한 기를 갖는 중합체, 또는 측쇄 중합체의 경우 다수의 사슬 말단에 대응하는 다수의 해리 가능한 기를 갖는 중합체는 본 발명에 있어서의 여러 자리 전해질 중에 포함되지 않는다.

상기 신규의 방법에 있어서, 다중 염기(polybase), 다중 산(polyacid), 다중 양쪽성 물질(polyampholyte) 또는 그들의 다중 염(polysalt) 또는 그들의 혼합물을 사용할 수 있다. 다중 산은 양성자 제거로 수용성 매질에서 해리되는 유기

여러 자리 전해질을 의미하는 것으로 이해된다. 예를 들어, 폴리비닐 설폰산, 폴리비닐 황산, 폴리비닐 인산, 폴리메타크릴산 또는 폴리아크릴산 또는 공중합체가 있다. 다중 염기는 브뢴스테드 산과 반응하여 양성자 첨가될 수 있는 기 또는 라디칼을 포함하는 유기 여러 자리 전해질을 의미하는 것으로 이해된다. 예를 들어, 폴리에틸렌이민, 폴리비닐아민 또는 폴리비닐피리딘이 있다. 다중 양쪽성 물질은 일반적으로 양성자 제거로 수용성 매질에서 해리되는 반복 단위 및 브뢴스테드 산과 반응하여 양성자 첨가될 수 있는 반복 단위를 모두 포함하는 중합체를 의미하는 것으로 이해된다. 다중 염은 통상 하나씩 또는 특히 다중으로 탈양성자화된 다중 산을 의미하는 것으로 이해된다.

합성 여러 자리 전해질은 상기 신규의 방법에 바람직하게 사용된다.

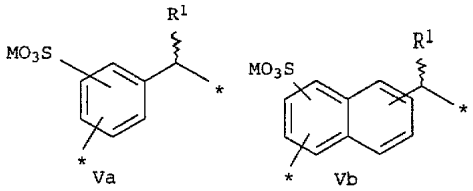
상기 신규의 방법에 사용되는 유기 여러 자리 전해질은 그 자체로 공지되어 있으며, 하기 화학식 I 내지 IV의 동일하거나 상이한 반복 단위 3개 이상을 포함하 는 것이 바람직하다.



I II III IV

본 발명에 있어서의 여러 자리 전해질은, 또한 반복 단위 I 내지 IV를 포함하며, 선형이 아니고, 분지쇄이거나 가교 결합되거나 고차분지쇄(hyperbranched)이거나 덴드리머형(dendrimeric)인 중합체를 의미하는 것으로 이해되는데, 여기에서, 상기 반복 단위 A^1, A^2 및/또는 A^{1*} 은 말단 위치에만 있는 것은 아니다.

상기 신규의 방법에 사용할 수 있는 기타 유기 여러 자리 전해질은 화학식 Va 또는 Vb의 반복 단위 3개 이상을 갖는다:

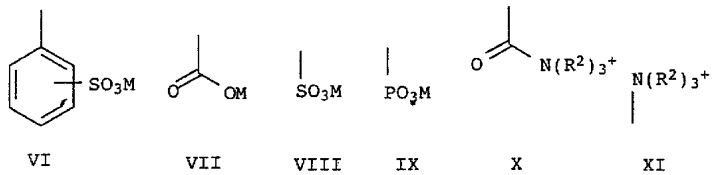


Va Vb

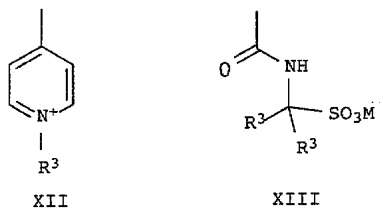
상기 변수들은 다음과 같이 정의된다:

n은 3 내지 50000의 정수, 바람직하게는 20 내지 10000의 정수, 특히 바람직하게는 5000 이하의 정수이다.

A^1, A^{1*} 은 화학식 VI 내지 XIII의 이온성 기 또는 이온화 가능한 기이다.



VI VII VIII IX X XI



XII XIII

여기에서, 상기 변수들은 다음과 같이 정의된다:

각 경우에 있어서, R^1 은 동일하거나 상이하며, 다음과 같은 기로부터 선택된다:

수소, OH, CN,

메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, n-펜틸, 이소펜틸, sec-펜틸, 네오펜틸, 1,2-디메틸프로필, 이소아밀, n-헥실, 이소헥실, sec-헥실, n-헵틸, 이소헵틸, n-옥틸, n-노닐, n-데실, n-도데실, n-헥사데실 및 n-에이코실로부터 선택되는 C_1-C_{20}-알킬; 바람직하게는 C_1-C_6-알킬, 예를 들어, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, n-펜틸, 이소펜틸, sec-펜틸, 네오펜틸, 1,2-디메틸프로필, 이소아밀, n-헥실, 이소헥실 및 sec-헥실, 특히 바람직하게는 C_1-C_4-알킬, 예를 들어, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸 및 tert-부틸;

C_2-C_{20}-하이드록시알킬, 예를 들어, 2-하이드록시-n-프로필, 바람직하게는 ω-C_2-C_{20}-하이드록시알킬, 예를 들어, 2-하이드록시에틸, 2-하이드록시-n-프로필, 3-하이드록시프로필, 4-하이드록시-n-부틸, 6-하이드록시-n-헥실, ω-하이드록시데실, ω-하이드록시-n-도데실, ω-하이드록시-n-헥사데실 또는 ω-하이드록시에이코실;

C_6-C_{14}-아릴, 예를 들어, 페닐, α-나프틸, β-나프틸 또는 9-안트라세닐, 특히, 페닐,

C_1-C_6-알콕시, 예를 들어, 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, 이소부톡시, sec-부톡시, tert-부톡시, n-펜틸옥시, 이소펜틸옥시, n-헥실옥시 및 이소헥실옥시, 특히 바람직하게는 메톡시, 에톡시, n-프로폭시 및 n-부톡시;

카르복실산 에스테르, 예를 들어, $COOCH_3$, $COOC_2H_5$, COO-n-C_3H_7, COO-이소-C_3H_7, COO-n-C_4H_9, COO-이소-C_4H_9, COO-tert-C_4H_9, $COO-CH_2CH(C_2H_5)(C_4H_9)$, $COO-CH_2CH_2OH$, $COO-CH_2-CH_2-CH_2-OH$, $COO-(CH_2)_4-OH$, $COO-(CH_2)_6-OH$, $COO(CH_2-CH_2-O)_r-H$, $COO(CHCH_3-CH_2-O)_r-H$ (여기에서, r은 1 내지 100의 정수, 바람직하게는 2 내지 50의 정수임);

카르복스아미드 $CO-NR^3R^4$ 또는 $CO-NR^3R^4CH_3^+$ 또는 $CO-NR^3R^4C_2H_5^+$,

화학식 $CO-X^1-(CH_2)_m-NR^3R^4$ 또는 $CO-X^1-(CH_2)_m-NR^3R^4CH_3^+$ 또는 $CO-X^1-(CH_2)_m-NR^3R^4C_2H_5^+$ 의 기(여기에서, m은 0 내지 4의 정수, 바람직하게는 2 또는 3이고, X^1은 산소 또는 N-H이며, 존재하는 임의의 양전하 또는 양전하들은 반대 이온, 예를 들어, Cl^- 또는 $CH_3SO_4^-$에 의해 포화됨).

