

(19)



(11)

EP 1 585 839 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
30.10.2019 Patentblatt 2019/44

(51) Int Cl.:
C14C 1/08 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **04700692.9**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2004/000069

(22) Anmeldetag: **08.01.2004**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2004/063396 (29.07.2004 Gazette 2004/31)

(54) **VERFAHREN ZUM ENTFETTEN VON TIERISCHEN HÄUTEN BEI ULTRANIEDRIGER GRENZFLÄCHENSPIANNUNG**

METHOD FOR DEGREASING ANIMAL SKINS AT ULTRALOW INTERFACIAL SURFACE TENSION

PROCEDE DE DEGRAISSAGE DE PEAUX D'ANIMAUX PAR UNE TRES FAIBLE TENSION INTERFACIALE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR

(30) Priorität: **09.01.2003 DE 10300479**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.10.2005 Patentblatt 2005/42

(73) Patentinhaber: **Stahl International B.V.**
5145 PE Waalwijk (NL)

(72) Erfinder:
• **PABST, Gunther**
92318 Neumarkt (DE)
• **LAMALLE, Philippe**
67271 Lamsheim (DE)
• **FÜNGERLINGS, Thomas**
67246 Dirmstein (DE)
• **OETTER, Günter**
67227 Frankenthal (DE)

- **ERHARDT, Rainer**
68199 Mannheim (DE)
- **SCHERR, Günter**
67065 Ludwigshafen (DE)
- **STREY, Reinhard**
50935 Köln (DE)
- **SOTTMANN, Thomas**
51109 Köln (DE)
- **ENGELSKIRCHEN, Sandra**
50858 Köln (DE)

(74) Vertreter: **V.O.**
P.O. Box 87930
Carnegieplein 5
2508 DH Den Haag (NL)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-03/010340 DE-A- 10 005 669
DE-A- 10 035 617 GB-A- 620 783

EP 1 585 839 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen, die bei der Entfernung von Fetten aus Substraten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Häuten, Fellen, Blößen und weiteren Zwischenprodukten in der Leder- und Pelzherstellung eingesetzt werden, ein Verfahren zur Entfernung von Fetten aus den genannten Substraten, die Verwendung der genannten Zusammensetzungen bei der Entfernung von Fetten aus den Substraten.

[0002] Die Entfernung des Naturfettes aus Tierhäuten ist wesentlich für die Herstellung qualitativ hochwertiger Leder und Pelzfelle, insbesondere bei Tierhäuten mit mittlerem und hohem Naturfettanteil. Die Verteilung von Veredlungsmikalien 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 Naturfettes, so ist das Endprodukt im Falle von Leder fleckig und/oder erhält durch bakteriellen Abbau der Fette und Kristallisation der hochmolekularen 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.

[0003] Gemäß dem Stand der Technik werden im wesentlichen zwei Verfahren zur Entfettung von Tierhäuten angewendet: die Lösemittelentfettung und die Emulgatorenentfettung.

[0004] 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 vielen Ländern nicht mehr tragbar sind.

[0005] 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 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 Alkylphenoethoxylate. Es bestehen jedoch ökologische und toxikologische Bedenken gegen die Tensidklasse der Alkylphenoethoxylate, so dass in Deutschland und einigen anderen Ländern freiwillig auf den Einsatz der Alkylphenoethoxylate verzichtet wird. Als Ersatz für die Alkylphenoethoxylate werden überwiegend Alkoholethoxylate eingesetzt.

[0006] EP-A 0 281 486 betrifft biologisch stabilisierte, ungegerbte Häute sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Häute. Gemäß EP-A 0 281 486 erfolgt eine Entfettung von gepickelten Häuten durch Zugabe einer bestimmten Menge an Emulgator, dessen ermitteltes hydrophiles-lipophiles Gleichgewicht (HLB) mit dem erforderlichen hydrophilen-lipophilen Gleichgewicht (RHLB) der in den Häuten enthaltenen natürlichen Fette identisch ist, gemeinsam mit einem Coten-sid in Gegenwart von Salzen bei einer Temperatur über dem Schmelzpunkt der Fette. Gemäß den Beispielen 2, 4 und 6 wird zur Entfettung ein Gemisch aus Emulgator und Cotensid in einer Menge von ca. 4 Gew.-% eingesetzt, wobei der Emulgator 60 (Beispiele 2 und 4) bzw. 95 (Beispiel 6) Teile des Gemisches ausmacht.

[0007] Poré (Ind. Ciur, 1986, 5, Seiten 22 bis 25) betrifft eine Abhandlung zur Entfettung von gepickelten und vorgegerbten Häuten. Die Entfettung erfolgt dabei unter Walkung einer Mischung aus Emulgatoren und Cotensiden, wobei sich die genaue Mischung nach der Art der zu entziehenden Fette richtet. Dabei wird keine Flotte verwendet, sondern die Mischung direkt auf die abgetropften gepickelten Häute oder in Pickel gelagerte Häute aufgebracht. Dabei erfolgt eine Durchtränkung, wobei der hydrophobe Anteil der Emulgatoren mit den Fetten in Kontakt kommt, um die Emulgierung beim Spülen zu fördern. Im Anschluß an die Entfettung erfolgt eine Spülung der gepickelten Häute mit einer Kochsalzlösung in einer kurzen Flotte. Gemäß dem offenbarten Arbeitsablaufplan erfolgt die Entfettung ohne Flotte mit 2 bis 4 % eines geeigneten Emulgators. Der geeignete Emulgator richtet sich nach dem Fettyp der zu entfettenden Häute.

[0008] DE-A 100 05 669 betrifft ein Verfahren zum Entfetten von Fellen, bei dem gepickelte Felle durch Behandlung mit einem nichtionischen Tensid, das ein Anlagerungsprodukt von 4 bis 16 Mol Ethylenoxid an einen C₁₀- bis C₁₆-Fettalkohol umfasst, entfettet werden. Das Tensid wird in einer Konzentration von 10 bis 50 g/l Flotte eingesetzt.

[0009] WO 00/12660 betrifft ein Verfahren zur Effizienzsteigerung von Tensiden, wobei Tensidmischungen eingesetzt werden, die zusätzlich Blockcopolymere mit einem wasserlöslichen Block A und einem wasserunlöslichen Block B als Additiv enthalten (efficiency booster). Über die eingesetzte Menge an Tensid bzw. an Tensid und Additiv werden im WO 00/12660 keine Aussagen getroffen.

[0010] Zwar ist das mit den Verfahren gemäß dem Stand der Technik erreichte Arbeitsergebnis bezüglich der Entfernung von Fetten aus Tierhäuten und anderen Substraten zufriedenstellend, jedoch ist es wünschenswert, Zusammensetzungen und Verfahren bereitzustellen, womit das Entfettungsergebnis weiter verbessert werden kann, insbesondere ohne den Einsatz der Tensidmenge zu erhöhen, bzw. ein gleiches oder besseres Entfettungsergebnis wie mit den Verfahren des Standes der Technik bei Einsatz geringerer Tensidmengen zu erreichen.

[0011] Aufgabe der vorliegenden Anmeldung ist daher die Bereitstellung von bei der Entfernung von Fetten aus Tierhäuten und anderen Substraten einsetzbaren Zusammensetzungen sowie eines Verfahrens zur Entfettung von Tierhäuten und anderen Substraten, wobei hervorragende Entfettungsergebnisse erzielt werden und insbesondere geringe Tensidmengen eingesetzt werden. Solche Zusammensetzungen und Verfahren sind aus ökonomischer und ökologischer Sicht wünschenswert.

[0012] Die Aufgabe wird gelöst durch

ein Entfettungsmittel für die Behandlung von Häuten, Fellen, Blößen und weiteren Zwischenprodukten in der Leder- und Pelzherstellung auf der Basis nichtionischer Tenside vom Typ der Alkoholalkoxylate, wobei ein oder mehrere 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, 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;

das Alkylenoxid 2 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist und

n ein ganzzahliger Wert zwischen 1 und 100 ist,

mit einer Polydispersität D der einzelnen Alkoholalkoxylate oder einer Mischung

von Alkoholalkoxylaten von $D > 1,22$,

wobei das Entfettungsmittel eine oder mehrere Lipasen und/oder einen oder mehrere Efficiency Booster, aufgebaut aus einem Blockcopolymer mit mindestens einem wasserlöslichen Block A und mindestens einem wasserunlöslichen Block B, enthält.

[0013] Des Weiteren wird diese Aufgabe gelöst durch eine Zusammensetzung enthaltend

a) eine Fettphase, die Fette aus Häuten, Fellen, Blößen oder weiteren Zwischenprodukten in der Leder- und Pelzherstellung enthält;

b) mindestens ein Alkoholalkoxylat wie vorstehend definiert,

c) eine wässrige Phase, und

d) gegebenenfalls weitere Hilfs- und Zusatzstoffe;

wobei die Grenzflächenspannung zwischen der Fettphase und der wässrigen Phase 1 mNm^{-1} bis 10^{-9} mNm^{-1} bei einer Temperatur von 15 bis 45°C, gemessen mittels "Spinning-Drop" Tensiometrie nach B. Vonnegut, Rev. Sci. Instr. 13, 6 (1942), beträgt.

