

**(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG**

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Februar 2003 (06.02.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/010340 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C14C 1/08, 5/00

OETTER, Günter [DE/DE]; Hans-von-Marees-Strasse 21, 67227 Frankenthal (DE). **HACKMANN, Claus** [DE/DE]; Oberer Waldweg 19a, 67281 Kirchheim (DE). **PABST, Gunther** [DE/DE]; Gaußstrasse 12, 68165 Mannheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/07245

(74) Anwalt: **ISENBRUCK, Günter**; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
1. Juli 2002 (01.07.2002)

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(30) Angaben zur Priorität:
101 34 441.4 20. Juli 2001 (20.07.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **LAMALLE, Philippe** [FR/DE]; Wallstrasse 11, 67245 Lambsheim (DE). **FÜNGERLINGS, Thomas** [DE/DE]; Wiesenstrasse 6, 67256 Weisenheim (DE). **SCHOLTISSEK, Martin** [DE/DE]; Mollstrasse 4, 68165 Mannheim (DE). **TROPSCH, Jürgen** [DE/DE]; Im Oberen Berg 81, 67354 Römerberg (DE). **RULAND, Alfred** [DE/DE]; Am Weissenacker 3, 69198 Schriesheim (DE). **BÖHN, Roland** [DE/DE]; Schulstrasse 13, 67136 Fussgönheim (DE).

(54) Title: LEATHER DEGREASING AGENT

(54) Bezeichnung: LEDERENTFETTUNGSMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to a degreasing agent for treating skins, fur, limed skins and other intermediate products in leather and fur production, and for treating wool or related protein substances, based on non-ionic surfactants of the alcohol alcoxylate type. Alcohol alcoxylates are used which are obtained by reaction with at least one alcohol ROH with n mols of at least one alkylene oxide per mol of alcohol ROH, wherein R represents an alkyl radical containing between 5 and 30 carbon atoms, and having a main chain which contains between 4 and 29 carbon atoms and is branched in the centre thereof with at least one C₁ - C₁₀ alkyl radical; the alkylene oxide comprises between 2 and 6 carbon atoms; and n represents a whole number between 1 and 100. The invention also relates to a method for degreasing skins, fur, limed skins and other intermediate products in leather and fur production, and for treating wool or related protein substances, a degreasing agent according to the present invention being used. The invention further relates to the use of said degreasing agent.

WO 03/010340 A1

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Entfettungsmittel für die Behandlung von Häuten, Fellen, Blößen und weiteren Zwischenprodukten in der Leder- und Pelzherstellung sowie von Wolle oder verwandten Eiweißstoffen auf der Basis nichtionischer Tenside vom Typ der Alkoholalkoxyzolate, worin Alkoholalkoxyzolate eingesetzt werden, die durch Umsetzung mindestens eines Alkohols ROH mit n Mol mindestens eines Alkylenoxids pro Mol Alkohol ROH erhalten werden, worin - R ein Alkylrest mit 5 bis 30 Kohlenstoffatomen ist, der eine Hauptkette, mit 4 bis 29 Kohlenstoffatomen aufweist, die in der Kettenmitte mit mindestens einem C₁- bis C₁₀-Alkylrest verzweigt ist; - das Alkylenoxid 2 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist und - n ein ganzzahliger Wert zwischen 1 und 100 ist. Des weiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Entfettung von Häuten, Fellen, Blößen und weiteren Zwischenprodukten in der Leder- und Pelzherstellung sowie von Wolle oder verwandten Eiweißstoffen, worin ein Entfettungsmittel gemäß der vorliegenden Erfindung eingesetzt wird und die Verwendung der Entfettungsmittel.



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Lederentfettungsmittel

5

Die Erfindung betrifft Entfettungsmittel für die Behandlung von Häuten, Fellen, Blößen und weiteren Zwischenprodukten in der Leder- und Pelzherstellung sowie von Wolle oder verwandten Eiweißstoffen auf der Basis nichtionischer Tenside vom Typ der Alkoholalkoxylate, ein Verfahren zur Entfettung von Häuten, Fellen, Blößen und weiteren 10 Zwischenprodukten in der Leder- und Pelzherstellung sowie von Wolle oder verwandten Eiweißstoffen. Des weiteren betrifft die Erfindung die Verwendung der Entfettungsmittel.

Die Entfernung des Naturfetts aus Tierhäuten ist wesentlich für die Herstellung qualitativ hochwertiger Leder und Pelzfelle, insbesondere bei Tierhäuten mit mittlerem und hohem 15 Naturfettanteil. Die Verteilung von Veredlungsschemikalien in den der Entfettung folgenden Stufen der Leder- und Pelzherstellung wird durch die Entfettung deutlich verbessert, so dass z.B. ein gleichmäßiges Gerben und Färben möglich ist. Erfolgt keine Entfernung des Naturfetts, so ist das Endprodukt im Falle von Leder fleckig und/oder erhält durch bakteriellen Abbau der Fette und Kristallisation der hochmolekularen 20 gesättigten Fettsäuren während der Lagerung Fettausschläge, die die Leder optisch und physikalisch negativ beeinflussen können. Bei Pelzfellen zeigt sich eine ungleichmäßig gefärbte Veloursseite, zusätzlich können örtliche Verhärtungen mit Bruchgefahr des Pelzleders auftreten.

25 Des weiteren ist bei der Gewinnung von Fetten, insbesondere Lanolin, aus Wolle oder strukturverwandten Eiweißstoffen, die diese Substanzen enthalten, eine möglichst vollständige Entfettung erforderlich.

Gemäß dem Stand der Technik werden im wesentlichen zwei Verfahren zur Entfettung von 30 Tierhäuten angewendet: die Lösemittelentfettung und die Emulgatorenentfettung.

- 2 -

Die Lösemittelentfettung ist eine Entfettung mit organischen Lösungsmitteln. Sie kann entweder ohne Wasserzugabe (Trockenentfettung) oder in Gegenwart von Wasser (Naßentfettung) erfolgen. Aufgrund der Verwendung von organischen Lösungsmitteln führt die Lösemittelentfettung zu erheblichen Umweltbelastungen, die bereits heute in 5 vielen Ländern nicht mehr tragbar sind.

Aus diesen vorwiegend ökologischen Gründen wird heute überwiegend die Emulgatorenentfettung durchgeführt, die vollständig auf den Einsatz organischer Lösungsmittel verzichtet. Als Emulgatoren sind in diesem Verfahren insbesondere 10 nichtionische Tenside geeignet, da diese kein Bindungsvermögen an die Haut- oder Lederfaser aufweisen. Somit können sie das Naturfett der Tierhäute optimal solubilisieren, ohne durch Wechselwirkungen mit der Tierhaut behindert zu werden. Bekannte nichtionische Emulgatoren sind Additionsverbindungen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Alkylphenole, Alkohole oder Fettsäuren. Die über Jahrzehnte am häufigsten eingesetzten nichtionischen Tenside sind die Alkylphenolethoxylate. Dabei kam 15 insbesondere das im Mittel 10 EO (Ethylenoxid)-Einheiten aufweisende Nonylphenolethoxylat zum Einsatz. Zwar ist das unter dem Einsatz von Nonylphenolethoxylat erreichte Arbeitsergebnis bezüglich der Entfettung von Tierhäuten zufriedenstellend, es bestehen jedoch ökologische und toxikologische Bedenken gegen die 20 Tensidklasse der Alkylphenolethoxylate, so dass in Deutschland und einigen anderen Ländern freiwillig auf den Einsatz der Alkylphenolethoxylate verzichtet wird.