R^2은 다음과 같은 기로부터 선택된다:

수소,

메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, n-펜틸, 이소펜틸, sec-펜틸, 네오펜틸, 1,2-디메틸프로필, 이소아밀, n-헥실, 이소헥실, sec-헥실, n-헵틸, 이소헵틸, n-옥틸, n-노닐, n-데실, n-도데실, n-헥사데실 및 n-에이코실로부터 선택되는 C_1-C_{20}-알킬; 바람직하게는 C_1-C_6-알킬, 예를 들어, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, n-펜틸, 이소펜틸, sec-펜틸, 네오펜틸, 1,2-디메틸프로필, 이소아밀, n-헥실, 이소헥실 및 sec-헥실, 특히 바람직하게는 C_1-C_4-알킬, 예를 들어, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸 및 tert-부틸;

C_3-C_{12}-사이클로알킬, 예를 들어, 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 사이클로옥틸, 사이클로노닐, 사이클로데실, 사이클로운데실 및 사이클로도데실; 바람직하게는 사이클로펜틸, 사이클로헥실 및 사 이클로헵틸;

C_7-C_{13}-아르알킬, 바람직하게는 C_7- 내지 C_{12}-페닐알킬, 예를 들어, 벤질, 1-펜에틸, 2-펜에틸, 1-페닐프로필, 2-페닐프로필, 3-페닐프로필, 네오필 (1-메틸-1-페닐에틸), 1-페닐부틸, 2-페닐부틸, 3-페닐부틸 및 4-페닐부틸, 특히 바람직하게는 벤질;

C_6-C_{14}-아릴, 예를 들어, 페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 1-안트릴, 2-안트릴, 9-안트릴, 1-펜안트릴, 2-펜안트릴, 3-펜안트릴, 4-펜안트릴 및 9-펜안트릴, 바람직하게는 페닐, 1-나프틸 및 2-나프틸, 특히 바람직하게는 페닐;

C_2-C_{20}-하이드록시알킬, 예를 들어, 2-하이드록시-n-프로필, 바람직하게는 ω-C_2-C_{20}-하이드록시알킬, 예를 들어, 2-하이드록시에틸, 2-하이드록시-n-프로필, 3-하이드록시프로필, 4-하이드록시-n-부틸, 6-하이드록시-n-헥실, ω-하이드록시데실, ω-하이드록시-n-도데실, ω-하이드록시-n-헥사데실 또는 ω-하이드록시에이코실, 매우 특히 바람직하게는 2-하이드록시에틸.

R^3 및 R^4 는 동일하거나 상이하며, 수소 및 C_1-C_4-알킬(예를 들어, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸 및 tert-부틸)로부터 선택된다.

A^2 는 이온성 기 또는 이온화 가능한 기, 바람직하게는 -N(R^2)-, -CO-N(R^2)-, -N^+(R^2)$_2$-, -CO-N^+(R^2)$_2$-(여기에서, R^2 는 상기에서 정의한 바와 같음)로부터 선택된다.

상기 신규의 방법에 있어서 양전하를 포화시키기 위하여, 음이온, 예를 들어, 할라이드, 바람직하게는 클로라이드 또는 브로마이드, 및 또한 설페이트, 하이드로젼 설페이트, 포스페이트, 실리케이트, 하이드로젼 포스페이트 및/또는 디하이드로젼 포스페이트를 사용한다.

평균적으로 분자당 하나 이상의 반복 단위에서, R^2 는 수소가 아니다. 즉, 하나 이상의 질소 원자가 완전히 알킬화되거나, 아릴화되거나, 아르알킬화된다.

M은 다음으로부터 선택된다:

수소,

알칼리 금속 이온, 예를 들어, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+ 또는 Cs^+ 또는 그들의 혼합물, 바람직하게 Na^+ 또는 K^+,

화학식 N(R^5)$_4$$^+$ 의 암모늄 이온

(여기에서, R^5 는 동일하거나 상이하며, 다음 기로부터 선택된다:

메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, n-펜틸, 이소펜틸, sec-펜틸, 네오펜틸, 1,2-디메틸프로필, 이소아밀, n-헥실, 이소헥실, sec-헥실, n-헵틸, 이소헵틸, n-옥틸, n-노닐, n-데실, n-도데실, n-헥 사데실 및 n-에이코실로부터 선택된 C_1-C_{20}-알킬; 바람직하게는 C_1-C_6-알킬, 예를 들어, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, n-펜틸, 이소펜틸, sec-펜틸, 네오펜틸, 1,2-디메틸프로필, 이소아밀, n-헥실, 이소헥실, sec-헥실, 특히 바람직하게는 C_1-C_4-알킬, 예를 들어, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸 및 tert-부틸;

C_3-C_{12}-사이클로알킬, 예를 들어, 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 사이클로옥틸, 사이클로노닐, 사이클로데실, 사이클로운데실 및 사이클로도데실; 바람직하게는 사이클로펜틸, 사이클로헥실 및 사이클로헵틸;

C_7-C_{13}-아르알킬, 바람직하게는 C_7- 내지 C_{12}-페닐알킬, 예를 들어, 벤질, 1-펜에틸, 2-펜에틸, 1-페닐프로필, 2-페닐프로필, 3-페닐프로필, 네오필 (1-메틸-1-페닐에틸), 1-페닐부틸, 2-페닐부틸, 3-페닐부틸 및 4-페닐부틸, 특히 바람직하게는 벤질;

C_6-C_{14}-아릴, 예를 들어, 페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 1-안트릴, 2-안트릴, 9-안트릴, 1-펜안트릴, 2-펜안트릴, 3-펜안트릴, 4-펜안트릴 및 9-펜안트릴, 바람직하게는 페닐, 1-나프틸 및 2-나프틸, 특히 바람직하게는 페닐;

C_2-C_{20}-하이드록시알킬, 예를 들어, 2-하이드록시-n-프로필, 바람직하게는 ω-C_2-C_{20}-하이드록시알킬, 예를 들어, 2-하이드록시에틸, 2-하이드록시-n-프로필, 3- 하이드록시프로필, 4-하이드록시-n-부틸, 6-하이드록시-n-헥실, ω-하이드록시데실, ω-하이드록시-n-도데실, ω-하이드록시-n-헥사데실 또는 ω-하이드록시에이코실, 매우 특히 바람직하게는 2-하이드록시에틸,

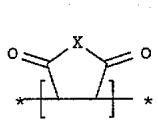
및 특히 수소).

전술한 이온들의 혼합물을 선택할 수도 있다.

바람직한 실시 태양에 있어서, 본 발명에 따라 사용하는 여러 자리 전해질의 반복 단위 III은 A^1 이 COOH이고 A^{1*} 이 COO(CH$_2$-CH$_2$-O)$_r$-H인 방식으로 형성된다.

화학식 I 또는 III에서 반복 단위 A^1 의 15 몰% 이상이 COOH- 또는 COOM 기(M은 전술한 바와 같음)로부터 선택되는 것이 바람직하다.