[0014] Mit dieser erfindungsgemäßen Zusammensetzung werden hervorragende Entfettungsergebnisse erzielt, wobei zur Erzielung dieser hervorragenden Ergebnisse im allgemeinen bereits geringe Tensidmengen ausreichen.

[0015] Bevorzugt beträgt die Grenzflächenspannung zwischen der Fettphase und der wässrigen Phase $0,5 \text{ mNm}^{-1}$ bis 10^{-9} mNm^{-1} , besonders bevorzugt 10^{-1} mNm^{-1} bis 10^{-9} mNm^{-1} . Diese Grenzflächenspannung wird bei einer Temperatur von 15 bis 45°C, bevorzugt 20 bis 45 °C, besonders bevorzugt 25 bis 40 °C erreicht. Bei den Temperaturen handelt es sich um die zur Durchführung eines Verfahrens zur Entfernung von Fetten aus den vorstehend genannten Häuten, Fellen, Blößen oder weiteren Zwischenprodukten in der Leder- und Pelzherstellung optimale Temperaturen.

[0016] Es wurde gefunden, dass bei der erfindungsgemäßen Grenzflächenspannung zwischen Fettphase und wässriger Phase hervorragende Entfettungsergebnisse erzielt werden.

Fettphase

[0017] Der Fettanteil der Haut der verschiedenen Tierrassen aber auch innerhalb der Tierrassen variiert zum Teil erheblich. So haben Rinderhäute einen Fettgehalt von 0 bis 2 Gew.-%, Ziegenhäute einen Fettgehalt von 0,5 bis 3,5 Gew.-% und Schafshäute einen Fettgehalt von 1,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Blößenengewicht. Die Blöße enthält in der Regel zwischen 60 und 80 Gew.-% Wasser.

Tenside

[0018] Die als Substrate genannten Häute, Felle, Blößen und weiteren Zwischenprodukte in der Leder- und Pelzherstellung weisen Fette mit unterschiedlichen Zusammensetzungen auf. Es ist daher schwierig, exakte Angaben darüber zu machen, welche Tenside in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen am besten geeignet sind. Die optimalen Tenside kann der Fachmann jedoch durch einfache Routineversuche ermitteln.

[0019] Grundsätzlich ist es möglich, anionische, kationische, amphothere oder nichtionische Tenside oder deren

Gemische einzusetzen.

[0020] Geeignete anionische Tenside sind C₁₀- bis C₂₀-, bevorzugt C₁₂- bis C₁₆-Alkylsulfate, z.B. Natriumdodecylsulfat; C₁₀- bis C₂₀-, bevorzugt C₁₂- bis C₁₆-Alkylpolyethersulfate, z.B. Natriumdodecylpolyethoxysulfate; Alkalisalze von Diisooctylsulfobornsteinsäure; Alkalisalze von Alkylbenzolsulfonsäuren, z.B. Natriumdodekylbenzolsulfonat, von Dialkylphosphaten und von Carboxylaten, z.B. von Fettalkylethercarboxylaten.

[0021] Als kationische Tenside sind beispielsweise Alkyltrimethylammoniumhalogenide mit Alkylkettenlängen von etwa 8 bis 12 C-Atomen und/oder quarternierte Imidazolinium- oder Pyridiniumsalze geeignet.

[0022] Geeignete nichtionische Tenside, die bevorzugt in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung eingesetzt werden, sind Additionsverbindungen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Alkylphenole, Alkohole oder Fettsäuren. Die über Jahrzehnte am häufigsten eingesetzten nichtionischen Tenside sind die Alkylphenoethoxylate. Dabei kam insbesondere das im Mittel 9 EO (Ethylenoxid)-Einheiten aufweisende Nonylphenoethoxylat zum Einsatz. Weiterhin geeignet und umweltverträglicher als die Alkylphenoethoxylate sind Alkoholethoxylate, insbesondere Alkoholalkoxylate mit Alkylkettenlängen von C₇ bis C₁₈, bevorzugt C₇ bis C₁₆, und 2 bis 50, bevorzugt 3 bis 20 Oxialkylen- insbesondere -ethylen-, -propylen- und/oder -butyleneinheiten, oder Blockcopolymere aus diesen Einheiten.

[0023] Besonders bevorzugt werden nichtionische Tenside mit einem HLB-Wert von >8, bevorzugt >10, ganz besonders >12 eingesetzt (der HLB-Wert wurde rechnerisch ermittelt (Poré, Ind. Ciur, 1987, 4, Seiten 21 bis 23)).

[0024] Als Tenside werden Alkoholalkoxylate eingesetzt, die eine Polydispersität D von im Allgemeinen D > 1,22, bevorzugt >1,25 aufweisen. Dabei kann ein einzelnes Tensid eingesetzt werden, das die genannte Polydispersität aufweist, oder eine Tensidmischung, wobei die Mischung die genannte Polydispersität aufweist. (D = Polydispersität = M_w / M_n, wobei M_w und M_n mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) ermittelt werden: GPC- Bedingungen:

- Laufmittel: THF 1,0 ml/min.
- Interner Standard: Toluol
- Detektor: DURATEC RI 2000
- Säule (3 Stk.): 8 x 300mm PSS SDV 105A 5 µm, 1000 A 5µ, 100 A 5µm + Vorsäule SDV 5µ (8 x 50mm)
- 20µl Einspritzvolumen
- Messtemperatur: Raumtemperatur.

[0025] In der erfindungsgemäßen Zusammensetzung eingesetzte nichtionische Tenside sind Alkoholalkoxylate, 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, die die längste Alkylkette des Rests R ist, mit 4 bis 29 Kohlenstoffatomen aufweist, die in der Kettenmitte, beginnend mit dem Kohlenstoffatom C2, wobei die Nummerierung von dem Kohlenstoffatom (C1) 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 C2 und das Kohlenstoffatom ω-2 eingeschlossen sind, mit mindestens einem C₁- bis C₁₀-Alkylrest verzweigt ist;
- das Alkylenoxid 2 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist, und
- n ein Wert zwischen 1 und 100 ist,

mit einer Polydispersität D der einzelnen Alkoholalkoxylate oder einer Mischung von Alkoholalkoxylaten von >1,22, bevorzugt >1,25.

[0026] Solche sogenannten Guerbet-Alkoholalkoxylate und deren Einsatz als Entfettungsmittel sind in der nicht veröffentlichten Anmeldung mit dem Aktenzeichen: PCT/EP02/07245 mit dem Titel "Lederentfettungsmittel" offenbart. Dabei sind Guerbet-Alkoholalkoxylate auf der Basis von 2-Propylheptanol ganz besonders bevorzugt, insbesondere solche, die sowohl Ethylenoxid-Einheiten als auch Propylenoxid-Einheiten enthalten, wobei solche Guerbet-Alkoholalkoxylate, die zuerst mit Propylenoxid und dann mit Ethylenoxid in Blockfahrweise alkoxyliert werden, ganz besonders bevorzugt sind.

[0027] Besonders bevorzugt ist n in den genannten Alkoholalkoxylaten 1 bis 50, ganz besonders bevorzugt 1 bis 30.

[0028] Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ist, dass bereits bei geringen Tensideinsatzmengen hervorragende Entfettungsergebnisse erzielt werden. Somit werden die Tenside in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in einer Menge von im Allgemeinen >0 Gew.-Teile bis 500 Gew.-Teile, bevorzugt >0 Gew.-Teile bis 100 Gew.-Teile, besonders bevorzugt >0 Gew.-Teile bis 50 Gew.-Teile, ganz besonders bevorzugt >0 bis 25 Gew.-Teile, bezogen auf die Masse der Fettphase, eingesetzt.

[0029] Die Mengen der Komponenten in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden in der vorliegenden Anmeldung in Gew.-Teilen angegeben. In der Praxis verwendet der Gerber für entsprechende Angaben teilweise Gew.-%.

5 Wässrige Phase

[0030] Neben der Fettphase und dem mindestens einen Tensid enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung eine wässrige Phase enthaltend Wasser. Diese kann zusätzlich mindestens ein Salz ausgewählt aus Alkali- und Erdalkalisalzen enthalten. Besonders bevorzugte Salze sind Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Natriumformiat und Natriumacetat. Ganz besonders bevorzugt wird Natriumchlorid eingesetzt.

[0031] Das Salz bzw. die Salze liegen in der wässrigen Phase - wenn sie in der wässrigen Phase enthalten sind - in einer Menge von im Allgemeinen >0 Gew.-Teile bis 1000 Gew.-Teile, bevorzugt >0 Gew.-Teile bis 500 Gew.-Teile, besonders bevorzugt >0 Gew.-Teile bis 200 Gew.-Teile, bezogen auf die Fettphase, vor.