Als Ersatz für die Alkylphenolethoxylate werden überwiegend Alkoholethoxylate eingesetzt.

25

In DE-A 42 07 806 und in DE-A 43 01 553 sind Entfettungsmittel auf der Basis von Fettalkoholalkoxylaten offenbart, die eine Abmischung aus überwiegend gesättigten C₁₂- bis C₁₈-Fettalkoholethoxylaten mit im Mittel mehr als 6 EO-Einheiten im Molekül und einer untergeordneten Menge an kürzerkettigen Vorlauf-Fettalkoholethoxylaten mit nicht mehr als 3 EO-Einheiten im Molekül enthalten. Die offebarten Fettalkoholethoxylate sind 30 bevorzugt geradkettig.

- 3 -

In EP-A 0 448 948 ist ein Verfahren zur Herstellung von Ledern und Pelzen offenbart, worin als Tenside eine Mischung aus einem C₁₀- bis C₁₈-Alkyl/Alkylenpolyglycolether mit 3 bis 10 EO-Einheiten im Molekül, einem C₈- bis C₁₈-Alkanol/Alkenol und einem anionischen Tensid bzw. Tensidmischung eingesetzt wird. Dadurch wird eine Entfettung 5 mit keiner oder minimaler Schaumbildung erzielt.

WO 94/11331 und WO 94/11330 betreffen die Verwendung von 2-Propylheptanol mit verschiedenen Alkoxylierungsgraden in Reinigungsmittelzusammensetzungen zur Entfettung harter Oberflächen bzw. zur Reinigung von Textilien. Als Alkoxide werden 10 darin Ethylenoxid (EO) sowie Mischungen von EO mit Propylenoxid (PO) oder Butylenoxid (BuO) eingesetzt. Im Gegensatz zu Alkoxyaten auf der Basis von C₈- bis C₁₁-Alkoholen zeichnen sich die 2-Propylheptanolalkoxylate insbesondere durch eine geringe Schaumbildung aus.

15 In Möhle, Ohlerich "Effective Alternatives to Nonylphenol Ethoxylates and Isotridecyl Alcohol Ethoxylates", More Care, More Ingredients - Symposium in print; Seifen, Fette, Öle, Wachse (SÖFW-Journal) 127. Jahrgang, 6, 2001, Seiten 26 bis 31 wird die Oberflächenaktivität von Alkoholethoxylaten auf der Basis von Isoundecyl-Alkoholen mit Ethoxylierungsgraden von 6 bis 15, insbesondere 7, mit den Hauptisomeren Trimethyl-1-octanol und Dimethyl-1-nonanol und Isotridecyl-Alkoholen mit Ethoxylierungsgraden von 20 5 bis 12, insbesondere 8, mit den Hauptisomeren Tetramethyl-1-nonanol, Trimethyl-1-decanol und Trimethyl-1-nonanol im Vergleich zu Nonylphenolethoxylaten mit Ethoxylierungsgraden von 6 bis 12, insbesondere 9, untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Alkoholethoxylate der Isoundecyl-Alkohole und der Isotridecyl-Alkohole die 25 Oberflächenspannung in wässrigen Lösungen in der gleichen Größenordnung herabsetzen, wie die Nonylphenolethoxylate. Geeignete Alternativen für Nonylphenolethoxylate als Lederentfettungsmittel sind jedoch nicht vorgeschlagen worden.

Die in WO 94/11331 und WO 94/11330 und Möhle et al. vorgeschlagenen 30 Alkoholalkoxylate werden dort zur Reinigung harter Oberflächen bzw. in der Textilreinigung eingesetzt. Das entscheidende Kriterium ist dabei, wie gut die Benetzung durch das Reinigungsmittel ist, das heißt, wie gut die eingesetzten Tenside in der Lage sind, die Oberflächenspannung der wässrigen Lösungen herabzusetzen. Bei der Entfettung

- 4 -

von Naturstoffen wie Leder, Fett und Wolle erfolgt jedoch im Gegensatz dazu eine zweistufige Entfettung:

- a) Lösen des Fetts,
- b) Heraustransportieren des gelösten Fetts aus dem Inneren der Collagen-Matrix des Leders oder aus der Wolle.

Die in der erfindungsgemäßen Entfettung eingesetzten Tenside müssen daher die beiden Aufgaben a) und b) erfüllen.

Diesen hohen Anforderungen genügen jedoch zahlreiche der üblicherweise in Reinigungsmitteln eingesetzten Tenside nicht. Die bisher im Stand der Technik eingesetzten Alkoholalkoxylate, die neben den üblicherweise eingesetzten Alkylphenolethoxylaten diesen Anforderungen genügen, haben oftmals einen im Vergleich zu den Alkylphenolethoxylaten höheren Preis und/oder weisen insbesondere oftmals ein geringeres Entfettungsvermögen auf.

15

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung einer Alternative zu Alkylphenolethoxylaten mit gleichen oder sogar besseren Entfettungseigenschaften und einem gleichen oder günstigeren Preis, die des weiteren biologisch optimal verträglich ist.

20 Die Lösung der Aufgabe geht aus von einem Entfettungsmittel für die Behandlung von Häuten, Fellen, Blößen und weiteren Zwischenprodukten in der Leder- und Pelzherstellung sowie von Wolle oder verwandten Eiweißstoffen auf der Basis nichtionischer Tenside vom Typ der Alkoholalkoxylate.

25 Das erfindungsgemäße Entfettungsmittel ist dann dadurch gekennzeichnet, dass Alkoholalkoxylate eingesetzt werden, die durch Umsetzung mindestens eines Alkohols ROH mit n Mol mindestens eines Alkylenoxids pro Mol Alkohol ROH erhalten werden, worin

R ein Alkylrest mit 5 bis 30 Kohlenstoffatomen ist, der eine Hauptkette mit 4 bis 29 Kohlenstoffatomen aufweist, die in der Kettenmitte mit mindestens einem C₁- bis C₁₀-Alkylrest verzweigt ist;
das Alkylenoxid 2 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist

- 5 -

und

der n ein ganzzahliger Wert zwischen 1 und 100 ist.

Unter Kettenmitte sind im Sinne der vorliegenden Erfindung diejenigen Kohlenstoffatome
5 der Hauptkette, d.h. der längsten Alkylkette des Rests R, zu verstehen, beginnend mit dem
Kohlenstoffatom C#2, wobei die Nummerierung von dem Kohlenstoffatom (C#1) ausgeht,
das direkt an das dem Rest R benachbarte Sauerstoffatom gebunden ist, und endend mit
dem Kohlenstoffatom ω -2, wobei ω das endständige Kohlenstoffatom der Hauptkette ist,
wobei C#2 und das Kohlenstoffatom ω -2 eingeschlossen sind. Das bedeutet, dass
10 mindestens eines der Kohlenstoffatome C#2, C#3, ... bis C _{ω -2} der Hauptkette des Rests R
mit einem C₁- bis C₆-Alkylrest substituiert ist. Bevorzugt ist das Kohlenstoffatom C#2 der
Hauptkette des Rests R mit einem C₁- bis C₁₀-Alkylrest substituiert. Daneben ist es auch
möglich, dass ein oder mehrere Kohlenstoffatome in der Kettenmitte mit zwei C₁- bis C₆-
15 Alkylresten substituiert sind, d.h., dass ein oder mehrere Kohlenstoffatome in der
Kettenmitte quartäre Kohlenstoffatome sind.