각 경우에 있어서, 두 개의 라디칼 A^1 및 A^{1*} 은 서로 결합하여, 예를 들어, 하기 화학식 XIV(3개의 고리원)의 방식으로, 1 내지 20개의 고리원을 갖는 2가 고리 시스템을 형성할 수 있다:



XIV

화학식 XIV에 있어서, X는 2가 기, 예를 들어, CH_2, O 또는 NH, N-C_1-C_{20}-알킬 또는 N-이고, 여기에서, 음전하는 전술한 바와 같은 양이온으로 포화되며, 알킬 라디칼은 전술한 정의와 같다.

본 발명에 따라 사용되는 여러 자리 전해질은 카복실기를 함유하는 것이 바 람직한데, 그 카복실기는 유리 산으로서 존재하거나, 완전히 또는 특정 퍼센트가 염으로서, 즉, 중화 형태로 존재할 수 있다. 상기 카복실기의 특정 퍼센트가 중화된다면 바람직하다. 예를 들어, 20 내지 99 몰%, 바람직하게는 50 내지 95 몰% 중화된 카복실기가 적당하다.

매우 특히 바람직하게 사용되는 여러 자리 전해질은 60 몰% 이상의 단량체 아크릴산, 메타크릴산 및 말레산 또는 그들의 혼합물 또는 그 적절한 염으로부터 제조된 고분자량 화합물이다. 이들에는 특히 말레산 무수물의 몰분율이 1 내지 40 %, 특히 1 내지 15 %인 폴리아크릴레이트 또는 폴리아크릴산 말레산 무수물 공중합체가 포함된다.

본 발명에 따라 사용되며 그 자체로 공지되어 있는 여러 자리 전해질을 얻기 위해서, 1종 이상의 공지된 올레핀성 불포화 단량체로 구성된 중합체 또는 공중합체를 공지된 방법으로 합성한다. 중합으로 본 발명에 따라 사용되는 여러 자리 전해질을 제공하는 바람직한 단량체는 올레핀성 불포화 일염기성 또는 다중 염기성 카복실산이다. 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 퓨마르산 및 말레산이 특히 바람직하며, 아크릴산, 메타크릴산 및 말레산이 매우 특히 바람직하다. 중합에 있어서 무수물 형태의 아크릴산, 메타크릴산 및 말레산을 또한 용이하게 사용할 수 있다. 중합에 있어서, 모든 단량체는 유리 산으로서, 전술한 정의에 상응하는 중화 형태의 염으로서, 그리고 유리산 및 염의 혼합물로서 사용할 수 있다. 여러 자리 전해질은 그 자체 공지된 방법에 의해 합성된다. 그 중합은, 예를 들어, DE-A 31 38 574에 기술된 바와 같은 유리 라디칼 방법에 의해 바람직하게 달성된다.

공단량체를 상기 중합에 사용할 수도 있다. 적당한 공단량체의 예는 다음과 같다:

비닐 에테르, 예를 들어, 메틸 비닐 에테르, 에틸 비닐 에테르, 비닐-n-프로필 에테르, 비닐 이소프로필 에테르, n-부틸 비닐 에테르, 비닐 이소부틸 에테르, 비닐 tert-부틸 에테르,

(메트)아크릴산 유도체, 예를 들어, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, tert-부틸아크릴아미드, tert-부틸 아크릴레이트, tert-부틸 메타크릴레이트, 아크릴로니트릴,

올레핀, 예를 들어, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1,3-부타디엔, 이소부텐, 이소프렌, 비닐 클로라이드, 비닐리덴 클로라이드;

비닐방향족, 예를 들어, 스티렌, α-메틸스티렌, 말레이미드, N-메틸말레이미드.

전술한 공단량체의 혼합물이 또한 적당하다.

그 자체가 공지되어 있고, 상기 신규의 방법에서 사용되며, 반복 단위 Va 및/또는 Vb를 갖는 여러 자리 전해질을 얻기 위해서, 통상적으로, 예를 들어 80 내지 120 ℃에서, 그리고 예를 들어 1 내지 20 기압에서, 벤젠설폰산 또는 나프탈렌설폰산을 화학식 R^1-CHO의 알데히드 하나 이상과 축합시킨다.

가수 분해 가능한 단위를 갖는 단량체를 함유하는 여러 자리 전해질의 사용 은 상기 가수 분해되는 단위가 완전히 또는 부분적으로 가수 분해되는 경우에도 본 발명에 따르는 것으로 고려된다.

본 발명에 따라 사용되는 여러 자리 전해질은 수평균 분자량이 500 내지 150000 g, 바람직하게는 1000 내지 70000 g, 특히 바람직하게는 10000 g 까지이다. 상기 분자량 분포의 폭 M_w/M_n 은 1.2 내지 50, 바람직하게는 1.5 내지 15, 특히 바람직하게는 2 내지 15이다.

본 발명에 따라 사용되는 여러 자리 전해질은 분자당 반복 단위 I 내지 IV를 평균적으로 3개 이상 보유하는 것이 바람직하다. 이들 기 또는 반복 단위는 동일하거나, 상이할 수 있다. 본 발명에 따라 사용하는 여러 자리 전해질은 화학식 I 내지 IV의 기를 평균 4개 이상, 특히 바람직하게는 5개 이상 보유한다.

전술한 바와 같은 여러 자리 전해질은 피혁 제조 또는 스킨 제조에 있어서의 반제품 및 중간체의 제조 방법에서 다양한 단계에서 사용할 수 있다.

전술한 바와 같은 여러 자리 전해질은 석회에, 탈회 처리 전 또는 탈회 처리에서, 효해 처리 전 또는 효해 처리에서, 또는 침산 처리 전 또는 침산 처리에서 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명의 특정 양태는 석회에 전술한 유기 여러 자리 전해질을 사용하는 것이고, 본 발명의 추가의 양태는 상기 석회에 전술한 여러 자리 전해질을 사용함으로써 가죽(hide)을 처리하는 방법에 관한 것이다.

이하에서, 중량%로 나타낸 데이터는 달리 언급하지 않는 한 수세된 가죽 (soaked hide)에 관한 것이다.

상기 석회에 전술한 유기 여러 자리 전해질을 사용하기 위해서, 편의상 석회의 양을 실질적으로 감소시키고, 대신에, 예를 들어, 알칼리 금속, 바람직하게는 나트륨 또는 칼륨, 매우 특히 바람직하게는 나트륨의 하이드록사이드 또는 카보네이트와 같은 무기 염기성 알칼리 금속 화합물, 및 전술한 여러 자리 전해질 1종 이상을 첨가한다. 기타 적당한 무기 염기성 알칼리 금속 화합물은 알칼리 금속 실리케이트이다.

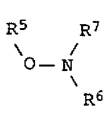
상기 신규의 방법의 바람직한 변형예는 탈모 처리 중에 사용하는 석회의 양을 0.1 내지 0.7 중량%, 특히 바람직하게는 0.01 내지 0.5 중량%로 감소시키는 것을 포함한다. 다른 특히 바람직한 변형예에서, 상기 석회의 사용이 완전히 불필요하다.