[0032] Des Weiteren kann die wässrige Phase weitere Verbindungen enthalten, die die hydrophile-lipophile Balance, insbesondere der wässrigen Phase beeinflussen. Solche Verbindungen sind z. B. hydrophile organische Verbindungen wie kurzkettige Alkohole oder Säuren, z.B. Alkohole mit 1 bis 6, bevorzugt 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, wie Ethanol, oder Säuren mit 1 bis 6, bevorzugt 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylrest der Säure, wie Essigsäure, oder Polyalkohole, wie Glycerin, Polyglycerin, Polyvinylalkohole und Sorbit. Weitere Verbindungen, die die Hydrophilie bzw. die Hydrophobie der wässrigen Phase beeinflussen, sind z.B. hydrophobe organische Verbindungen, wie längerkettige Fettalkohole oder Fettsäuren, bevorzugt Fettalkohole oder Fettsäuren mit 7 bis 50, besonders bevorzugt 10 bis 30 Kohlenstoffatomen im Alkyl- oder Alkenylrest der Fettalkohole oder Fettsäuren.

[0033] Diese weiteren Verbindungen, die die hydrophile-lipophile Balance, insbesondere der wässrigen Phase beeinflussen, werden - wenn sie in der wässrigen Phase enthalten sind - in einer Menge von im Allgemeinen >0 Gew.-Teile bis 1000 Gew.-Teile, bevorzugt >0 Gew.-Teile bis 500 Gew.-Teile, besonders bevorzugt >0 Gew.-Teile bis 200 Gew.-Teile, bezogen auf die Fettphase, eingesetzt.

[0034] Diese weiteren Verbindungen üben einen wesentlichen Effekt auf die Grenzflächenspannung in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen aus. Dies muss bei der Auswahl des Tensids berücksichtigt werden. Die Ermittlung von für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen geeigneten Kombinationen von Tensiden und weiteren Verbindungen, die die Hydrophilie bzw. die Hydrophobie der wässrigen Phase beeinflussen, kann in wenigen, dem Fachmann geläufigen, Routineversuchen erfolgen.

Hilfs- und Zusatzstoffe

[0035] Des weiteren können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weitere Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten.

[0036] Geeignete weitere Hilfs- und Zusatzstoffe sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Efficiency Boostern und Lipasen.

[0037] Geeignete Efficiency Booster sind dem Fachmann bekannt. Bevorzugt werden Efficiency Booster eingesetzt, aufgebaut aus einem Blockcopolymer mit mindestens einem wasserlöslichen Block A und mindestens einem wasserunlöslichen Block B. Bevorzugt weisen die Blockcopolymere eine Struktur nach dem Muster AB, ABA oder BAB auf. Besonders bevorzugt wird als Block A ein Polyethylenoxid und als Block B ein Polydien oder ein mindestens teilweise hydriertes Polydien eingesetzt. Solche Efficiency Booster sind z.B. in WO 00/12660 offenbart.

[0038] Die Efficiency Booster werden - wenn sie in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthalten sind - in einer Menge von im Allgemeinen >0 Gew.-Teile bis 250 Gew.-Teile, bevorzugt >0 Gew.-Teile bis 30 Gew.-Teile, besonders bevorzugt >0 Gew.-Teile bis 10 Gew.-Teile, bezogen auf die Fettphase, eingesetzt.

[0039] Des weiteren können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Lipasen enthalten. Die Natur baut Fette z.B. mit Hilfe von Lipasen in vielfältiger Weise auf und ab. Bei der Zersetzung der Fette bilden sich Glycerin, Fettsäuren, Mono- und Diglyceride, die die Grenzflächenspannung zwischen der Fettphase und der wässrigen Phase beeinflussen, da sie oberflächenaktiv sind. Die bei der Zersetzung gebildeten Fettsäuren besitzen durch ihre hydrophile Kopfgruppe und ihren hydrophoben Schwanz einen amphiphilen Charakter, ebenso die gebildeten Mono- und Diglyceride. Geht man nun davon aus, dass sich bei der Zersetzung von Fetten Amphiphile bilden, so bringt dies einen wesentlichen Effekt bezüglich der Grenzflächenspannung in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, da durch die Zersetzung aus einem Fett effektiv ein oder mehrere oberflächenaktive Verbindungen entstehen.

[0040] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen daher Lipasen, die die in der Zusammensetzung enthaltenen Fette zu oberflächenaktiven Verbindungen abbauen können, welche einen vorteilhaften Einfluss auf die Grenzflächenspannung ausüben. Auf Grund der (teilweisen) Umwandlung des Fettes in oberflächenaktive Bestandteile kann die einzusetzende Tensidmenge erheblich reduziert werden.

[0041] Die Lipasen werden - wenn sie in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthalten sind - in einer Menge

von im Allgemeinen >0 bis 250 Gew.-Teile, bevorzugt >0 bis 30 Gew.-Teile, besonders bevorzugt >0 bis 10 Gew.-Teile, bezogen auf die Fettphase, in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eingesetzt.

[0042] Bei Einsatz von Lipasen ist zu berücksichtigen, dass sich die Grenzflächenspannung in einer Zusammensetzung, enthaltend ein gegebenes Tensid, ändert. Es ist somit erforderlich, um optimale Entfettungsergebnisse zu erzielen, die gegebenenfalls eingesetzte Lipase und die erfindungsgemäß eingesetzten Tenside aufeinander abzustimmen. Die geeigneten Kombinationen können durch Routineversuche leicht von einem Fachmann ermittelt werden. Im Allgemeinen erfordert der Einsatz von Lipasen den Einsatz von z.B. höher alkoxylierten Alkoholalkoxylaten mit einem Ethoxylierungsgrad n von bevorzugt $n > 8$, besonders bevorzugt $n > 15$.

[0043] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weisen im Allgemeinen einen pH-Wert von 1 bis 14, bevorzugt 2 bis 12, besonders bevorzugt 5 bis 9 auf.

[0044] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten in einer besonders bevorzugten Ausführungsform die folgenden Komponenten:

a) eine Fettphase, die Fette aus Häuten, Fellen, Blößen oder weiteren Zwischenprodukten in der Leder- und Pelzherstellung enthält;

b) >0 bis 500 Gew.-Teile, bevorzugt >0 bis 100 Gew.-Teile, besonders bevorzugt >0 bis 50 Gew.-Teile, bezogen auf die Fettphase, mindestens eines Tensids, bevorzugt eines nichtionischen Tensids, besonders bevorzugt eines Alkoholalkoxylats;

c) >0 bis 5000 Gew.-Teile, bevorzugt >0 bis 1000 Gew.-Teile, besonders bevorzugt >0 bis 500 Gew.-Teile, bezogen auf die Fettphase, einer wässrigen Phase, enthaltend Wasser und; gegebenenfalls entweder

c1) >0 bis 1000 Gew.-Teile, bevorzugt >0 bis 500 Gew.-Teile, besonders bevorzugt >0 bis 200 Gew.-Teile, bezogen auf die Fettphase, mindestens eines Salzes, bevorzugt Natriumchlorid; und/oder

c2) >0 bis 1000 Gew.-Teile, bevorzugt >0 bis 500 Gew.-Teile, besonders bevorzugt >0 bis 200 Gew.-Teile, bezogen auf die Fettphase, weitere Verbindungen, die die hydrophile-lipophile Balance, insbesondere der wässrigen Phase beeinflussen, bevorzugt hydrophile organische Verbindungen wie kurzkettige Alkohole oder Säuren, z.B. Alkohole mit 1 bis 6, bevorzugt 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, wie Ethanol, oder Säuren mit 1 bis 6, bevorzugt 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylrest der Säure, wie Essigsäure, oder Polyalkohole, wie Glycerin, Polyglycerin, Polyvinylalkohole und Sorbit; oder hydrophobe organische Verbindungen wie längerkettige Fettalkohole oder Fettsäuren, z.B. Fettalkohole oder Fettsäuren mit 7 bis 50, besonders bevorzugt 10 bis 30 Kohlenstoffatomen im Alkyl- oder Alkenylrest der Fettalkohole oder Fettsäuren,

d) >0 bis 250 Gew.-Teile, bevorzugt >0 bis 30 Gew.-Teile, besonders bevorzugt >0 bis 10 Gew.-Teile, bezogen auf die Fettphase, weitere Hilfs- und Zusatzstoffe, bevorzugt Efficiency Booster und/oder Lipasen.

[0045] Diese erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind hervorragend zur Entfettung von Häuten, Fellen, Blößen und/oder weiteren Zwischenprodukten in der Leder- und Pelzherstellung oder Wolle geeignet. Bevorzugt werden die genannten Substrate in entpelteter Form eingesetzt.