Das erfindungsgemäße Entfettungsmittel zeigt in der Emulgatorenentfettung sehr gute
Wirkungsgrade. Es weist insbesondere im wässrigen Medium eine hohe Emulgierwirkung
auf natürliche Fette und Öle auf und emulgiert diese in einer Weise, dass die Fett- und
20 Ölbestandteile aus der Tierhaut mit Wasser ausgewaschen werden können.

Das erfindungsgemäße Entfettungsmittel enthält bevorzugt ein Gemisch aus
Alkoholalkoxylaten, basierend auf 1 bis 3 verschiedenen Alkoholen ROH, besonders
bevorzugt auf 1 oder 2 verschiedenen Alkoholen ROH. Dabei kann die Anzahl der
25 Kohlenstoffatome des Rests R unterschiedlich sein und/oder die Art der Verzweigung.

Bevorzugt weist die Hauptkette der Alkohole ROH 1 bis 4 Verzweigungen auf, soweit die
Kettenlänge mehr als eine Verzweigung in der Kettenmitte ermöglicht, besonders
bevorzugt 1 bis 3, ganz besonders bevorzugt 2 oder 3. Diese Verzweigungen weisen im
30 allgemeinen unabhängig voneinander 1 bis 10 Kohlenstoffatome, bevorzugt 1 bis 6,
besonders bevorzugt 2 bis 4, ganz besonders bevorzugt 2 oder 3 auf. Besonders bevorzugte
Verzweigungen sind demnach Ethyl-, n-Propyl- oder iso-Propyl-Gruppen.

- 6 -

- Der Rest R des Alkohols ROH weist 5 bis 30 Kohlenstoffatome auf. Da der Rest R mindestens eine Verzweigung mit mindestens einem Kohlenstoffatom aufweist, umfasst die Hauptkette 4 bis 29 Kohlenstoffatome. Bevorzugt weist der Rest R 6 bis 25 5 Kohlenstoffatome auf, besonders bevorzugt 10 bis 20. Das heißt, die Hauptkette weist bevorzugt 5 bis 24 Kohlenstoffatome auf, besonders bevorzugt 9 bis 19. Ganz besonders bevorzugt weist die Hauptkette 9 bis 15 Kohlenstoffatome auf und die übrigen Kohlenstoffatome des Rests R verteilen sich auf eine oder mehrere Verzweigungen.
- 10 Die Herstellung der verzweigten Alkohole, die zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Alkoholalkoxylate erforderlich sind, erfolgt nach dem Fachmann bekannten Methoden. Eine allgemeine Synthesemöglichkeit zur Herstellung verzweigter Alkohole ist z.B. die Umsetzung von Aldehyden oder Ketonen mit Grignard-Reagenzien (Grignard-Synthese). Anstelle von Grignard-Reagenzien können auch Aryl- oder Alkyl- 15 Lithiumverbindungen eingesetzt werden, die sich durch ein höheres Reaktionsvermögen auszeichnen. Des weiteren können die verzweigten Alkohole ROH durch Aldolkondensation erhalten werden, wobei die Reaktionsbedingungen dem Fachmann bekannt sind.
- 20 Das mit den verzweigten Alkoholen ROH zu den in den erfindungsgemäßen Entfettungsmittel eingesetzten Alkoholalkoxylaten umgesetzte Alkylenoxid ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid. Dabei ist es auch möglich, dass ein einziger Alkohol ROH mit verschiedenen der genannten Alkylenoxide, z.B. Ethylenoxid und Propylenoxid, umgesetzt wird, wobei 25 Alkoholalkoxylate erhalten werden können, die jeweils Blöcke aus mehreren Einheiten eines Alkylenoxids, z.B. Ethylenoxid, neben Blöcken aus mehreren Einheiten eines weiteren Alkylenoxids, z.B. Propylenoxid, aufweisen. Besonders bevorzugt enthalten die erfindungsgemäß eingesetzten Alkoholalkoxylate Ethylenoxid (EO)-Einheiten, das heißt, das eingesetzte Alkylenoxid ist bevorzugt Ethylenoxid.
- 30 Des weiteren ist es möglich, bei der Umsetzung eines einzigen Alkohols ROH mit verschiedenen der genannten Alkylenoxide, z.B. Ethylenoxid und Propylenoxid,

Alkoholalkoxylate zu erhalten, in denen der Einbau der verschiedenen Alkylenoxide statistisch erfolgt. Solche Alkoholalkoxylate werden im Folgenden Random-Misch-Alkoholalkoxylate genannt.

5 Die Einsatzmengen an Alkylenoxid betragen 1 bis 100 Mol Alkylenoxid pro Mol Alkohol, bevorzugt 1 bis 25 Mol, besonders bevorzugt 3 bis 15 Mol und ganz besonders bevorzugt 5 bis 12 Mol. Der erzielte Alkoxylierungsgrad ist in den erfindungsgemäß eingesetzten Alkoholalkoxylaten breit verteilt, und kann je nach Einsatzmenge an Alkylenoxid zwischen 0 und 100 Mol Alkylenoxid pro Mol Alkohol liegen. Es wurde gefunden, dass
10 die durch Umsetzung der erfindungsgemäß eingesetzten Alkohole mit Alkylenoxiden erzielte Molekulargewichtsverteilung (die sich aufgrund des Alkoxylierungsgrades der Alkohole ergibt) nicht einer Gauß-Verteilung entspricht. Eine solche Gauß-Verteilung ergibt sich bei einer Alkoxylierung von Oxo-Alkoholen (technische Alkohole, die zu ca. 60 Gew.-% lineare Alkohole enthalten und zu ca. 40 Gew.-% mit Methylgruppen verzweigte
15 Alkohole) zu Alkoholalkoxylaten, wie sie im Stand der Technik in Lederentfettungsmitteln eingesetzt werden, sowie bei einer Alkoxylierung von Alkylphenolen, deren Alkoxylierungsprodukte bisher den besten Erfolg in der Lederentfettung zeigen. Der Alkoxylierungsgrad und damit die Molekulargewichtsverteilung ist bei einer Alkoxylierung der erfindungsgemäß eingesetzten Alkohole ROH wesentlich breiter.

20 In der anliegenden Figur 1 ist dies anhand der Verteilung der Ethoxylierungsgrade am Beispiel eines C10-Oxo-Alkohols, eines Alkylphenols (Nonylphenol) (jeweils Vergleichsbeispiele) und eines erfindungsgemäß verzweigten C10-Alkohols dargestellt, die jeweils mit 8 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol ethoxyliert wurden (8EO).

25 Dabei ist auf der Abszisse in Figur 1 der Ethoxylierungsgrad (EO), das heißt die Anzahl der in den Alkohol eingebauten Ethylenoxid-Einheiten, und auf der Ordinate der relative Anteil des jeweiligen Ethoxylierungsgrades (relative Intensität) angegeben (I rel.).

30 In dem Diagramm in Figur 1 stellt die linke Säule die Ethoxylierungsgrade der Ethoxylierung des erfindungsgemäß eingesetzten C10-Alkohols dar; die mittlere Säule die

Ethoxylierungsgrade der Ethoxylierung des C10-Oxo-Alkohols und die rechte Säule die Ethoxylierungsgrade der Ethoxylierung des Alkylphenols.