본 발명에 따라, 1종 이상의 여러 자리 전해질을 0.001 내지 100 중량%, 바람직하게는 0.005 내지 50 중량% 첨가한다. 0.03 내지 10 중량%가 특히 바람직하며, 0.1 내지 5 중량%가 매우 특히 바람직하다.

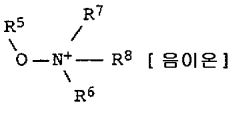
상기 여러 자리 전해질 또는 여러 자리 전해질들은 개별적으로 또는 상기 무기 염기성 알카리 금속 화합물 또는 화합물들과 함께 첨가할 수 있다. 또한, 각 경우에 한 부분 또는 다수의 부분으로, 그리고 탈모 처리 전 각 경우에 또는 탈모 처리 중에, 1종 이상의 여러 자리 전해질 및 무기 염기성 알칼리 금속 화합물 또는 화합물들을 첨가할 수 있다. 탈모 처리 시작 시에 직접 첨가하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 탈모 처리 직전 또는 수세 중 또는 수세 말기에 여러 자리 전해 질의 일부를 첨가하고, 탈모 처리 중에 추가의 부분-상기 무기 염기성 알칼리 금속 화합물 또는 화합물들과 함께-을 첨가하는 것도 본원 발명에 따르는 것이다. 다수의 부분으로 상기 여러 자리 전해질 또는 여러 자리 전해질들의 첨가를 수행하는 것이 바람직한 경우에, 개개의 부분 중의 여러 자리 전해질의 비율은 임계적인 것이 아니다. 대충 동일한 부분으로 선택하는 것이 편리한 것으로 입증되었다. 다른 가능한 변형예는 첫 번째 부분에 두 번째 부분에서보다 1.1 내지 10배 많은 여러 자리 전해질을 첨가하는 것이다; 또 다른 가능한 변형예는 두 번째 부분에 첫 번째 부분에서보다 1.1 내지 10배 많은 여러 자리 전해질을 첨가하는 것이다. 유사하게, 첨가되는 상기 무기 염기성 알칼리 금속 화합물 또는 화합물들의 양을 다수의 부분으로 분할할 수 있다.

상기 신규의 방법의 추가의 변형예에 있어서, 상기 여러 자리 전해질을 계내에서 개질시킬 수 있다; 예를 들어, 폴리아크릴레이트 또는 폴리메타크릴레이트를 중합성 산의 형태로 사용할 수 있고, 사용되는 상기 염기성 알칼리 금속 화합물에 의해서 관련 여러 자리 전해질의 다중 알칼리 금속 염으로 전환시킬 수 있다.

본 발명에 따라, 상기 여러 자리 전해질 또는 여러 자리 전해질들은 그 자체로, 또는 용액으로, 바람직하게는 수용액으로 첨가할 수 있다. 상기 신규의 방법의 바람직한 변형예에 있어서, 전술한 유기 전해질에 더하여, 하나 이상의 아민 화합물, 특히, 하나 이상의 하이드록실아민 화합물 또는 히드라진 화합물을 상기 석회에 첨가한다. 하이드록실아민 화합물로는 화학식 XVa 또는 XVb의 화합물이 있 다:



XVa



Xb

상기 식에서, 변수들은 다음과 같이 정의된다:

R^5 내지 R^8 은 동일하거나 상이하며, 하기 기로부터 선택된다:

수소,

C_1-C_{20}-알킬,

C_{6}-C_{14}-아릴,

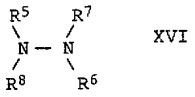
전술한 바와 같은 알킬 및 아릴 라디칼.

화학식 XVa 또는 XVb의 라디칼 R^{5} 내지 R^{8} 중 하나 이상은 수소인 것이 바람직하다.

음이온의 예로는 할라이드, 바람직하게는 클로라이드 또는 브로마이드, 및 또한 설페이트, 하이드로젼 설페이트, 포스페이트, 하이드로젼 포스페이트 및/또는 디하이드로젼 포스페이트가 있다.

화학식 XVa의 하이드록실아민 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 유리 염기로서 하이드록실아민을 사용하는 것이 매우 특히 바람직하다.

히드라진 화합물로는 화학식 XVI의 화합물이 있다:



XVI

상기 식에서, R^{5} 내지 R^{8} 은 전술한 바와 같고, 양성자 첨가될 수 있다.

화학식 XVa의 하이드록실아민 화합물 하나 이상을 사용하는 경우, 염기성 알칼리 금속 화합물의 양을 감소시킬 수 있다.

상기 여러 자리 전해질에 더하여, 상기 석회에, 알칼리 금속 하이드록사이드 및 알칼리 금속 카보네이트와 함께, 화학식 XVa 또는 XVb의 하이드록실아민 화합물 1종 이상 또는 화학식 XIV의 히드라진 화합물 1종 이상을 사용하는 것이 특히 유리하다.

상기 석회에 바람직하게 사용되는 화학식 XVa 또는 XVb의 하이드록실아민 화합물 또는 화학식 XIV의 1종 이상의 히드라진 화합물의 양은 0.5 내지 10 중량%이다.

물론, 종래의 유제 처리 보조제, 예를 들어, 살생물제, 효소, 제모제, 계면활성제 및 유화제를 상기 여러 자리 전해질의 용액에 첨가할 수도 있다.

본 발명의 추가의 양태는 탈회 처리 전 또는 중에 전술한 여러 자리 전해질 하나 이상을 첨가하는 것이다. 본 발명에 따라, 하나 이상의 여러 자리 전해질 0.001 내지 100 중량%, 바람직하게는 0.005 내지 50 중량%를 첨가한다. 0.03 내지 10 중량%를 첨가하는 것이 특히 바람직하고, 0.1 내지 5 중량%를 첨가하는 것이 매 우 특히 바람직하다.

본 발명의 추가의 양태는 효해 처리 전 또는 중에 전술한 여러 자리 전해질 하나 이상을 첨가하는 것이다. 본 발명에 따라, 하나 이상의 여러 자리 전해질 0.001 내지 100 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 50 중량%를 첨가한다. 0.03 내지 10 중량%를 첨가하는 것이 특히 바람직하고, 0.1 내지 5 중량%를 첨가하는 것이 매우 특히 바람직하다.

본 발명의 추가의 특정 양태는 침산 처리 전 또는 침산 처리에서, 바람직하게는 침산 처리 직전에 전술한 여러 자리 전해질을 사용하는 것이고, 본 발명의 추가의 양태는 침산 처리 전 또는 침산 처리에서 전술한 여러 자리 전해질을 사용하여 가죽(hide)을 처리하는 방법이다.

이하에서, 달리 언급하지 않는 한, 중량%로 나타낸 데이터는 나피 중량을 기준으로 한 것이다.

침산 처리 전 또는 침산 처리에서 전술한 여러 자리 전해질을 사용하는 편리한 방법에 있어서, 사용되는 알칼리 금속 할라이드(통상, 소듐 클로라이드)의 양(통상, 5 내지 10 중량%)을 감소시키고, 대신에 하나 이상의 여러 자리 전해질 신규 양을 사용할 수 있다.