[0046] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Entfernung von Fetten aus Substraten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Häuten, Fellen, Blößen, weiteren Zwischenprodukten in der Leder- und Pelzherstellung, umfassend die folgenden Schritte:

a) in Kontaktbringen der zu entfettenden Substrate mit einem Entfettungsmittel, enthaltend mindestens ein Alkoholalkoxylat gemäß der vorliegenden Anmeldung und eine wässrige Phase, die Wasser, gegebenenfalls mindestens ein Salz und gegebenenfalls weitere Verbindungen, die die hydrophile-lipophile Balance, insbesondere der wässrigen Phase beeinflussen, enthält, bei einer Temperatur von 15 bis 45°C;

b) Ausbildung einer Zusammensetzung enthaltend eine Fettphase, die Fette aus Häuten, Fellen, Blößen oder weiteren Zwischenprodukten in der Leder- und Pelzherstellung enthält, das mindestens eine Tensid und die wässrige Phase, die Wasser und gegebenenfalls mindestens ein Salz und gegebenenfalls weitere Verbindungen, die die hydrophile-lipophile Balance, insbesondere der wässrigen Phase beeinflussen, enthält und gegebenenfalls weitere Hilfs- und Zusatzstoffe, wobei die Grenzflächenspannung zwischen der Fettphase und der wässrigen Phase 1 mNm⁻¹ bis 10⁻⁹ mNm⁻¹, gemessen mittels "Spinning-Drop" Tensiometrie nach B. Vonnegut, Rev. Sci. Instr. 13, 6 (1942), beträgt ((An-)Lösen des Fettes);

c) Erhöhung der Grenzflächenspannung zwischen der Fettphase und der wässrigen Phase der Zusammensetzung auf eine Grenzflächenspannung von $>1 \text{ mNm}^{-1}$, gemessen mittels "Spinning-Drop" Tensiometrie nach B. Vonnegut, Rev. Sci. Instr. 13, 6 (1942), wobei eine Fettphase, eine wässrige Phase und eine wässrige Tensidphase gebildet werden (Abtransport des Fettes).

5

[0047] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden hervorragende Entfettungsergebnisse erzielt und des weiteren ist eine einfache und vollständige Abtrennung des aus den Häuten, Fellen, Blößen, weiteren Zwischenprodukten in der Leder- und Pelzherstellung (Substraten) gewonnenen Fetts möglich.

10

[0048] An die Schritte a) bis c) können sich gegebenenfalls weitere Schritte anschließen. Beispielsweise ist ein an Schritt c) anschließender Spülschritt (Schritt d)) denkbar, in dem bevorzugt mit einer tensidhaltigen Mischung gespült wird. Die genaue Zusammensetzung der im Spülschritt eingesetzten tensidhaltigen Mischung sowie die Durchführung des Spülschritts ist dem Fachmann bekannt. Als Tenside werden bevorzugt die vorstehend genannten Tenside eingesetzt. Der Spülschritt kann dabei einmal durchgeführt werden oder gegebenenfalls einmal oder mehrere Male wiederholt werden.

15

[0049] Es ist alternativ ebenfalls möglich, die Schritte a) bis c) und gegebenenfalls d) des erfindungsgemäßen Entfettungsverfahrens einmal oder mehrere Male zu wiederholen. Dies ist insbesondere bei Substraten mit hohen Fettanteilen bevorzugt. Die wiederholte Ausführung der Schritte a) bis c) und gegebenenfalls d) erfolgt unter dem Fachmann bekannten Bedingungen.

20

[0050] Die einzelnen Schritte der Leder- bzw. Pelzherstellung wie Weichen, Äschern, Entfleischen und Spalten, Beizen, Pickeln, Gerben, Abwelken, Sortieren nach Qualitätskriterien, Falzen, Neutralisation, Füllen, Färben, Fetten, Trocknen, Stollen und Zurichten sowie die in diesen Schritten bevorzugten Reaktionsbedingungen und Einsatzstoffe sind dem Fachmann bekannt.

25

[0051] Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgende Entfettung der genannten Substrate kann in unterschiedlichen Prozessstufen bei der Leder- und Pelzherstellung erfolgen.

[0052] Bevorzugt erfolgt eine Entfettung der gepickelten Substrate, da dann eine besonders gute und vollständige Entfettung erreicht wird.

Schritt a)

30

[0053] Das anschließende in Kontaktbringen der zu entfettenden Substrate mit einem Entfettungsmittel (Schritt a)) kann in allen dem Fachmann bekannten und geeigneten Vorrichtungen, z.B. in einem Gerbfass, erfolgen.

[0054] Schritt a) erfolgt bei einer Temperatur von 15 bis 45°C, bevorzugt 20 bis 45 °C, besonders bevorzugt 25 bis 45 °C. Im Allgemeinen führt eine Erhöhung der Temperatur zu einer Erhöhung des Entfettungsgrades.

35

[0055] Die Dauer von Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt im allgemeinen 0,5 Stunden bis 10 Stunden, bevorzugt 0,5 Stunden bis 5 Stunden, besonders bevorzugt 0,5 Stunden bis 3 Stunden.

40

[0056] Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Tenside, die Menge der eingesetzten Tenside, die Menge und Art des gegebenenfalls eingesetzten Salzes, die Menge und Art der gegebenenfalls eingesetzten weiteren Verbindungen, die die hydrophile-lipophile Balance, insbesondere der wässrigen Phase beeinflussen, und die eingesetzten Hilfs- und Zusatzstoffe sowie deren Menge entsprechen den bezüglich der erfindungsgemäßen Zusammensetzung gemachten Angaben.

[0057] Das erfindungsgemäße Entfettungsverfahren (Schritt a)) kann in der Flotte oder ohne Flotte, das heißt, lediglich mit der inneren Flotte der Blöße, durchgeführt werden. Wird das Verfahren ohne Flotte durchgeführt, erfolgt im Allgemeinen eine Zugabe des Entfettungsmittels zu den zu entfettenden Substraten und anschließendes Walken.

45

Schritt b)

[0058] Bevorzugt beträgt die Grenzflächenspannung der in Schritt b) gebildeten Zusammensetzung zwischen der Fettphase und der wässrigen Phase $0,5 \text{ mNm}^{-1}$ bis 10^{-9} mNm^{-1} , besonders bevorzugt 10^{-1} mNm^{-1} bis 10^{-9} mNm^{-1} . Diese Grenzflächenspannung wird bei einer Temperatur von 15 bis 45°C, bevorzugt 20 bis 45 °C, besonders bevorzugt 25 bis 40 °C erreicht. Bei den Temperaturen handelt es sich um die zur Durchführung eines Verfahrens zur Entfernung von Fetten aus den vorstehend genannten Häuten, Fellen, Blößen oder weiteren Zwischenprodukten in der Leder- und Pelzherstellung optimale Temperaturen.

55

Schritt c)

[0059] Die Erhöhung der Grenzflächenspannung zwischen der Fettphase und der wässrigen Phase der Zusammensetzung kann auf verschiedene Weise erfolgen. So ist es zum einen möglich, die Temperatur der in Schritt b) gebildeten Zusammensetzung zu ändern oder die Salzkonzentration in der in Schritt b) gebildeten Zusammensetzung zu erniedrigen

oder Menge der gegebenenfalls eingesetzten weiteren Verbindungen, die die hydrophile-lipophile Balance, insbesondere der wässrigen Phase beeinflussen, zu ändern oder in Schritt c) solche Verbindungen, die die hydrophile-lipophile Balance, insbesondere der wässrigen Phase beeinflussen, zuzugeben und so die Polarität der wässrigen Phase zu ändern.

[0060] In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Grenzflächenspannung der in Schritt b) gebildeten Zusammensetzung dadurch erhöht, dass die Konzentration des in der wässrigen Phase vorhandenen Salzes erniedrigt wird, wenn die wässrige Phase in Schritt a) mindestens ein Salz enthält.

[0061] Die Erniedrigung der Konzentration des in der wässrigen Phase vorhandenen Salzes wird am einfachsten durch Verdünnung mit Wasser erreicht. Dabei wird die Salzkonzentration im allgemeinen auf <5 Gew.-Teile bis <3 Gew.-Teile, bevorzugt <2 Gew.-Teile erniedrigt.

[0062] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die Grenzflächenspannung der in Schritt b) gebildeten Zusammensetzung dadurch erhöht, dass die Temperatur der in Schritt b) gebildeten Zusammensetzung geändert wird.

[0063] Es ist auch möglich, die Grenzflächenspannung der in Schritt b) gebildeten Zusammensetzung durch eine Kombination mehrerer der genannten Vorgehensweisen zu erhöhen. Zum Beispiel kann gleichzeitig mit einer Erniedrigung der Salzkonzentration der Zusammensetzung eine Temperaturänderung erfolgen.