Es ergibt sich, dass die Verteilung der Ethoxylierungsgrade im Falle des Oxo-Alkohols
5 und des Alkylphenols etwa einer Gauß-Verteilung entspricht, wobei die Verteilung im Falle des Oxo-Alkohols breiter ist. Der Anteil an nicht ethoxyliertem Alkohol liegt in beiden Fällen wesentlich unterhalb von 1 Gew.-%. Im Fall des erfindungsgemäß eingesetzten verzweigten Alkohols ergibt sich jedoch keine Gauß-Verteilung. Es werden Ethoxylierungsgrade von bis zu 27 erreicht (bei der Ethoxylierung mit 8 Mol EO pro Mol
10 Alkohol) und gleichzeitig wird ein beträchtlicher Anteil des Alkohols gar nicht ethoxyliert.

Die in der vorliegenden Anmeldung angegebene Zahl n bezieht sich somit auf die eingesetzte Menge an Alkylenoxid.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das erfindungsgemäß eingesetzte Entfettungsmittel neben den Alkoholalkoxylaten >1 bis 25, bevorzugt >1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Menge der eingesetzten Alkoholalkoxylate, nicht umgesetzten Alkohol ROH.

20 Des weiteren ist ein Entfettungsmittel bevorzugt, das ein Gemisch aus Alkoholalkoxylaten ist, basierend auf mindestens einem Alkoholalkoxylat, das durch Umsetzung eines Alkohols ROH mit $n > 6$ Mol, bevorzugt 7 bis 50 Mol, besonders bevorzugt 7 bis 15 Mol mindestens eines Alkylenoxids pro Mol Alkohol ROH erhalten wurde und mindestens einem weiteren Alkoholalkoxylat, das durch Umsetzung eines Alkohols ROH mit $n = 1$ bis 25 6 Mol, bevorzugt 3 bis 6 Mol mindestens eines Alkylenoxids pro Mol Alkohol ROH erhalten wurde, wobei der Alkohol ROH und das Alkylenoxid in den mindestens zwei Alkoholalkoxylaten gleich oder verschieden sein können.

30 In dem Fall, dass das erfindungsgemäße Entfettungsmittel ein Gemisch aus Alkoholalkoxylaten enthält, die entweder auf der Basis verschiedener Alkohole aufgebaut sind und/oder mit einer unterschiedlichen Menge oder verschiedenen Alkylenoxiden umgesetzt wurden, können diese in beliebigen Verhältnissen vorliegen. Enthält das

- 9 -

Entfettungsmittel z.B. zwei verschiedene Alkoholalkoxylate, so können diese in Verhältnissen von 20 : 1 bis 1 : 1, bevorzugt 9 : 1 bis 1 : 1 vorliegen. Bei drei verschiedenen Alkoholalkoxylaten ist es ebenfalls möglich, dass eine der Komponenten gegenüber den zwei anderen Komponenten im Überschuß vorliegt. Es ist ebenfalls möglich, dass 2 Komponenten den Hauptanteil der Alkoholalkoxylate bilden und von der dritten Komponente nur geringfügige Mengen enthalten sind. Des weiteren ist es möglich, dass alle drei Komponenten etwa zu gleichen Anteilen im Entfettungsmittel enthalten sind.

Die HLB-Werte der in dem erfindungsgemäßen Entfettungsmittel eingesetzten Alkoholalkoxylate betragen im allgemeinen 8 bis 16, bevorzugt 9 bis 14.

Die Alkoholalkoxylate werden aus den verzweigten Alkoholen durch Umsetzung mit Alkylenoxiden hergestellt. Die Reaktionsbedingungen sind dem Fachmann bekannt. Im allgemeinen erfolgt die Umsetzung an einem Alkalimetallkatalysator. Dabei werden üblicherweise NaOH oder KOH eingesetzt. Es ist auch möglich, Ca(OH)₂, Ba(OH)₂, Sr(OH)₂ oder Hydrotalcit als Katalysatoren einzusetzen. Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise in Abwesenheit von Wasser. Die Umsetzungstemperatur beträgt im allgemeinen 70 bis 180°C.

Wird ein Alkohol mit verschiedenen Alkylenoxiden umgesetzt, z.B. mit Ethylenoxid und Propylenoxid, so erfolgt bei der Herstellung von Alkoholalkoxylaten, die aus Blöcken verschiedener Alkylenoxide aufgebaut sind, zunächst die Umsetzung des Alkohols mit einem ersten Alkylenoxid, z.B. Propylenoxid, und anschließend die Umsetzung mit einem weiteren Alkylenoxid, z.B. Ethylenoxid. Bei mehr als zwei verschiedenen Alkylenoxiden, werden die weiteren Alkylenoxide anschließend ebenfalls nacheinander zugegeben. Es ist auch möglich, nach der Umsetzung des Alkohols mit einem ersten und einem zweiten Alkylenoxid und gegebenenfalls weiteren Alkylenoxiden gegebenenfalls dieses Produkt wiederum mit dem ersten Alkylenoxid (und anschließend mit dem zweiten usw.) umzusetzen.

Bei Einsatz der bevorzugt eingesetzten Alkylenoxide, Ethylenoxid und Propylenoxid, ist es möglich, den Alkohol zuerst mit Ethylenoxid und anschließend mit Propylenoxid

- 10 -

umzusetzen oder zuerst mit Propylenoxid und anschließend mit Ethylenoxid, was bevorzugt ist.

Bei der Herstellung der Random-Misch-Alkoholalkoxylate erfolgt die gleichzeitige Zugabe 5 von verschiedenen Alkylenoxiden, wobei wiederum eine Mischung aus Ethylenoxid und Propylenoxid bevorzugt eingesetzt wird.

Das erfindungsgemäße Entfettungsmittel kann in unterschiedlichen Prozessstufen, in denen 10 der Einsatz eines Entfettungsmittels sinnvoll bzw. erforderlich ist, bei der Leder- und Pelzherstellung eingesetzt werden. So ist der Einsatz z.B. beim Weichen, Äsichern, Entkälken, Beizen, Pickeln und/oder Gerben sowie nach einer Entpickelung, in der Bearbeitung von wet blue oder wet white, im Nasszurichtungsprozess und in der Aufarbeitung von Borkeledern möglich. Diese einzelnen Prozessstufen sind dem Fachmann bekannt.

15 In Abhängigkeit von der Prozessstufe, in der die erfindungsgemäßen Entfettungsmittel eingesetzt werden, können die Entfettungsmittel in Kombination mit weiteren Komponenten verwendet werden. Solche Komponenten sind dem Fachmann bekannt. Geeignete Komponenten sind z.B. weitere Formulierungsagentien wie Netzmittel, 20 Rohkomponenten mit tensidischer Wirkung, z.B. Ethersulfate oder Dispergatoren; Entschäumer wie Paraffine und Siloxane; Trägeröle wie höhere Alkane, aromatenreiche pflanzliche oder synthetische Öle, Weißöl oder Mineralöl; andere nichtionische, anionische, kationische und/oder amphotere Tenside.

25 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Entfettung von Häuten, Fellen, Blößen und weiteren Zwischenprodukten in der Leder- und Pelzherstellung sowie von Wolle oder verwandten Eiweißstoffen, worin ein erfindungsgemäßes Entfettungsmittel eingesetzt wird.