본 발명에 따라, 하나 이상의 여러 자리 전해질 0.001 내지 100 중량%, 바람직하게는 0.005 내지 50 중량%를 사용한다. 0.03 내지 10 중량%가 특히 바람직하며, 0.1 내지 5 중량%가 매우 특히 바람직하다.

본 발명에 따라, 침산 처리 전 또는 침산 처리에서, 바람직하게는 침산 처리 전 각 경우에서, 하나 이상의 무기 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 염, 예를 들어, 알칼리 금속 할라이드, 예컨대, 소듐 플루오라이드, 소듐 클로라이드, 소듐 브로마이드, 포타슘 클로라이드 또는 포타슘 브로마이드 또는 이들의 혼합물 0 내지 3 중량%, 바람직하게는 0 내지 1

중량%, 특히 바람직하게는 0 내지 0.5 중량%를 본 발명에 따라 또한 사용한다. 기타 무기 알칼리 금속 염, 에를 들어, 망초(Glauber's salt; 소듐 설페이트) 또는 무기 알칼리 토금속 염, 예를 들어, 마그네슘 클로라이드 또는 마그네슘 설페이트를 사용할 수도 있다. 매우 특히 바람직한 변형예에 있어서, 무기 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 염, 특히 소듐 클로라이드를 적어도 0.01 내지 0.2 중량% 사용한다; 다른 매우 특히 바람직한 변형예에 있어서, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 염의 사용이 완전히 불필요하다. 매우 특히 바람직하게, 알칼리 금속 할라이드, 특히 소듐 클로라이드를 특히 0.05 중량% 이하로 사용한다.

하나 이상의 여러 자리 전해질 및 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 염(여기에서, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 염이 바람직함)의 첨가는 분리해서 또는 함께, 그리고 침산 처리 직전 각 경우에 또는 침산 처리에서 달성될 수 있다. 또한, 하나 이상의 여러 자리 전해질 및 -바람직한 경우- 알칼리 금속 및 알칼리 토금속염의 첨가는 각 경우에 한 부분 또는 다수의 부분으로 그리고 침산 처리 전 각 경우에 또는 침산 처리 중에 달성할 수 있다. 예를 들어, 침산 처리 직전에 여러 자리 전해질 일부분을 첨가하고, 침산 처리 중에 추가의 부분-알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 염과 함께-을 첨가하는 것도 본 발명에 따르는 것이다. 다수의 부분으 로 상기 여러 자리 전해질 또는 여러 자리 전해질들의 첨가를 수행하는 것이 바람직한 경우에, 개개의 부분 중의 여러 자리 전해질의 비율은 임계적인 것이 아니다. 대략 동일한 부분으로 선택하는 것이 편리한 것으로 입증되었다. 다른 가능한 변형예는 첫 번째 부분에 두 번째 부분에서보다 1.1 내지 10배 많은 여러 자리 전해질을 첨가하는 것이다; 또 다른 가능한 변형예는 두 번째 부분에 첫 번째 부분에서보다 1.1 내지 10배 많은 여러 자리 전해질을 첨가하는 것이다. 유사하게, 첨가되는 상기 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 염의 양을 다수의 부분에 걸쳐 분배할 수 있다.

본 발명에 따라, 상기 여러 자리 전해질 또는 여러 자리 전해질들은 그 자체로, 또는 용액으로, 바람직하게는 수용액으로 첨가할 수 있다. 또한, 유제 처리에 있어서의 통상의 보조제, 예를 들어, 살생물제, 산, 예컨대, 황산, 포름산, 염산, 옥살산 또는 아세트산, 산성 염, 완충액, 가지제(fatliguoring agent), 수지 유제 처리제, 식물성 유제 처리제 및 충전제, 예를 들어, 카올린 또는 리그닌설포네이트를 상기 용액에 첨가할 수도 있다.

상기 신규의 방법에 있어서, 침산 처리용 묽은 산 용액 중에서 가죽(hide)의 체류 시간은 통상 10 분 내지 24 시간, 바람직하게는 15 분 내지 2 시간, 특히 바람직하게는 15 내지 45 분이다. 침산 처리는 10 내지 35 ℃의 온도 및 1 내지 10 bar, 특히 편의상 대기압의 조건 하에서 또는 유제 처리의 통상의 조건 하에서 수행한다.

본 발명에 따라, 탈모 처리 전에 또는 중에 하나 이상의 여러 자리 전해질을 사용하는 경우에, 침산 처리용 묽은 산 용액에 첨가되는 여러 자리 전해질의 양을 감소시킬 수 있다. 극단적인 경우에, 침산 처리 중에 또는 침산 처리 직전에 추가의 여러 자리 전해질의 추가적 첨가가 완전히 불필요할 수 있다.

상기 신규의 벙법의 특정 변형예에 있어서, 탈모 처리 중에 하나 이상의 여러 자리 전해질을 5 내지 100 중량% 첨가하면, 추가의 단계인 탈회 처리, 효해 처리 및 침산 처리에서 추가의 여러 자리 전해질의 첨가가 불필요할 수 있다. 왜냐하면, 여러 자리 전해질의 농도가 충분히 높기 때문이다. 석회의 첨가가 완전히 불필요하게 되는 상기 신규의 방법의 바람직한 변형예에 있어서, 개별적인 탈회 처리 단계를 생략할 수 있다; 이 변형예에 있어서, 여러 자리 전해질의 추가적인 첨가가 불필요할 수 있다.

상기 신규의 방법에 의하여, 피혁 제조에 있어서, 선행 기술과 비교하여 개선된 성질을 갖는 반제품 및 중간체를 수득할 수 있다. 또한, 본 발명에 따라, 폐수 오염을 실질적으로 감소시킬 수 있다. 석회 그 자체 및 석회로부터 분리된 유기 및 무기 부산물로 구성되고 반제품 또는 중간체의 제조에서 얻어지는 슬러지 적하물을 감소시킬 수 있을 뿐만 아니라, COD 감소가 관찰되므로, 폐수 처리를 실질적으로 단순화시킬 수 있고, 따라서 유리하다.

본 발명의 추가의 양태는 상기 신규의 방법에 의해 생산된 반제품 및 중간체를 포함한다.

이어서, 상기 반제품 및 중간체는, 필요에 따라, 예비유제 처리(pretanning) 단계 후에, 통상의 방법에 따라 추가로 유제 처리한다. 즉, 통상의 시약, 예를 들 어, Cr(III) 화합물, 알데히드, 신탄(syntan) 또는 중합체 유제 처리제 또는 이들의 혼합물을 사용하여 유제 처리를 수행한다. 그 다음, 유제 처리에 있어서의 통상의 단계들, 예를 들어, 염색 처리, 가지화 처리(fatliquoring) 및 재유제 처리(retanning)를 수행한다.

본 발명의 추가의 양태는 상기 신규의 방법에 따라 제조한 반제품 및 중간체를 유제 처리하여 제조한 피혁을 포함한다. 그들은 특히 유리한 성능 특성, 특히 높은 인장 강도, 착색능(colorability) 및 몸체를 갖는다.

실시예

이하에 본원 발명의 실시예를 예시한다.

실시예:

각 경우에 있어서 중량%로 나타낸 값은, 달리 언급하지 않는 한, 염 중량(salted weight)에 관한 것이다.