[0064] Die dabei erhaltene Fettphase kann gemäß dem Fachmann bekannten Methoden abgetrennt werden. Die Abtrennung erfolgt beispielsweise in einem Phasenabscheider oder durch Zentrifugierung. Dabei entstehen im Allgemeinen drei Phasen: eine Fettphase, eine wässrige Phase und eine wässrige Tensidphase:

- die Fettphase enthält solubilisiertes Fett und gegebenenfalls geringe Mengen darin gelöster hydrophober Tensidkomponenten,
- die wässrige Phase enthält gegebenenfalls mindestens ein Salz und gegebenenfalls weitere Verbindungen, die die hydrophile-lipophile Balance, insbesondere der wässrigen Phase beeinflussen, sowie gegebenenfalls geringe Mengen in der wässrigen Phase gelöster hydrophiler Tensidkomponenten, und
- die wässrige Tensidphase enthält den Hauptteil der Tensidkomponenten und geringe Mengen an Fett.

[0065] Die wässrige Tensidphase kann erneut in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt werden. Somit ist eine ökonomische und ökologische Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens möglich, da durch diese Rückführung die Menge des einzusetzenden Tensids weiter verringert werden kann.

[0066] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren bzw. den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können in der Lederentfettung Wirkungsgrade (Differenz des Fettgehalts vor der Entfettung und nach der Entfettung) $\times 100 / (\text{Fettgehalt vor der Entfettung})$ von $\geq 50 \%$, bevorzugt von $\geq 60 \%$, besonders bevorzugt $\geq 70 \%$ erzielt werden.

[0067] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung bei der Entfernung von Fetten aus Substraten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Häuten, Fetten, Blößen und weiteren Zwischenprodukten in der Leder- und Pelzherstellung.

[0068] Durch die erfindungsgemäße Verwendung können hervorragende Entfettungsergebnisse erzielt werden.

[0069] Mit Hilfe der Alkoholalkoxylate oder Alkoholalkoxylatmischungen gemäß der vorliegenden Anmeldung werden Emulsionen mit hoher Emulsionsstabilität, d.h., Fetttragekapazität erhalten, die einen hervorragenden Abtransport des Fettes (Schritt c)) ermöglichen, so dass eine nachträgliche Ablagerung des aus der Blöße in Schritt b) herausgelösten Fettes vermieden wird.

[0070] Solche sogenannten Guerbet-Alkoholalkoxylate und deren Einsatz als Entfettungsmittel sind in der nicht veröffentlichten Anmeldung mit dem Aktenzeichen: PCT/EP02/07245 mit dem Titel "Lederentfettungsmittel" offenbart. Gegenüber der nicht veröffentlichten Anmeldung mit dem Aktenzeichen: PCT/EP02/07245 mit dem Titel "Lederentfettungsmittel" wurde gefunden, dass Alkoholalkoxylate mit einer hohen Polydispersität eines einzelnen Alkoholalkoxylats oder einer Mischung von Alkoholalkoxylaten von $D > 1,22$, bevorzugt $D > 1,25$, besonders effektiv sind. Dabei sind Guerbet-Alkoholalkoxylate auf der Basis von 2-Propylheptanol ganz besonders bevorzugt, insbesondere solche, die sowohl Ethylenoxid-Einheiten als auch Propylenoxid-Einheiten enthalten, wobei solche Guerbet-Alkoholalkoxylate, die zuerst mit Propylenoxid und dann mit Ethylenoxid in Blockfahrweise alkoxyliert werden, ganz besonders bevorzugt sind.

[0071] Bevorzugte Ausführungsformen der Entfettungsmittel und von Komponenten in den Entfettungsmitteln sind in PCT/EP02/07245 offenbart.

[0072] Die erfindungsgemäßen Entfettungsmittel enthalten zusätzlich zu den Alkoholalkoxylaten gemäß der vorliegenden Anmeldung eine oder mehrere Lipasen und/oder einen oder mehrere Efficiency Booster. Geeignete Lipasen und Efficiency Booster sind vorstehend genannt.

[0073] Die in den vorstehend genannten Entfettungsmitteln enthaltenen Alkoholalkoxylate sind in entfetteten Substraten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Häuten, Fellen, Blößen und weiteren Zwischenprodukten in der Leder- und Pelzherstellung enthalten.

[0074] Die Alkoholalkoxylate liegen in den entfetteten Substraten in einer Menge von im Allgemeinen >0 bis 3

Gew.-Teilen, bevorzugt >0 bis 2 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt >0 bis 1 Gew.-Teilen, bezogen auf die entfettete Blöße, vor.

[0075] Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung zusätzlich.

5 Beispiele

[0076] Es wurden Entfettungsexperimente an Schaffellen durchgeführt, die gepickelt und gewaschen vorliegen. Dazu wurden jeweils ca. 2 kg Blöße bei einer Temperatur von 30 °C entfettet.

[0077] Die wesentlichen Parameter der Entfettungsversuche sind im Folgenden aufgeführt:

- konstante Temperatur, $T = 30\text{ °C}$
- erste kurze Flotte von 30 Gew.-Teile Wasser im ersten Entfettungsschritt inklusive ca. 8 Gew.-Teile Salz mit Tensid gemäß den Angaben in Tabelle 1 (1. Dosierung)
- Verlängerung der ersten Flotte mit 120 Gew.-Teile Wasser, wodurch die Salzkonzentration auf ca. 2 Gew.-Teile erniedrigt wird
- zweite lange Flotte mit 100 Gew.-Teile Wasser und Tensid gemäß den Angaben in Tabelle 1 (zweite Dosierung)

[0078] In der beigefügten Tabelle 2 ist die in dem Verfahren gemäß der Beispiele verwendete Entfettungsrezeptur aufgeführt.

[0079] Es wurden folgende Tenside eingesetzt:

- Lutensol AP 9 (Nonylphenoethoxylat mit im Mittel 9 Ethylenoxid-(EO)-Einheiten, $D = 1,08$)
- Eusapon LD 6031 (verzweigter C10-Alkoholalkoxylat mit zuerst im Mittel 1,5 Propylenoxid-(PO)- und dann 6 EO-Einheiten, $D = 1,23$)
- Lutensol XL 60 (verzweigter C10-Alkoholalkoxylat mit zuerst im Mittel 1,2 Propylenoxid-(PO)- und dann 6 EO-Einheiten, $D = 1,06$)
- Lutensol AO4 (C13C15-Oxoalkoholethoxylat mit im Mittel 4 EO-Einheiten, $D = 1,07$)
- Lutensol AO7 (C13C15-Oxoalkoholethoxylat mit im Mittel 7 EO-Einheiten, $D = 1,10$)
- Lutensol AO11 (C13C15-Oxoalkoholethoxylat mit im Mittel 11 EO-Einheiten, $D = 1,12$)
- PIBA 1000 + 11 EO (Polyisobutylamin mit 11 EO)

[0080] $D = \text{Polydispersität} = M_w / M_n$, wobei M_w und M_n mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) ermittelt werden: GPC- Bedingungen:

- Laufmittel: THF 1,0 ml/min.
- Interner Standard: Toluol
- Detektor: DURATEC RI 2000
- Säule (3 Stk.): 8 x 300mm PSS SDV 105A 5 μm , 1000 A 5 μm , 100 A 5 μm + Vorsäule SDV 5 μm (8 x 50mm)
- 20 μl Einspritzvolumen
- Messtemperatur: Raumtemperatur

[0081] In der nachfolgenden Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Entfettungsversuche dargestellt.

Tabelle 1: Ergebnisse der Entfettungsversuche

Versuch	Entfettungsmittel	Dosierung		Fettgehalt der Flotte		Grenzflächenspannung der kurzen ersten Flotte	Lederbeurteilung
		1. [%]	2. [%]	1. [%] 150% Wasser	2. [%] 100% Wasser	[mNm ⁻¹]	
V1	Lutensol® AP9	1	2	2	2	1,19	2
V2	Lutensol® AO7	1	2	3	2	1,26	2
V3	Lutensol® AO11	1	2	2	2	1,8	2
V4*)	Eusapon® LD 6031 Lipase LBR1	1 0,1	2 0	1	2	1,2	4
E1**)	Lutensol® XL60	1	2	1	2	0,83	2
E2	Eusapon® LD 6031	1	2	2	3	0,37	1
E3	Eusapon® LD 6031	0,8	1,6	2	3	0,25	1
E4**)	C ₁₀ -OH mit 1,5 PO und 20 EO + Lipase LBR1	1 0,1	2 0	2	3	0,09	1
E5**)	Lutensol® AO7 + (PIBA 1000 + 11EO)	0,7 0,1	2 0	2	3	0,08	2

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

(fortgesetzt)