30 Das erfindungsgemäße Entfettungsverfahren kann in der Flotte oder ohne Flotte durchgeführt werden. Wird das Verfahren ohne Flotte durchgeführt, erfolgt eine Zugabe

- 11 -

des erfindungsgemäßen Entfettungsmittels zu den zu entfettenden Häuten, Fellen, Blößen oder weiteren Zwischenprodukten und anschließendes Walken.

Die genauen Verfahrensbedingungen sind abhängig von der Prozessstufe, in der das erfindungsgemäße Entfettungsmittel eingesetzt wird. Die folgenden Angaben sind daher allgemeine Verfahrensbedingungen, ohne dass auf die speziellen Besonderheiten, die in den einzelnen Prozessstufen zu berücksichtigen sind, näher eingegangen wird. Diese sind dem Fachmann bekannt.

10 Die in dem erfindungsgemäßen Entfettungsmittel enthaltenen Alkoholalkoxylate werden im allgemeinen in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Häute, Felle, Blößen oder weiteren Zwischenprodukte in der Leder- und Pelzherstellung, eingesetzt. Diese Angabe bezieht sich dabei auf den Gesamtgehalt der in dem erfindungsgemäßen Entfettungsmittel enthaltenen Alkoholalkoxylate. Bei dem
15 Einsatz mehrerer Alkoholalkoxylate ergibt sich aus den vorstehend angegebenen Verhältnissen der Anteil der einzelnen Alkoholalkoxylate. Dabei steigt der Entfettungsgrad mit der Einsatzmenge bis zu der angegebenen Obergrenze im allgemeinen an, wobei der Entfettungsgrad unter anderem vom Naturfettgehalt der Tierhäute abhängt. Eine Zugabe von größeren Mengen Alkoholalkoxylat ist nicht sinnvoll, da keine weitere Verbesserung
20 des Entfettungsgrades erzielt wird, bzw. gegebenenfalls eine Qualitätsminderung eintritt. Des weiteren ist zu berücksichtigen, dass die Sättigungskonzentration des eingesetzten Alkoholalkoxylats nicht überschritten wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen bei einem pH-Wert von 2 bis 10 durchgeführt. Der pH-Wert variiert dabei je nach Prozesstufe von sauer bis basisch. Dabei ist der Einfluß des pH-Wertes auf den Entfettungsgrad bei den erfindungsgemäß eingesetzten nichtionischen Tensiden im allgemeinen gering.

Die während des Entfettungsverfahrens vorliegenden Salzgehalte entsprechen den üblicherweise in den verschiedenen Prozesstufen eingesetzten Salzgehalten. Der Salzgehalt der Flotte beträgt dabei im allgemeinen 0 bis 100 g NaCl/l.

- 12 -

Die Temperatur des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt im allgemeinen 15 bis 45 °C, bevorzugt 28 bis 34 °C. Auch die Temperatur ist in den verschiedenen Prozessstufen unterschiedlich. So können nach der Gerbung des Leders höhere Temperaturen angewandt werden als vorher, da zu hohe Temperaturen vor der Gerbung gegebenenfalls die Qualität der herzustellenden Leder oder Felle beeinträchtigen. Eine Erhöhung der Temperatur führt im allgemeinen zu einer Erhöhung des Entfettungsgrades.

Die Dauer des Verfahrens hängt wiederum von der Prozessstufe ab, in der das erfindungsgemäße Entfettungsmittel eingesetzt wird. Im allgemeinen beträgt die Dauer der Entfettung 0,5 Stunden bis 10 Stunden, bevorzugt 0,5 bis 5 Stunden, besonders bevorzugt 0,5 bis 3 Stunden. Dabei steigt der Entfettungsgrad im allgemeinen mit zunehmender Dauer an, bis ein Maximum erreicht ist.

Die Flottenlänge sollte mindestens so lang gewählt werden, dass eine Micellenbildung vorhanden ist, damit das Entfettungsmittel seine Wirkung entfalten kann. Für gute Wirkungsgrade werden vorzugsweise mehrere möglichst kurze Flotten mit wechselnden Bädern verwendet.

Mit den erfindungsgemäßen Entfettungsmitteln können in der Lederentfettung Wirkungsgrade ((Differenz des Fettgehalts vor der Entfettung und nach der Entfettung) x 100/(Fettgehalt vor der Entfettung)) von ≥ 50 %, bevorzugt von ≥ 55 % erzielt werden.

Im Anschluss an die Entfettung wird das entfettete Material im allgemeinen mit Wasser gespült. Bei der bevorzugten Emulgatorenentfettung reduziert sich dabei die Abwasserbelastung auf die Substanzen Naturfett und Tensid. Falls erwünscht, ist eine Abtrennung dieser Substanzen von der wässrigen Phase dadurch möglich, dass die wässrige Mischung erwärmt wird. Bei erhöhter Temperatur büßen die erfindungsgemäß eingesetzten nichtionischen Tenside an Löslichkeit ein. Durch den daraus folgenden Verlust an Emulgatorwirkung erfolgt eine Emulsionstrennung. Verfahren zur Trennung des Wassers von dem Naturfett und dem Tensid sind dem Fachmann bekannt.

- 13 -

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäß eingesetzten Entfettungsmittel zum Entfetten von Häuten, Fellen, Blößen und weiteren Zwischenprodukten im Rahmen der Leder- und Pelzherstellung sowie von Wolle oder verwandten Eiweißstoffen.

5

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung zusätzlich.

Beispiele

10 1. Vorversuche

Es wurden zunächst Vorversuche durchgeführt, bei denen die Emulgierwirkung unterschiedlicher Tenside auf Naturfette (Schweineschmalz, Rindertalg) getestet wurde. Hierbei wurde gefunden, dass sowohl in reinem Leitungswasser (6° dH) als auch unter den zur Lederentfettung üblichen Flottenbedingungen (Salzgehalt 0 bis 100 g NaCl/l und pH-Wert 2 bis 10) Alkylphenolethoxylat mit 9 Ethylenoxid (EO)-Einheiten das beste Ergebnis lieferte, gefolgt von dem erfindungsgemäßen Entfettungsmittel auf der Basis von verzweigten Alkoholen mit einem Alkylrest R mit 10 Kohlenstoffatomen die mit 3, 5, 7, 8, 9, 10 und 14 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol umgesetzt wurden. Mit größerem Abstand folgten dann Produkte auf der Basis von Oxo-Alkoholen (Alkoholethoxylaten mit 12 bis 13 EO-Einheiten).

Mit den erfindungsgemäßen Alkoholethoxylaten wurden wie mit den Alkylphenolethoxylaten größtenteils sehr feinteilige und stabile Emulsionen erhalten, wobei feinteilige Emulsionen auf ein gutes Entfettungsergebnis schließen lassen.

25

2. Praxisnahe Versuche in der Gerberei

In der Gerberei (unter praxixnahen Bedingungen) wurden die genannten Tenside im Alleineinsatz und in Mischungen sowohl auf rein nichtionischer Basis als auch als Abmischung mit anionischen Tensiden (z.B. Dioctylsulfosuccinat) getestet.

Dazu wurden neuseeländische, gepickelte Schaffelle zunächst in wässrigem Medium mit Natriumcarbonat und Kochsalz entpickelt, anschließend entfleischt und ohne Flotte mit

- 14 -

unterschiedlichen Tensiden gewalkt. Dann wurde mit Wasser gewaschen und der beschriebene Entfettungsprozess nochmals wiederholt. Nach gründlichem Waschen wurden die Blößen gegerbt und fertiggestellt.