가죽 수세를 위한 일반적인 작업 방법:

먼저, 드럼 중에서, 28 °C에서, 물 200 중량% 및 유사폰(Eusapon)(등록 상표) W 0.2 중량%에서, 120 분 동안, 저속으로, 남부 독일 소 가죽(Southern German cattle hide)을 예비수세(presoaking)하였다. 상기 액체를 배출시킨 후, 상기 가죽을 물 100 중량%, 유사폰(등록 상표) W 0.2 중량% 및 소듐 카보네이트 0.5 중량%로 19 시간 동안 수세하였다. 이 때, 상기 용기는 매 시간에 5 분 동안 회전시켰다. 그 다음, 상기 액체를 배출시켰다.

일반적인 작업 방법:

1. 탈모 처리

그 다음, 염 중량을 기준으로 80 중량%의 물을 수세한 남부 독일 소 가죽에 첨가하고, 바스프 악티엔게젤샤프트에서 시판하는 몰레스칼(Mollescal)(등록 상표) SF 1.0 중량%를 첨가하였다. 실시 시간 30 분 후에, NaHS 0.8 중량% 및 석회 1 중량%를 첨가하였다. 추가 30 분의 실시 시간 후에, Na_2S 0.75 중량%를 첨가하였다. 추가 30 분의 실시 시간 후에, 석회 1.0 중량% 및 Na_2S 0.75 중량%를 추가 첨가하였다. 20 분 후, 물 70 중량% 및 석회 1.0 중량%를 첨가하고, 상기 가죽을 추가 20 분 동안 정치시켰다. 그 액체를 배출시킨 후, 당해 나피를 물로 세정하였다.

그 후, 그렇게 해서 얻어진 탈모 처리되고 수세된 나피를 2.5 내지 2.8 mm의 두께로 할피하고, 하기 과정에 의해 탈회 처리하였다:

물 100 중량% 및 소듐 비설파이트 0.1 중량% 및 바스프 악티엔게젤샤프트에서 시판하는 데칼탈(Decaltal)(등록 상표) R 0.5 중량%를 상기 나피에 첨가하였다. 20 분 후, 상기 액체를 배출시키고, 물 50 중량%, 소듐 비설파이트 0.1 중량% 및 바스프 악티엔게젤샤프트에서 시판하는 데칼탈(등록 상표) R 1.2 중량% 및 암모늄 설페이트 2 중량부, 포름산 2 중량부 및 아디프산 3 중량부로 구성된 혼합물 0.3 중량%를 첨가하였다. 그 후, 상기 액체를 배출시키고, 그렇게 해서 얻어진 나피를 각각 약 500 g의 조각(strip)으로 절단하였다.

2. 침산 처리

이하에서, 중량%로 나타낸 데이터는, 달리 언급하지 않는 한, 나피 중량에 기초한 것이다.

상기 과정에 따라 제조한 탈회 처리된 소 나피를 용량(Dose)으로부터 15 10 l 드럼 중에서 물(20 내지 25 °C) 100 중량%에 넣었다. 그 다음, 표 1에 제시한 여러 자리 전해질을 시험 드럼 1 내지 15로 계량하여 넣었다. 상응하게, 비교예 V1 내지 V3에 있어서, 각각의 경우에, 본원 발명에 따라 사용하는 여러 자리 전해질 대신에 소듐 클로라이드 7 중량%를 사용하거나(V1), 양자 모두를 사용하지 않거나(V2), 저분자량 피칼탈(Picaltal)(등록 상표)을 사용하였다(V3). 그 다음, 포름산 50 중량% 및 중간 농도(semiconcentrated) 황산 50 중량%로 구성된 산 혼합물 두 부분을 각 시험 드럼에 15분 간격으로 첨가하였다. 이 때, 각각의 개개 부분은 0.6 당량(중량)에 상응하였다. 상기 가죽이 브로모크레졸 그린(bromocresol green)에 의하여 상기 절단물 중에서 완전한 산 투과를 나타낼 때까지의 시간을 기록하였고, 필요한 경우, 상기 액체의 pH를 진한 황산을 사용하여 pH 3.0 내지 3.2로 보정하였다.

두께 게이지에 의한 스킨 두께의 변화(3회 측정의 평균 값) 또는 플럼핑 행동을 측정함에 의하여, 그리고 혼입된 물의 양에 의한 중량 측정에 의하여, 상기 생성물의 분석을 수행하였다(표 1).

[표 1] 소 가죽의 침산 처리

실시예	여러 자리 전해질	양 [%]	농도 [%]	$10^3 \cdot M_n$ [g]	M_w/M_n	T 산 확산 [분]	Δ 스킨 두께 [mm]	Δ 중량 [g]
1	폴리아크릴산	1.5	50	1.2	2.0	15	-0.2	-8
2	Na 폴리아크릴레이트	2.0	40	1.2	2.0	10	-0.25	-10
3	폴리아크릴산	2.0	40	10	2.9	15	-0.3	-12
4	Na 폴리아크릴레이트	2.0	40	10	2.9	20	-0.3	-13
5	K 폴리아크릴레이트	2.0	35	70	4.8	20	-0.25	-9
6	Na 폴리아크릴레이트	1.5	40	16	8.6	15	-0.3	-14
7	폴리메타크릴산	2.0	40	18	3.4	25	-0.15	-8
8	폴리아크릴레이트/말레산 무수물 공중합체 (몰비 8:2)	2.5	35	9	2.7	10	-0.1	-2
9	폴리아크릴레이트/말레산 무수물/C_{12}-올레핀 삼원 공중합체 (몰비 6:2:2)	2.5	35	5.4	4.2	20	-0.15	-4
10	폴리비닐아민	2.0	40	30	3.8	25	-0.1	-2
11	폴리에틸렌이민	5.0	20	80	6.3	30	-0.12	-6
12	9/1 폴리아크릴산/비닐-설폰산	1.5	50	4	3.9	15	-0.27	-14
13	우레아/포름알데히드/페놀-설폰산	2.0	100	15	8.4	15	-0.15	-8
14	전분 (양이온성)	2.5	100	-	-	30	-0.1	-0.5
15	리그닌설포네이트	2.5	100	-	-	25	0.1	3
V1	NaCl	7	100			20	-0.35	-17
V2	-	-	-			45	1.9	74.5
V3	피칼탈 (Picaltal)® (나프탈설폰산)	2.5	100			20	-0.12	0.9

리그닌설포네이트: 노르웨이 샘프보그(Sampborg)에 소재하는 보레가드사(Borregaard Ind. Ltd.)에서 시판하는 타입 DP 581.

3. 유제 처리

상기 피혁의 성능 특성 및 물리적 성질의 상세한 시험에 있어서, 먼저, 신규 의 실시예 1 내지 15 및 비교예 V1 내지 V3에서 얻은 침산 처리된 나피를 하기하는 크롬 유제 처리 방법에 의해 50 l 드럼에서 웨트 블루(wet blue; 청상피) 반제품으로 전환시켰다. 이 때, 달리 언급하지 않는 한, 모든 중량%는 침산 처리된 나피를 기준으로 한 것이다.