Versuch	Entfettungsmittel	Dosierung		Fettgehalt der Flotte		Grenzflächenspannung der kurzen ersten Flotte	Lederbeurteilung
		1. [%]	2. [%]	1. [%] 150% Wasser	2. [%] 100% Wasser	[mNm ⁻¹]	
E6	2. Flotte (gespalten) aus E2 in 1. Flotte + Eusapon LD 6031 in 2. Flotte	-	2	3	1	0,009	1
1) Dosierung des Tensids in Gew.-%, bezogen auf die eingesetzte Menge Wasser; 1. = Dosierung in die erste kurze Flotte, 2. = Dosierung in die zweite lange Flotte; 2) Fettgehalt der Flotte in Gew.-%, bezogen auf die eingesetzte Menge Wasser 3) die entfetteten Blößen wurden optisch beurteilt: 1 = exzellent entfettet (Nacken und Flämen fettfrei) 2 = sehr gut entfettet (Nacken fettfrei, Flämen leicht fettig) 3 = gut entfettet (Nacken und Flämen leicht fettig) 4 = befriedigend entfettet (Nacken und Flämen fettig) 5 = schlecht entfettet ("Fettpots") 6 = sehr schlecht entfettet ("Fettpots" und teilweise keine Entfettung) *) = erfindungsgemäß, jedoch erfordert der Einsatz von Lipasen im Allgemeinen den Einsatz von z.B. höher alkoxylierten Alkoholalkoxyaten mit einem Ethoxylierungsgrad n von bevorzugt n>8, besonders bevorzugt n > 15 **) = nicht erfindungsgemäß							

Bewertung der Ergebnisse der Entfettungsversuche:

[0082] V1 bis V3 ergeben gut entfettete Leder mit einer relativ hohen Grenzflächenspannung in der 1. Flotte. Im Vergleich dazu führt E1 mit niedrigerer Grenzflächenspannung zu einem besseren Ergebnis. Die Kombination von (ultra)niedriger Grenzflächenspannung und dem Einsatz von Tensiden oder Tensidmischungen mit breiter Molekulargewichtsverteilung verbessert das Ergebnis nochmals (E2) bzw. ermöglicht eine weitere Reduzierung der eingesetzten Tensidmenge (E3). Durch die breitere Molgewichtsverteilung wird eine bessere Emulsionsstabilität der verdünnten 1. Flotte und der 2. Flotte zum Abtransport des Fettes erreicht, d.h. dass die Fetttragestabilität erhöht wird, wodurch ein verbesserter Abtransport des Fettes erreicht wird.

[0083] Durch Verwendung einer Lipase (V4) wird das sehr gute Ergebnis von E2 schlechter, erklärbar durch die Entstehung von hydrophoben Tensidanteilen aus den Fetten und damit eine Verschiebung der hydrophilen-lipophilen Balance der Phasen, die dazu führt, dass die Grenzflächenspannung erhöht wird, was zu einem schlechteren Entfettungsergebnis führt. Wird jedoch, wie in E4 beschrieben, als Tensid ein höher ethoxyliertes Alkoxylat eingesetzt, erhält man wiederum eine sehr niedrige Grenzflächenspannung, die zu einem sehr guten Entfettungsergebnis führt.

- Der Einsatz von Efficiency-booster (E3) führt bei reduzierter Tensidmenge zu dem selben Ergebnis wie V3.
- Erwärmen der 2. Flotte aus E2 auf 65°C führt zu einer Aufspaltung der Emulsion in 3 Phasen. Die Verwendung der wässrigen tensidreichen Phase als 1. Flotte in E6 führt zu dem selben sehr guten Ergebnis wie E2 oder E3. Es kann also ein Drittel der Tensidmenge eingespart werden.

Messung der Grenzflächenspannung mittels "Spinning-Drop" Tensiometrie:

[0084] Das Prinzip der "Spinning-Drop" Tensiometrie wurde 1942 von *Vonnegut* [1] entwickelt und gehört zu den klassischen Messverfahren, bei denen die Grenzflächenspannung aus der geometrischen Form eines sich im äußeren Feld befindlichen Tropfens abgeleitet wird. Dazu werden die beiden zu untersuchenden Phasen in eine um die horizontale Achse rotierende Kapillare gebracht. Unter dem Einfluss der Zentrifugalkraft sowie der Grenzflächenspannung nimmt die leichtere Phase im Gleichgewicht die Form eines entlang der Rotationsachse gestreckten Tropfens an, dessen Durchmesser als Funktion der Rotationsgeschwindigkeit gemessen wird.

[0085] In den hier durchgeführten Untersuchungen wurden die Grenzflächenspannungen mit einem Krüss SITE 04 "Spinning-Drop" Tensiometer gemessen. Dieser Tensiometer-Typ wurde von *Cayias et al.* [2] entwickelt und von *Burkowsky* und *Marx* [3] modifiziert. Er erlaubt es, Grenzflächenspannungen in einem Bereich von $10^{-1} < \sigma / \text{mNm}^{-1} < 10^{-4}$ zu messen. Er besteht dabei aus einer thermostatisierbaren Glaskapillare, welche mit maximal 10000 rpm um ihre Längsachse rotieren kann. Bei der jeweiligen Messtemperatur wurde nach Einstellung des Phasengleichgewichts die Fettphase in die rotierende Kapillare injiziert, welche mit der Wasserphase befüllt war, um die Grenzflächenspannung $\bar{\sigma}_{ab}$ zwischen diesen beiden Phasen zu bestimmen. Berechnet wurden die Grenzflächenspannungen nach *Vonnegut* [1]. Er betrachtete den Tropfen als Zylinder mit einem Radius r , einer Länge l und halbkugelförmigen Enden. Für Tropfen, bei denen $l \gg r$, kann danach die Grenzflächenspannung durch

$$\bar{\sigma} = 1/4 (\rho_1 - \rho_2) \omega^2 r^3$$

berechnet werden. Dabei ist ω die Winkelgeschwindigkeit und $(\rho_1 - \rho_2)$ die Dichtedifferenz der beiden Phasen [4, 5].

[0086] Der statistische Fehler beträgt bei den durchgeführten "Spinning Drop" Messungen nur etwa 1-2%. Der systematische Fehler, der durch Temperaturschwankungen oder mögliche Verunreinigungen der Probe beim Abziehen entsteht, liegt jedoch im Bereich von bis zu 10% und liefert somit den Hauptanteil.

[0087] Die Temperaturungenauigkeit beträgt ca. ± 0.1 °C.

Literatur

[0088]

[1] B. Vonnegut, Rev. Sci. Instr. 13, 6 (1942).

[2] J.L. Cayias, R.S. Schechter, und W.H. Wade, in: Adsorption at Interfaces, ed. by K.L. Mittal, ACS Symposium Series Vol. 8, Washington, DC, 1975.

[3] M. Burkowsky und C. Marx, Tenside Detergents 15 5, 247 (1978).

[4] T. Sottmann und R. Strey, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 100, 3, 237 (1996)

[5] T. Sottman, Dissertation, Göttingen (1998).

Tabelle 2: Entfettungsrezeptur

	Gew.-Teile	Komponente	Temperatur [°C]	Verhältnis mit Wasser	Zeit [min]	pH- Wert
1. Entfettung	30	Wasser	30			
	8	Salz				
	1,5	Soda				
	x	Tensid			10	
		Felle dazu			60	
	120	Wasser (Verdünnung)	30		10	4,5-5
Flotte ab						
Waschen	200	Wasser	30		10	
Flotte ab					10	
2. Entfettung	100	Wasser	30			
	x	Tensid			60	
Flotte ab					10	
Waschen (2x)	200	Wasser	30		10	
Flotte ab						
Gerben (Pickel)	40	Wasser	20			
	7	Salz			10	
+	1,0	Ameisensäure		1:10	15	2,5
+	0,5	Schwefelsäure		1:10	120	
+	6	Chromitan® FM			120	
+	0,45	Neutrigan® MO/MON auf Bock, abwelken, falzen, fertig stellen			o.n.	4,0

[0089] Im Anschluss an die vorstehend aufgeführten Schritte erfolgt das Nachgerben, Färben und Fetten und anschließendes Trocknen nach dem Fachmann bekannten Verfahren. Nach dem Trocknen erfolgt die Beurteilung.

Patentansprüche

1. Entfettungsmittel für die Behandlung von Häuten, Fellen, Blößen und weiteren Zwischenprodukten in der Leder- und Pelzherstellung auf der Basis nichtionischer Tenside vom Typ der Alkoholalkoxylate, wobei ein oder mehrere 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, 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;
- das Alkylenoxid 2 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist und
- n ein ganzzahliger Wert zwischen 1 und 100 ist,

mit einer Polydispersität D der einzelnen Alkoholalkoxylate oder einer Mischung von Alkoholalkoxylaten von $D > 1,22$, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Entfettungsmittel eine oder mehrere Lipasen und/oder einen oder mehrere Efficiency Booster, aufgebaut aus einem Blockcopolymer mit mindestens einem wasserlöslichen Block A und mindestens einem wasserunlöslichen Block B, enthält.