- 5 Die vor Entfettung und nach Entfettung entnommenen Blößenproben wurden dann getrocknet und im Labor mit Dichlormethan behandelt. Aus dem Ausgangsfettgehalt und dem Fettgehalt nach der Entfettung konnte dann der Wirkungsgrad der Entfettungen ermittelt werden.
- 10 Tabelle 1 zeigt Vergleiche der erzielten Wirkungsgrade bei der Lederentfettung mit Oxo-Alkoholethoxylaten und Alkylphenoxyethoxylaten gegenüber Ethoxylaten der erfindungsgemäß eingesetzten verzweigten Alkohole ROH.

Tabelle 1

| Versuch | Tensid(e) | Wirkungsgrad [%] |
|------------------|--|------------------|
| 1V ¹⁾ | Nonylphenoxyethoxylat mit 3EO/9EO ²⁾ | ca. 50 |
| 1 | verzweigtes C10-Alkoholethoxylat mit 3EO/9EO ²⁾ | ca. 60 |
| 2V ¹⁾ | Nonylphenoxyethoxylat mit 9EO ³⁾ | ca. 60 |
| 2. | verzweigtes C10-Alkoholethoxylat mit 9EO ³⁾ | ca. 60 |
| 3V ¹⁾ | C10-Oxo-Alkohol mit 7EO ³⁾ | ca. 40 |
| 3 | verzweigtes C10-Alkoholethoxylat mit 7EO ³⁾ | ca. 55 |
| 4V ¹⁾ | C13-Oxo-Alkohol mit 3EO/8EO ²⁾ | ca. 30 |
| 4 | verzweigtes C10-Alkoholethoxylat mit 3EO/9EO ²⁾ | ca. 60 |

15

- 1) Vergleichsversuch
 2) Gemisch aus 2 Alkoholethoxylaten durch Umsetzung des jeweils selben Alkohols(bzw. Alkylphenols) mit unterschiedlichen Mengen Ethylenoxid
 3) ein Alkoholethoxylat durch Umsetzung des entsprechenden Alkohols (bzw. Alkylphenols) mit der entsprechenden Menge Ethylenoxid

20

Wie aus einem Vergleich der beiden Vergleichsversuche auf der Basis von Nonylphenoxyethoxylat (V1 und V2) ersichtlich ist, nimmt der Wirkungsgrad bei der

- 15 -

Lederentfettung bei dem Einsatz von Nonylphenolethoxylaten, die durch Umsetzung von Nonylphenol mit unterschiedlichen Mengen Ethylenoxid erhalten wurden (3EO/9EO), gegenüber Nonylphenolethoxylat, das durch Umsetzung von Nonylphenol mit einer bestimmten Menge Ethylenoxid erhalten wurde (9 EO) ab. Somit war zu erwarten, dass bei
5 einer breiten Molekulargewichtsverteilung (das heißt, bei einer breiten Ethylenoxidverteilung) eine Verschlechterung des Wirkungsgrades auftritt. Es wurde jedoch gefunden, dass mit den erfindungsgemäß eingesetzten Alkoholalkoxylaten mit sehr breiter Molekulargewichtsverteilung hervorragende Wirkungsgrade in der Lederentfettung erzielt werden. Dies war auch aufgrund der in Figur 1 gezeigten
10 Molekulargewichtsverteilungen überraschend. In Figur 1 weist das Alkylphenolalkoxylat, das gemäß dem Stand der Technik die besten Entfettungseigenschaften aufweist, die engste Molekulargewichtsverteilung auf. Die Oxo-Alkoholalkoxylate, die in der Lederentfettung schlechtere Eigenschaften aufweisen, weisen demgegenüber eine breitere Molekulargewichtsverteilung auf. Die breiteste Molekulargewichtsverteilung (abweichend
15 von einer Gauß-Verteilung) weisen die erfindungsgemäß eingesetzten Alkoholalkoxylate auf. Diese zeigen jedoch überraschenderweise hervorragende Eigenschaften bei der Lederentfettung.

In der folgenden Tabelle 2 sind erfindungsgemäß eingesetzte Alkoholalkoxylate und die
20 entsprechenden Wirkungsgrade in der Lederentfettung aufgeführt.

- 16 -

Tabelle 2

| Versuch | Tensid(e) | Wirkungsgrad [%] |
|---------|--|------------------|
| 5 | verzweigtes C10-Alkoholethoxylat mit 9EO/10EO ¹⁾ | ca. 65 |
| 6 | verzweigtes C10-Alkoholethoxylat mit 10 EO ²⁾ | ca. 60 |
| 7 | verzweigtes C10-Alkoholethoxylat mit 3 EO ²⁾ | ca. 50 |
| 8 | verzweigtes C11-Alkoholethoxylat mit 11 EO ²⁾ | ca. 60 |
| 9 | verzweigtes C10- und C11- Alkoholethoxylat mit 7 EO und 9 EO ³⁾ | ca. 65 |
| 10 | verzweigtes C10-Alkoholalkoxylat mit 1 PO und 4 EO ⁴⁾ | ca. 65 |
| 11 | verzweigtes C10-Alkoholalkoxylat mit 2 PO und 5 EO ⁴⁾ | ca. 60 |
| 12 | verzweigtes C10-Alkoholalkoxylat mit 2 PO und 6 EO ⁴⁾ | ca. 65 |
| 13 | verzweigtes C10-Alkoholalkoxylat mit 3 PO und 6 EO ⁴⁾ | ca. 55 |
| 14 | verzweigtes C11-Alkoholalkoxylat mit 2 PO und 7 EO ⁴⁾ | ca. 60 |
| 15 | verzweigtes C10-Alkoholalkoxylat mit 1 PO und 6 EO ⁴⁾ | ca. 65 |
| 16 | verzweigtes C10-Alkoholalkoxylat mit 7 EO und 7 PO ⁴⁾ | ca. 50 |
| 17 | verzweigtes C11-Alkoholalkoxylat mit 7 EO und 7 PO ⁴⁾ | ca. 55 |
| 18 | verzweigtes C11-Alkoholalkoxylat mit 7 EO und 7 PO (random) ⁵⁾ | ca. 50 |
| 19 | verzweigtes C11-Alkoholalkoxylat mit 6 EO und 3 PO ⁴⁾ | ca. 55 |
| 20 | verzweigtes C10-Alkoholalkoxylat mit 3 EO und 1 PO ⁴⁾ | ca. 65 |
| 21 | verzweigtes C10-Alkoholalkoxylat mit 6 EO und 4 PO ⁴⁾ | ca. 55 |
| 22 | verzweigtes C10-Alkoholalkoxylat mit 6 EO und 2 PO (random) ⁵⁾ | ca. 60 |
| 23 | verzweigtes C10-Alkoholalkoxylat mit 6 EO und 2 PO ⁴⁾ | ca. 55 |

- 5) 1) Gemisch aus 2 Alkoholethoxylaten durch Umsetzung des jeweils selben Alkohols mit unterschiedlichen Mengen Ethylenoxid
 2) ein Alkoholethoxylat durch Umsetzung des entsprechenden Alkohols mit der entsprechenden Menge Ethylenoxid
 3) Gemisch aus der Umsetzung von 2 verschiedenen Alkoholen, die jeweils mit unterschiedlichen Mengen Ethylenoxid umgesetzt wurden