우선, 각 경우에 있어서, 전술한 각각의 침산 처리 배쓰에서, 20 내지 40 ℃에서, 4 시간 동안, 소듐 포르메이트 1 중량% 및 크롬 유제 처리제 크로미탄(Chromitan)(등록 상표) FM 7 중량%를 사용하여, 상기 침산 처리된 나피를 추가적으로 유제 처리하였다. 그 후, 소듐 포르메이트 0.35 중량%를 첨가하고, 상기 나피를 밤새도록 정치시켰다.

그 후, 각 경우에 있어서, 물 200 중량% 및 포름산 0.2 중량%를 사용하여 (40 ℃에서 15 분) 세정을 수행하고, 그 용액을 배출시켰다. 그 다음, 물 100 중량%, 소듐 비카보네이트 0.5 중량% 및 소듐 포르메이트 2 중량%, 및 바스프 악티엔게젤샤프트에서 타몰(Tamol)(등록 상표) M으로 시판하는 나프탈렌설폰산(pH 4.6 내지 4.8)에 기초한 유제 처리제 1 중량%를 사용하여 재유제 처리를 수행하고, 35 ℃에서 1 시간 동안 천천히 교반한 후 그 용액을 배출시켰다.

그 다음, 루가닐(Luganil)(등록 상표) 브라운(바스프 악티엔게젤샤프트에서 시판)을 사용하여 70 ℃에서 종래 방법으로 염색 처리를 수행하고, 가지제 리포덤 릭커(Lipoderm Licker)(등록 상표) SLW(바스프 악티엔게젤샤프트에서 시판) 4 중량% 및 가지제 리포덤 릭커(등록 상표) WF(바스프 악티엔게젤샤프트에서 시판) 2 중량% 및 포름산 2 중량%를 사용하여 가지화 처리를 수행하였다. 그렇게 하여 얻어 진 피혁을 물로 세정하고, 통상의 방법으로 건조시킨 후, 배열하였다(set out). 그 다음, 그 물리적 성질 및 성능 특성을 시험하였다.

상기 피혁 샘플에 대하여, DIN 53329에 따른 인열 전파 강도(tear propagation strength), DIN 53328에 따른 인장 강도(tensile strength) 및 DIN 53331에 따른 스티치 인열 저항(stitch tear resistance)을 물리적 측정 방법에 의하

여 측정하였다(표 2). 또한, 피혁의 은면 견고성(grain tightness), 몸체(body) 및 유연성(softness)을 상대 스케일 1 내지 5에 따라 평가하였다.

[표 2] 실시예 1 내지 15 및 비교예 V1 내지 V3에 따른 피혁의 성능 특성 시험

실시예	인장 강도 [N]	인열 전파 강도 [N/mm]	스티치 인열 지항 [N]	은면 견고성	몸체	유연성
1	338	49	216	2	2	3
2	346	51	220	2	2	2
3	352	48	214	2	3	2
4	348	50	221	2	2	2
5	334	48	218	3	3	2
6	358	58	224	2	2	3
7	341	54	218	3	3	3
8	365	56	222	1	2	2
9	334	51	216	3	2	2
10	326	42	194	3	3	3
11	318	40	183	2	3	3
12	338	53	210	2	2	2
13	310	41	206	3	2	2
14	290	34	194	3	2	2
15	297	40	202	3	2	2
V1	340	54	218	3	2	3
V2	170	26	184	4	4	3
V3	325	48	212	3	2	2

몸체 및 유연성은 1: 매우 우수(very good), 2: 우수(good), 3: 만족(satisfactory), 4: 적당(adequate), 5: 열등(poor), 6: 부적당(inadequate)로 평가하였다.

실시예 16 내지 25 및 비교예 V4 내지 V5: 탈모 처리

상기 수세한 남부 독일 소 가죽을 생생한 상태(green state)로 플레쉬(flesh)하고, 상기 가죽의 밑동(butt)을 각각 2.5 kg의 가죽 조각으로 절단하였다.

비교예 V4 및 V5의 탈모 처리

비교예 V4에 있어서, 배플(baffle)이 있는 회전 가능한 10 l 드럼에서, 물 60 중량부, NaSH 0.8 중량% 및 칼슘 하이드록사이드 3 중량%로 가죽 100 중량부를 연속하여 처리하였다. 30 분 간격으로 소듐 설파이드 0.75 중량%를 첨가하였다. 추가 45 분 동안, 상기 드럼을 분 당 15 회전으로 조작하였다. 그 다음, 추가 40 중량부의 물을 계량하여 넣었다. 23 내지 27 ℃에서 분 당 5 회전으로 10 시간 후, 상기 액체를 배출시켜 실험을 종료시킨 후, 물 150 중량부를 사용하여 상기 가죽을 15 분 동안 2회 세척하였다. 비교예 V5에 있어서, 상기 석회 분획을 소듐 하이드록사이드 0.9 중량%로 대체하였다.

1.2. 신규 실시예 16 내지 25의 탈모 처리

신규 실시예 15 내지 26의 실험에 있어서, 20 내지 25 ℃에서, 물 60 중량% 중에서, 30 분 동안, 상기 수세한 가죽 조각을 표 3에 열거한 여러 자리 전해질 첨가제로 처리하였다(분 당 10 회전). 그 다음, 진한 소듐 하이드록사이드 용액 0.1 중량% 및 NaHS 0.8 중량%를 동시에 계량하여 넣었다. 15 분 후, 소듐 설파이드 0.75 중량% 세 부분을 30 분 간격으로 첨가하였다. 추가 15 분 후, 표 3에 나타낸 염기성 시약을 계량하여 넣었다. 23 내지 27 ℃에서 분 당 5 회전으로 10 분 후, 상기 액체를 배출시켜 실험을 종료시킨 후, 각 회에 물 150 중량부를 사용하여 상 기 가죽을 15 분 동안 2회 세척하였다.

2. 비교예 V4 및 V5 및 신규 실시예 16 내지 25의 추가 처리(탈회 처리 및 침산 처리)

암모늄 설페이트 2 중량부, 포름산 2 중량부 및 아디프산 3 중량부로 구성된 혼합물을 사용하여 탈회 처리 및 중화 처리를 수행하였다. 이 목적을 위하여, 두 계량 단계에서 상기 액체를 pH 7.5 내지 8.5로 만들었다. 지시약으로서 페놀프탈레인을 사용하여 가죽의 횡단면에 대한 상기 산 혼합물의 투과를 체크하였다. 이러한 목적을 위해 요구되는 시간을 기록하였다.

그 다음, 종래의 침산 처리 배쓰에서, 소듐 클로라이드 7 중량%를 사용하여, 25 ℃에서, 30 분 동안, 상기와 같이 하여 얻어진 나피를 침산 처리하였다. 그 후, 리포덤 릭커(등록 상표) A1 1중량%를 첨가하고, 추가 20 분 후에, 포름산 4 중량%를 첨가하였다. 추가 30 분 후에, 진한 황산을 사용하여 pH를 3으로 만들었다.