2. Zusammensetzung enthaltend

- a) eine Fettphase, die Fette aus Häuten, Fellen, Blößen oder weiteren Zwischenprodukten in der Leder- und Pelzherstellung enthält;
- b) mindestens ein Alkoholalkoxylat wie in Anspruch 1 definiert,
- c) eine wässrige Phase, und
- d) gegebenenfalls weitere Hilfs- und Zusatzstoffe;

wobei die Grenzflächenspannung zwischen der Fettphase und der wässrigen Phase 1 mNm^{-1} bis 10^{-9} mNm^{-1} bei einer Temperatur von 15 bis 45°C , gemessen mittels "Spinning-Drop" Tensiometrie nach B. Vonnegut, Rev. Sci. Instr. 13, 6 (1942), beträgt.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Grenzflächenspannung $0,5$ bis 10^{-9} mNm^{-1} , bevorzugt 10^{-1} bis 10^{-9} mNm^{-1} , gemessen mittels "Spinning-Drop" Tensiometrie, beträgt.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Tenside in einer Konzentration von >0 Gew.-Teile bis 500 Gew.-Teile, bevorzugt >0 Gew.-Teile bis 100 Gew.-Teile, besonders bevorzugt >0 Gew.-Teile bis 50 Gew.-Teile, bezogen auf die Menge der Fettphase, eingesetzt werden.

5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Phase gegebenenfalls mindestens ein Salz ausgewählt aus Alkali- und Erdalkalisalzen und/oder weitere Verbindungen, die die hydrophile-lipophile Balance, insbesondere der wässrigen Phase beeinflussen, enthält.

6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Hilfs- und Zusatzstoffe ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Efficiency Boostern aufgebaut aus einem Blockcopolymer mit mindestens einem wasserlöslichen Block A und mindestens einem wasserunlöslichen Block B und Lipasen.

7. Verfahren zur Entfernung von Fetten aus Substraten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Häuten, Fellen, Blößen und weiteren Zwischenprodukten in der Leder- und Pelzherstellung, umfassend die folgenden Schritte:

- a) in Kontaktbringen der zu entfettenden Substrate mit einem Entfettungsmittel, enthaltend mindestens ein Alkoholalkoxylat gemäß Anspruch 1 und eine wässrige Phase, die Wasser, gegebenenfalls mindestens ein Salz und gegebenenfalls weitere Verbindungen, die die hydrophile-lipophile Balance, insbesondere wässrigen Phase beeinflussen, enthält, bei einer Temperatur von 15 bis 45°C ;
- b) Ausbildung einer Zusammensetzung enthaltend eine Fettphase, die Fette aus Häuten, Fellen, Blößen oder weiteren Zwischenprodukten in der Leder- und Pelzherstellung, das mindestens eine Tensid und die wässrige Phase, die Wasser und gegebenenfalls mindestens ein Salz und gegebenenfalls weitere Verbindungen, die die hydrophile-lipophile Balance, insbesondere der wässrigen Phase beeinflussen, enthält und gegebenenfalls weitere Hilfs- und Zusatzstoffe, wobei die Grenzflächenspannung zwischen der Fettphase und der wässrigen Phase 1 mNm^{-1} bis 10^{-9} mNm^{-1} , gemessen mittels "Spinning-Drop" Tensiometrie nach B. Vonnegut, Rev. Sci. Instr. 13, 6 (1942), beträgt;
- c) Erhöhung der Grenzflächenspannung zwischen der Fettphase und der wässrigen Phase der Zusammensetzung, bevorzugt auf eine Grenzflächenspannung von $>1 \text{ mNm}^{-1}$, gemessen mittels "Spinning-Drop" Tensiometrie.

trie nach B. Vonnegut, Rev. Sci. Instr. 13, 6 (1942), wobei eine Fettphase, eine wässrige Phase und eine wässrige Tensidphase gebildet werden.

8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Erhöhung der Grenzflächenspannung zwischen der Fettphase und der wässrigen Phase der Zusammensetzung durch Änderung der Temperatur der in Schritt b) gebildeten Zusammensetzung, Erniedrigung der Konzentration des in der wässrigen Phase gegebenenfalls vorhandenen Salzes, Änderung der Menge der gegebenenfalls eingesetzten weiteren Verbindungen, die die hydrophile-lipophile Balance, insbesondere der wässrigen Phase beeinflussen, und/oder Zugabe von Verbindungen, die die hydrophile-lipophile Balance, insbesondere der wässrigen Phase beeinflussen, in Schritt c) erreicht wird.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Tenside in einer Konzentration von >0 Gew.-Teile bis 500 Gew.-Teile, bevorzugt >0 Gew.-Teile bis 100 Gew.-Teile, besonders bevorzugt >0 Gew.-Teile bis 50 Gew.-Teile, bezogen auf die Menge der Fettphase, eingesetzt werden.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Hilfs- und Zusatzstoffe ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Efficiency Boostern aufgebaut aus einem Blockcopolymer mit mindestens einem wasserlöslichen Block A und mindestens einem wasserunlöslichen Block B und Lipasen.
11. Verwendung einer Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 2 bis 6 bei der Entfernung von Fetten aus Substraten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Häuten, Fellen, Blößen und weiteren Zwischenprodukten in der Leder- und Pelzherstellung.

Claims

1. Degreasing agent for the treatment of hides, skins, pelts and other intermediate products in leather and fur production on the basis of non-ionic surfactants of the alcohol alkoxyolate type, wherein one or more alcohol alkoxyolates are used which are obtained by reacting at least one alcohol ROH with n mol of at least one alkylene oxide per mol of alcohol ROH, wherein
 - R is an alkyl group having from 5 to 30 carbon atoms and having a main chain, which is the longest alkyl chain of the R group, having from 4 to 29 carbon atoms, which is in the middle of the chain, starting with the carbon atom C#2, wherein the numbering starts from the carbon atom (C#1), directly attached to the oxygen atom adjacent to the R group and ending with the carbon atom ω -2, wherein ω is the terminal carbon atom of the main chain, wherein C#2 and the carbon atom ω -2 is included, branched with at least one C₁ - to C₁₀ alkyl group;
 - the alkylene oxide has 2 to 6 carbon atoms
 - and
 - n is an integer value between 1 and 100,
 having a polydispersity D of the individual alcohol alkoxyolate or a mixture of alcohol alkoxyolates of D >1.22, **characterised in that** the degreasing agent contains one or a plurality of lipases and/or one or a plurality of efficiency boosters composed of a block copolymer having at least one water-soluble block A and at least one water-insoluble block B.
2. Composition containing
 - a) a fat phase containing fats from hides, skins, pelts or other intermediate products used in the production of leather and fur;
 - b) at least one alcohol alkoxyolate as defined in claim 1;
 - c) an aqueous phase, and
 - d) optionally, other auxiliary substances and additives;
 wherein the interfacial tension between the fat phase and the aqueous phase is 1 mNm⁻¹ to 10⁻⁹ mNm⁻¹ at a temperature of 15 to 45°C, measured by means of spinning drop tensiometry according to B. Vonnegut, Rev. Sci. Instr. 13, 6 (1942).
3. Composition according to claim 2, **characterised in that** the interfacial tension is 0.5 mNm⁻¹ to 10⁻⁹ mNm⁻¹, preferably 10⁻¹ to 10⁻⁹ mNm⁻¹, measured by means of spinning drop tensiometry.

4. Composition according to claim 2 or 3, **characterised in that** the surfactants are used in a concentration of >0 parts by weight to 500 parts by weight, preferably >0 parts by weight to 100 parts by weight, particularly preferably >0 parts by weight to 50 parts by weight, based on the amount of the fat phase.

5. Composition according to any one of claims 2 to 4, **characterised in that** the aqueous phase optionally contains at least one salt selected from alkali metal and alkaline earth metal salts and/or further compounds which influence the hydrophilic-lipophilic balance, in particular the aqueous phase.

6. Composition according to any one of claims 2 to 5, **characterised in that** the auxiliary substances and additives are selected from the group consisting of efficiency boosters composed of a block copolymer having at least one water-soluble block A and at least one water-insoluble block B and lipases.

7. Method for removing fats from substrates selected from the group consisting of hides, skins, pelts and other intermediate products in the production of leather and fur comprising the following steps:

a) bringing the substrates to be degreased into contact with a degreasing agent containing at least one alcohol alkoxylate according to claim 1 and an aqueous phase containing water, optionally at least one salt and optionally further compounds which influence the hydrophilic-lipophilic balance, in particular aqueous phase, at a temperature of 15 to 45°C;

b) formation of a composition comprising a fat phase containing fats from hides, skins, pelts or other intermediate products in the production of leather and fur, wherein the fat phase contains at least one surfactant and the aqueous phase contains water and optionally at least one salt and optionally further compounds which influence the hydrophilic-lipophilic balance, in particular the aqueous phase, and optionally further auxiliary substances and additives, wherein the interfacial tension between the fat phase and the aqueous phase is 1 mNm^{-1} to 10^{-9} mNm^{-1} , measured by means of spinning drop tensiometry according to B. Vonnegut, Rev. Sci. Instrument 13, 6 (1942);

c) increase of the interfacial tension between the fat phase and the aqueous phase of the composition, preferably to an interfacial tension of $>1 \text{ mNm}^{-1}$, measured by spinning drop tensiometry according to B. Vonnegut, Rev. Sci. Instr. 13, 6 (1942), in which a fat phase, an aqueous phase and an aqueous surfactant phase are formed.