- 17 -

- 4) ein Alkoholalkoxylat durch Umsetzung eines Alkohols mit zwei verschiedenen Alkoxyaten (EO=Ethylenoxid und PO=Propylenoxid), wobei das Alkoholalkoxylat Blöcke aufweist, die aus den verschiedenen Alkoxyaten aufgebaut sind; die Reihenfolge der Angabe von PO und EO in dem Tensid gibt die Zugabereihenfolge von PO und EO bei der Herstellung des Alkoholalkoxylats wieder (also: 1 PO und 4 EO bedeutet: erst erfolgt die Zugabe von PO, dann die Zugabe von EO bei der Herstellung des Alkoholalkoxylats)
- 5) ein Alkoholalkoxylat durch Umsetzung eines Alkohols mit zwei verschiedenen Alkoxyaten, wobei die Alkoxylate statistisch in das Alkoholalkoxylat eingebaut sind (Random-Misch-Alkoholalkoxylate)
- 10 3. Vergleich der erfindungsgemäß eingesetzten Alkoholalkoxylate mit den im Stand der Technik eingesetzten Alkylphenolethoxylaten

Die %-Angaben in den nachfolgenden Beispielen sind Gew.-%, bezogen auf das Blößengewicht.

15

Beispiel 3a) (Vergleichsbeispiel)

Eine Schafpickelblöße (Neuseeland) wurde in 150 % Wasser mit 10 % Kochsalz und 1,5 % Soda 1 Stunde lang gewalkt und anschließend entfleischt. Es wurde eine Probe der Blöße zur Fettuntersuchung abgeschnitten. Anschließend wurde die Blöße im Faß mit 1,5 % Alkylphenolethoxylat (9 EO) gewalkt, nach 60 Minuten 100 % Wasser von 30°C zugegeben und weitere 30 Minuten gewalkt. Die Flotte wurde abgelassen, 1 % Alkylphenolethoxylat (9 EO) zugegeben und 60 Minuten gewalkt. Nach Ablauf dieser Zeit wurden erneut 100 % Wasser von 30°C zugegeben und weitere 30 Minuten gewalkt. Anschließend wurde die Flotte verworfen und die Blöße dreimal mit je 150 % Wasser von 30°C gewaschen. Danach wurde wieder eine Probe der Blöße abgeschnitten. Die so entfettete Blöße wurde nun mit 40 % Wasser und 5 % Kochsalz 10 Minuten gewalkt um daran anschließend mit 1 % Ameisensäure nach weiteren 30 Minuten mit 0,5 % Schwefelsäure versetzt und 120 Minuten gewalkt. Daraufhin wurden 6 % Chromitan FM ® zugesetzt und nach 120 Minuten mit Neutrigan MON ® abgestumpft.

30 Der Fettgehalt betrug vor der Entfettung 21 % und nach der Entfettung 7,7 %.

Der Wirkungsgrad beträgt demnach:

$$(21 - 7,7) \times 100/21 = 63 \%$$

35

- 18 -

Beispiel 3b)(erfindungsgemäß)

Versuch wie Beispiel 1, jedoch wurde anstelle von Alkylphenolethoxylat (9 EO) jeweils verzweigtes C 10-Alkoholethoxylat (Umsetzung des C10-Alkohols mit 9 Mol EO pro Mol Alkohol) eingesetzt.

5

Der Fettgehalt betrug vor der Entfettung 23,4 % und nach der Entfettung 8,9 %.

Der Wirkungsgrad beträgt demnach:

$$(23,4 - 8,9) \times 100 / 23,4 = 62 \%$$

10 **Beispiel 3c) (Vergleichsversuch)**

Versuch wie Beispiel 1, jedoch wurde anstelle von 1,5 % und 1 % Alkylphenolethoxylat (9 EO) jeweils 3 % einer Mischung aus 40 Gew.-Teilen Alkylphenolethoxylat (9 EO), 15 Teilen Alkylphenolethoxylat (3 EO) und 40 Teilen Dioctylsulfosuccinat eingesetzt.

15 Der Fettgehalt betrug vor der Entfettung 25,3 % und nach der Entfettung 11,1 %.

Der Wirkungsgrad beträgt demnach:

$$(25,3 - 11,1) \times 100 / 25,3 = 56,1 \%$$

Beispiel 3d) (erfindungsgemäß)

20 Versuch wie Beispiel 1, jedoch wurde anstelle von Alkylphenolethoxylat (9 EO) jeweils 3 % einer Mischung aus 40 Gew.-Teilen verzweigtes C 10-Alkoholethoxylat (Umsetzung des C10-Alkohols mit 9 Mol EO pro Mol Alkohol), 15 Teilen verzweigtes C 10-Alkoholethoxylat (Umsetzung des C10-Alkohols mit 3 Mol EO pro Mol Alkohol) und 40 Teilen Dioctylsulfosuccinat eingesetzt.

25

Der Fettgehalt betrug vor der Entfettung 22,7 % und nach der Entfettung 8,7 %.

Der Wirkungsgrad beträgt demnach:

$$(22,7 - 8,7) \times 100 / 22,7 = 61,7 \%$$

Patentansprüche

- 5 1. Entfettungsmittel für die Behandlung von Häuten, Fellen, Blößen und weiteren Zwischenprodukten in der Leder- und Pelzherstellung sowie von Wolle oder verwandten Eiweißstoffen auf der Basis nichtionischer Tenside vom Typ der Alkoholalkoxylate, dadurch gekennzeichnet, dass Alkoholalkoxylate eingesetzt werden, die durch Umsetzung mindestens eines Alkohols ROH mit n Mol mindestens eines Alkylenoxids pro Mol Alkohol ROH erhalten werden, worin

10 - R ein Alkylrest mit 5 bis 30 Kohlenstoffatomen ist, der eine Hauptkette, die die längste Alkylkette des Rests R ist, mit 4 bis 29 Kohlenstoffatomen aufweist, die in der Kettenmitte, beginnend mit dem Kohlenstoffatom C#2, wobei die Nummerierung von dem Kohlenstoffatom (C#1) ausgeht, das direkt an das dem Rest R benachbarte Sauerstoffatom gebunden ist, und endend mit dem Kohlenstoffatom ω -2, wobei ω das endständige Kohlenstoffatom der Hauptkette ist, wobei C#2 und das Kohlenstoffatom ω -2 eingeschlossen sind, mit mindestens einem C₁- bis C₁₀-Alkylrest verzweigt ist;

15 - das Alkylenoxid 2 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist

20 - und

25 - n ein ganzzahliger Wert zwischen 1 und 100 ist.

2. Entfettungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Entfettungsmittel ein Gemisch aus Alkoholalkoxylaten, basierend auf 1 bis 3 verschiedenen Alkoholen ROH enthält.