가죽 두께의 증가, 중량 변화(혼입된 물) 및 털 분해(hair decomposition) 완전성의 평가에 대한 기준을 참작하여, 상기 침산 처리한 나피를 평가하였다(표 4). 추가의 단계에서, DIN 53331에 따른 스티치 인열 저항을 측정하기 위하여, 하기하는 바와 같이 50 l 드럼에서 상기 제조한 가죽 조각을 함께 유제 처리하고, 웨트 화이트(wet white) 가구 피혁의 제조를 위한 제제화에 따라 유제 처리하였다:

각 경우에 있어서, 바스프 악티엔게젤샤프트에서 렐루간(Relugan)(등록 상표) GT 24로 시판하는 글루타르알데히드 제제 2.5 중량%를 전술한 침산 처리 배쓰에 첨가하였다. 90 분 후, 바스프 악티엔게젤샤프트에서 바신탄(Basyntan)(등록 상표) SW fl.로 시판하는 합성 유제 처리제 3 중량%를 첨가하였다. 30 분 후, 바스프 악티엔게젤샤프트에서 타몰(등록 상표) M으로 시판하는 나프탈렌설폰산에 기초한 유제 처리제 1 중량%를 첨가하고, 그 배쓰를 밤새도록 부드럽게 교반하였다. 그 다음, 소듐 포르메이트 및 소듐 비카보네이트를 사용하여 중화를 수행하고, 그 액체를 배출시켰다.

그렇게 하여 얻어진 피혁을 물로 세척하고, 종래 방법으로 건조시키고, 배열하고(set out), 대패질하였다(shave). 그 다음, 물리적 성질 및 성능 특성을 시험하였다.

상기 피혁의 대패질한 두께는 2.0 내지 2.2 mm였다.

[표 3] 탈모 처리에 있어서 여러 자리 전해질의 사용

실시예	실시예와 유사한 여러 자리 전해질	양 [중량%]	알칼리성 시약	알칼리성 성분의 양	석회 [중량%]	pH 액체	중화 산의 양 [중량%]	t [분] 중화
16	2	1.2	NaOH	0.8	0.7	12.5	1.1	35
17	2	1.2	NaOH	0.8	-	12.1	1.0	40
18	3	1.5	NaOH/ 하이드록실 아민	0.7/ 0.4	-	12.0	0.8	25
19	7	2.0	Na_2CO_3	1.5	0.7	11.8	0.7	40
20	2	2.5	NaOH	0.9	-	12.4	1.2	30
21	9	2.0	NaOH	0.5	0.5	12.2	1.1	50
22	10	1.5	NaOH	0.9	-	12.3	1.1	45
23	12	1.5	KOH	0.7	-	12.1	1.2	35
24	3	2.0	NaOH	0.6	0.3	12.1	1.4	40
25	8	2.0	KOH/ 하이드록실 아민	0.5/ 0.6	-	12.2	0.9	25
26	소듐 실리케이트	2.5	소듐 실리케이트/NaOH	-	0.7	11.9	0.8	45
V 4	-	-	석회	-	3.0	12.2	1.8	55
V 5	-	-	NaOH	0.9	-	12.2	1.0	90

[표 4] 표 3의 나피에서 제조한 웨트 화이트 가구 피혁의 분석 데이터

실시예	중량 변화 [%]	털 분해	은면 견고성 웨트 화이트 피혁	DIN 53331에 따른 스티치 인열 저항 [N]
16	18	2	2	166
17	22	2.5	1	173
18	17	3	3	176
19	34	3	2	146
20	21	3.5	3	167
21	28	2	2	148
22	34	1.5	2	133
23	29	2	2	158
24	20	3	3	164
25	24	3.5	3	134
26	37	2	1.5	141
V4	34	2	2	138
V5	160	5	5	94

은면 견고성은 다음과 같이 평가하였다: 1 매우 우수(very good), 2 우수(good), 3 만족(satisfactory), 4 적당(adequate), 5 열등(poor), 6 부적당(inadequate).

(57) 청구의 범위

청구항 1.
1종 이상의 유기 여러 자리 전해질을 사용하여 피혁(leather) 제조에 있어서의 반제품(semifinished product) 및 중간체를 제조하는 방법으로서:

(a) 탈모 처리(liming) 직전 또는 탈모 처리 동안에, 염 중량(salted weight)을 기준으로 석회 0 내지 0.7 중량% 및 1종 이상의 여러 자리 전해질을 첨가하는 단계,

(b) 탈회 처리(deliming) 전 또는 탈회 처리 동안에, 1종 이상의 여러 자리 전해질을 첨가하는 단계,

(c) 효해 처리(bating) 전 또는 효해 처리 동안에, 1종 이상의 여러 자리 전해질을 첨가하는 단계, 및

(d) 침산 처리(pickling) 직전 또는 침산 처리에서, 나피(pelt) 중량을 기준으로 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 염 총량 0 내지 3 중량% 및 1종 이상의 여러 자리 전해질을 첨가하는 단계

중 1 단계 이상을 포함하는 제조 방법.

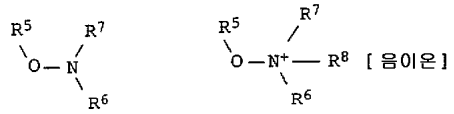
청구항 2.
제1항에 있어서, 사용된 상기 유기 여러 자리 전해질이 다중 양쪽성 물질(polyampholyte)인 것인 제조 방법.

청구항 3.
제1항에 있어서, 사용된 상기 유기 여러 자리 전해질이 다중 산(polyacid)인 것인 제조 방법.

청구항 4.
제1항에 있어서, 사용된 상기 유기 여러 자리 전해질이 다중 염기(polybase)인 것인 제조 방법.

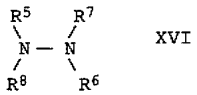
청구항 5.
제1항에 있어서, 사용된 상기 유기 여러 자리 전해질이 다중 염(polysalt)인 것인 제조 방법.

청구항 6.
제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 XVa 또는 XVb의 하이드록실아민 화합물 하나 이상 또는 양성자 첨가될 수 있는 화학식 XVI의 히드라진 화합물 하나 이상을 단계(a)에서 추가로 첨가하는 것인 제조 방법:



XV a

XV b



XVI

상기 식에서,

R ^{5} 내지 R ^{8} 은 동일하거나 상이하며, 수소, C $_{1}$ -C $_{20}$ -알킬, C $_{6}$ -C $_{14}$ -아릴, 및 할라이드, 설페이트, 하이드로젼 설페이트, 포스페이트, 하이드로젼 포스페이트 및 디 하이드로젼 포스페이트 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 음이온으로부터 선택된다.

청구항 7.
제6항에 있어서, 단계(a)에서 하이드록실아민을 첨가하는 것인 제조 방법.

청구항 8.
제6항에 있어서, 단계(a)에서 알칼리 금속 하이드록사이드 및 알칼리 금속 카보네이트와 함께 화학식 XVa 또는 XVb의 하이드록실아민 화합물 하나 이상 또는 화학식 XVI의 히드라진 화합물 하나 이상을 사용하는 것인 제조 방법.

청구항 9.
제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 제조한, 피혁 제조에 있어서의 반제품 또는 중간체.

청구항 10.
제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 제조한, 피혁 제조에 있어서의 반제품 또는 중간체의 피혁 제조를 위한 용도.