8. Method according to claim 7, **characterised in that** the increase in the interfacial tension between the fat phase and the aqueous phase of the composition is achieved by changing the temperature of the composition formed in step b), lowering the concentration of the salt optionally present in the aqueous phase, changing the quantity of further compounds optionally used which influence the hydrophilic-lipophilic balance, in particular the aqueous phase, and/or adding compounds which influence the hydrophilic-lipophilic balance, in particular the aqueous phase, in step c).

9. Method according to claim 7 or 8, **characterised in that** the surfactants are used in a concentration of >0 parts by weight to 500 parts by weight, preferably >0 parts by weight to 100 parts by weight, particularly preferably >0 parts by weight to 50 parts by weight, based on the amount of the fat phase.

10. A method according to any of claims 7 to 9, **characterised in that** the auxiliary substances and additives are selected from the group consisting of efficiency boosters composed of a block copolymer having at least one water-soluble block A and at least one water-insoluble block B and lipases.

11. Use of a composition according to any one of claims 2 to 6 in the removal of fats from substrates selected from the group consisting of hides, skins, pelts and other intermediate products in the production of leather and fur.

Revendications

1. Agent dégraissant pour le traitement de peaux, de cuirs, de peaux en tripe et d'autres produits intermédiaires de la fabrication du cuir et de la pelleterie à base de tensioactifs non ioniques du type alcoxyates d'alcool, un ou plusieurs alcoxyates d'alcool étant utilisés, qui sont obtenus par réaction d'au moins un alcool ROH avec n moles d'au moins un oxyde d'alkylène par mole de l'alcool ROH, dans lequel

- R représente un radical alkyle ayant 5 à 30 atomes de carbone, qui présentent une chaîne principale, qui est la chaîne alkyle la plus longue du radical R, ayant 4 à 29 atomes de carbone, qui est ramifiée par au moins un

radical alkyle en C_1 à C_{10} , en milieu de chaîne, en commençant avec l'atome de carbone C#2, la numérotation partant de l'atome de carbone (C#1), qui est directement lié à l'atome d'oxygène voisin du radical R, et se terminant par l'atome de carbone $\omega-2$, ω représentant l'atome de carbone terminal de la chaîne principale C#2 et l'atome de carbone $\omega-2$ étant inclus ;

- l'oxyde d'alkylène présente 2 à 6 atomes de carbone, et

- n représente un nombre entier entre 1 et 100, avec une polydispersité D des différents alcoxyates d'alcool, ou d'un mélange de alcoxyates d'alcool, égale à $D > 1,22$,

caractérisé en ce que l'agent dégraissant contient une ou plusieurs lipases et/ou un ou plusieurs renforçateurs d'efficacité, constitués d'un copolymère à blocs ayant au moins un bloc A soluble dans l'eau et au moins un bloc B insoluble dans l'eau.

2. Composition contenant

- a) une phase grasse, qui contient des graisses provenant de peaux, de cuirs, de peaux en tripe ou d'autres produits intermédiaires de la fabrication du cuir et de la pelleterie ;
- b) au moins un produit d'alcoxylation d'alcools, tel que défini dans la revendication 1,
- c) une phase aqueuse, et
- d) éventuellement d'autres adjuvants et additifs ;

dans laquelle la tension interfaciale entre la phase grasse et la phase aqueuse est de 1 mNm^{-1} à 10^{-9} mNm^{-1} à une température de 15 à 45 °C, mesurée par tensiométrie "à la goutte tournante" selon B. Vonnegut, Rev. Sci. Instr. 13, 6 (1942).

3. Composition selon la revendication 2, **caractérisée en ce que** la tension interfaciale est de $0,5$ à 10^{-9} mNm^{-1} , de préférence de 10^{-1} à 10^{-9} mNm^{-1} , mesurée par tensiométrie "à la goutte tournante".

4. Composition selon la revendication 2 ou 3, **caractérisée en ce que** les tensioactifs sont utilisés à une concentration de >0 parties en poids à 500 parties en poids, de préférence de >0 parties en poids à 100 parties en poids, d'une manière particulièrement préférée de >0 parties en poids à 50 parties en poids, par rapport à la quantité de la phase grasse.

5. Composition selon l'une des revendications 2 à 4, **caractérisée en ce que** la phase aqueuse contient éventuellement au moins un sel choisi parmi les sels de métaux alcalins et alcalino-terreux et/ou d'autres composés, qui influent sur le rapport hydro-lipophile, en particulier de la phase aqueuse.

6. Composition selon l'une des revendications 2 à 5, **caractérisée en ce que** les adjuvants et additifs sont choisis dans le groupe consistant en les renforçateurs d'efficacité constitués d'un copolymère à blocs ayant au moins un bloc A soluble dans l'eau et au moins un bloc B insoluble dans l'eau, et de lipases.

7. Procédé pour éliminer les graisses de substances choisies dans le groupe consistant en les peaux, les cuirs, les peaux en tripe et d'autres produits intermédiaires de la fabrication du cuir et de la pelleterie, comprenant les étapes suivantes :

a) mise en contact des substrats à dégraisser avec un agent dégraissant, contenant au moins un produit d'alcoxylation d'alcools selon la revendication 1 et une phase aqueuse, qui contient de l'eau, éventuellement au moins un sel et éventuellement d'autres composés qui influent sur le rapport hydro-lipophile, en particulier la phase aqueuse, à une température de 15 à 45 °C ;

b) constitution d'une composition contenant une phase grasse, les graisses de peaux, de cuirs, de peaux en tripe ou d'autres produits intermédiaires de la fabrication du cuir et de la pelleterie, qui contient au moins un tensioactif et la phase aqueuse, l'eau et éventuellement au moins un sel et éventuellement d'autres composés qui influent sur le rapport hydro-lipophile, en particulier de la phase aqueuse, et éventuellement d'autres adjuvants et additifs, la tension interfaciale entre la phase grasse et la phase aqueuse étant de 1 mNm^{-1} à 10^{-9} mNm^{-1} , mesurée par tensiométrie "à la goutte tournante" selon B. Vonnegut, Rev. sci. Instr. 13, 6 (1942) ;

c) élévation de la tension interfaciale entre la phase grasse et la phase aqueuse de la composition, de préférence à une tension interfaciale de $>1 \text{ mNm}^{-1}$, mesurée par tensiométrie "à la goutte tournante" selon B. Vonnegut, Rev. Sci. Instr. 13, 6 (1942), avec formation d'une phase grasse, d'une phase aqueuse et d'une phase tensioactif aqueuse.

8. Procédé selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** l'augmentation de la tension interfaciale entre la phase grasse et la phase aqueuse de la composition est atteinte dans l'étape c) par modification de la température de la composition formée dans l'étape b), diminution de la concentration du sel éventuellement présent dans la phase aqueuse, modification de la quantité des autres composés éventuellement utilisés, qui influent sur le rapport hydro-lipophile, en particulier de la phase aqueuse, et/ou addition de composés qui influent sur le rapport hydro-lipophile, en particulier de la phase aqueuse.
9. Procédé selon la revendication 7 ou 8, **caractérisé en ce que** les tensioactifs sont utilisés à une concentration de >0 parties en poids à 500 parties en poids, de préférence de >0 parties en poids à 100 parties en poids, d'une manière particulièrement préférée de >0 parties en poids à 50 parties en poids, par rapport à la quantité de la phase grasse.
10. Procédé selon l'une des revendications 7 à 9, **caractérisé en ce que** les adjuvants et additifs sont choisis dans le groupe consistant en les renforceurs d'efficacité constitués d'un copolymère à blocs ayant au moins un bloc A soluble dans l'eau et au moins un bloc B insoluble dans l'eau, et de lipases.
11. Utilisation d'une composition selon l'une des revendications 2 à 6 pour l'élimination de graisses sur des substances choisies dans le groupe consistant en les peaux, les cuirs, les peaux en tripe et d'autres produits intermédiaires de la fabrication du cuir et de la pelleterie.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 0281486 A [0006]
- DE 10005669 A [0008]
- WO 0012660 A [0009] [0037]
- EP 0207245 W [0026] [0070] [0071]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **PORÉ.** *Ind. Ciur.*, 1986, vol. 5, 22-25 [0007]
- **PORÉ.** *Ind. Ciur.*, 1987, vol. 4, 21-23 [0023]
- **B. VONNEGUT.** *Rev. Sci. Instr.*, 1942, vol. 13, 6 [0046] [0088]
- **J.L. CAYIAS ; R.S. SCHECHTER ; W.H. WADE.** *Adsorption at Interfaces.* ACS Symposium Series, 1975, vol. 8 [0088]
- **M. BURKOWSKY ; C. MARX.** *Tenside Detergents*, 1978, vol. 15 (5), 247 [0088]
- **T. SOTTMANN ; R. STREY ; BER. BUNSENGES.** *Phys. Chem.*, 1996, vol. 100 (3), 237 [0088]
- **T. SOTTMAN.** *Dissertation, Göttingen*, 1998 [0088]