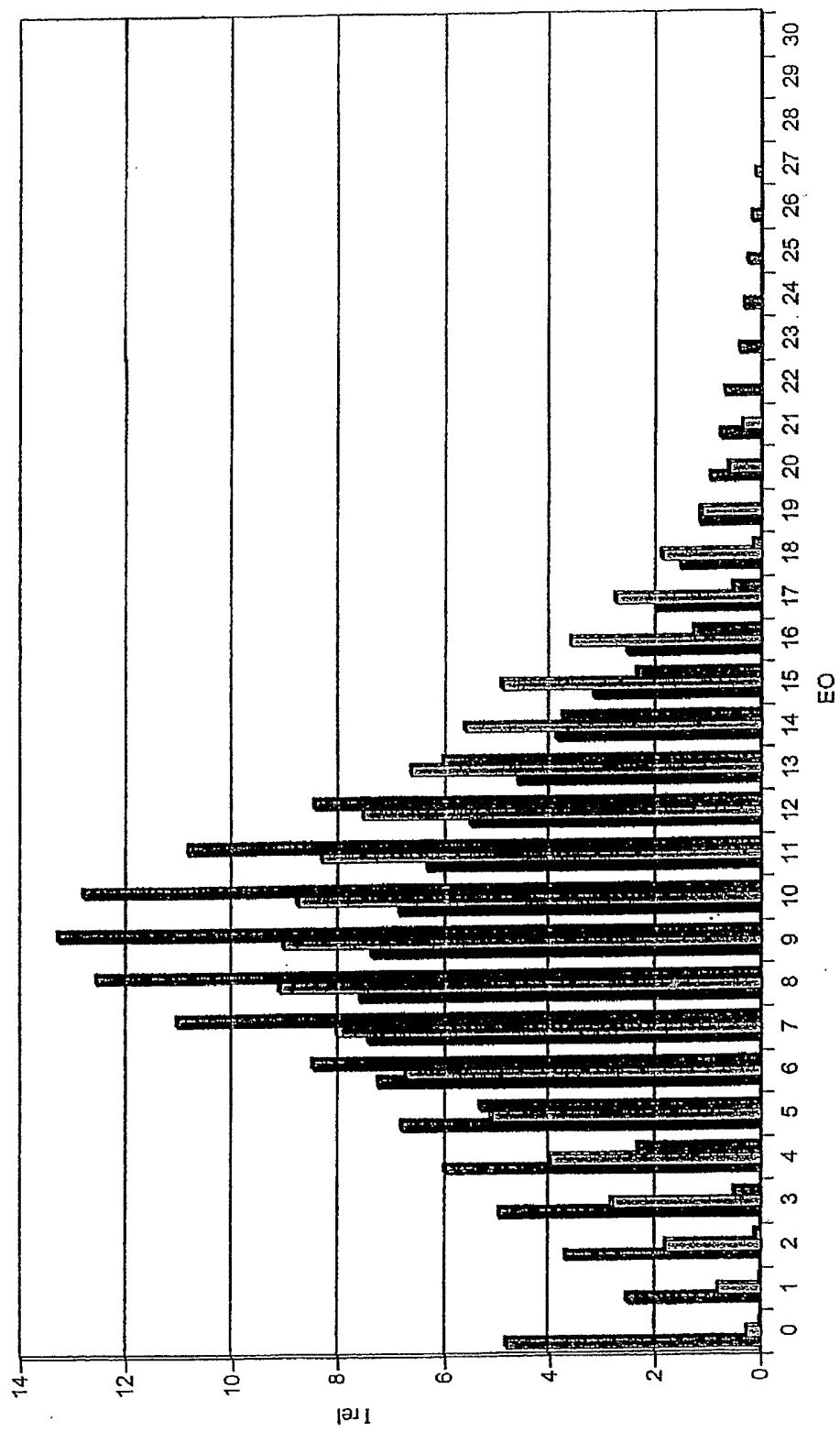
3. Entfettungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Hauptkette in der Kettenmitte mit mindestens einem C₂- bis C₄-Alkylrest verzweigt ist.

4. Entfettungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest R 10 bis 20 Kohlenstoffatome aufweist, wovon 9 bis 19 Kohlenstoffatome die Hauptkette bilden.
 - 5 5. Entfettungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkylenoxid Ethylenoxid ist.
 6. Entfettungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass n ein ganzzahliger Wert von 3 bis 15 ist.
- 10
7. Entfettungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Entfettungsmittel ein Gemisch aus Alkoholalkoxylaten ist, basierend auf mindestens einem Alkoholalkoxylat, das durch Umsetzung eines Alkohols ROH mit $n > 6$ Mol mindestens eines Alkylenoxids pro Mol Alkohol ROH erhalten wurde und mindestens einem weiteren Alkoholalkoxylat, das durch Umsetzung eines Alkohols ROH mit $n = 1$ bis 6 Mol mindestens eines Alkylenoxids pro Mol Alkohol ROH erhalten wurde, wobei der Alkohol ROH und das Alkylenoxid in den mindestens zwei Alkoholalkoxylaten gleich oder verschieden sein können.
 - 15
 - 20 8. Entfettungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Entfettungsmittel neben den Alkoholalkoxylaten >1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Menge der eingesetzten Alkoholalkoxylate, nicht umgesetzten Alkohol ROH enthält.
 - 25 9. Verfahren zur Entfettung von Häuten, Fellen, Blößen und weiteren Zwischenprodukten in der Leder- und Pelzherstellung sowie von Wolle oder verwandten Eiweißstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass ein Entfettungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 eingesetzt wird.
 - 30 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkoholalkoxylate in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Häute, Felle,

Blößen oder weiteren Zwischenprodukte in der Leder- und Pelzherstellung beziehungsweise der Wolle oder verwandten Eiweißstoffe, eingesetzt werden.

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass eine Temperatur von 15 bis 45°C eingestellt wird.
5
12. Verwendung der Entfettungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zum Entfetten von Häuten, Fellen, Blößen und weiteren Zwischenprodukten im Rahmen der Leder- und Pelzherstellung sowie von Wolle oder verwandten Eiweißstoffen.
10
13. Entfettungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkoholalkoxylat durch Umsetzung eines Alkohols mit Ethylenoxid und Propylenoxid erhalten wird.
15

Fig. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/07245

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C14C1/08 C14C5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C14C D01C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| P, X | DE 100 35 617 A (BASF AG) 31 January 2002 (2002-01-31) column 2, line 3 -column 3, line 60 column 4, line 59 -column 5, line 30; claims 1,4,6-10,17-19; example 7 ---- | 1,3,5,7, 13 |
| A | GB 620 783 A (JOHN HENRY SHARPHOUSE; ICI LTD; JOHN BURCHILL) 30 March 1949 (1949-03-30) page 4, left-hand column, line 14 -page 5, right-hand column, line 98 example 1 ---- | 1-3,5-7, 9-12 |
| A | DE 43 01 553 A (HENKEL KGAA) 28 July 1994 (1994-07-28) cited in the application page 2, line 43 -page 4, line 1 claims 1-3,7; example D; table 1 ---- | 1-12 |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

27 August 2002

17/09/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

| | |
|------------------------------|--|
| International Application No | |
| PCT/EP 02/07245 | |

| Patent document cited in search report | Publication date | | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|------------|---|--|
| DE 10035617 | A | 31-01-2002 | DE 10035617 A1 AU 7849001 A WO 0208164 A1 | 31-01-2002 05-02-2002 31-01-2002 |
| GB 620783 | A | 30-03-1949 | NONE | |
| DE 4301553 | A | 28-07-1994 | DE 4301553 A1 AT 142277 T BR 9306062 A DE 59303668 D1 WO 9318188 A1 EP 0630415 A1 ES 2090985 T3 US 5525120 A | 28-07-1994 15-09-1996 18-11-1997 10-10-1996 16-09-1993 28-12-1994 16-10-1996 11-06-1996 |