

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 651 828 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**29.05.1996 Patentblatt 1996/22**

(21) Anmeldenummer: **93915869.7**

(22) Anmeldetag: **10.07.1993**

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **C14C 9/02**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP93/01806**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 94/02651 (03.02.1994 Gazette 1994/04)**

(54) **VERWENDUNG VON GUERBET-ALKOHOLEN ZUR VERHINDERUNG VON FETTAUSSCHLAG AUF LEDER**

USE OF GUERBET ALCOHOLS TO PREVENT THE FORMATION OF FATTY SPEW ON LEATHER

UTILISATION D'ALCOOLS DE GUERBET POUR EVITER LA FORMATION DE REPONSES GRASSES SUR LE CUIR

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT CH DE ES FR GB IT LI NL SE**

(30) Priorität: **18.07.1992 DE 4223706**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**10.05.1995 Patentblatt 1995/19**

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**  
**40191 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:  
• **ZAUNS HUBER, Rudolf**  
**D-40589 Düsseldorf (DE)**  
• **RUSCHEINSKY, Emil**  
**D-51381 Leverkusen (DE)**  
• **WOLTER, Fredi**  
**D-41189 Mönchengladbach (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**WO-A-90/15127**                      **FR-A- 2 136 961**  
**US-A- 4 299 994**

**EP 0 651 828 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**Beschreibung****Gebiet der Erfindung**

5 Die Erfindung betrifft die Verwendung spezieller nichtionischer organischer Dialkylverbindungen zur Verhinderung von Fettausschlag auf Leder.

**Stand der Technik**

10 Neben den Gerbstoffen sind Fettungsmittel die wichtigsten Hilfsmittel, um den Charakter von Leder zu prägen. Die Wirkung der Fettungsmittel kommt durch eine faserisolierende Schmierung und durch eine Hydrophobierung zustande. Durch Umhüllung der Lederfasern mit einem Fettfilm wird die gegenseitige Reibung verringert und demzufolge die Geschmeidigkeit und Dehnbarkeit des Gewebes verbessert. Das hat positive Auswirkungen auf die Reißfestigkeit des Leders, denn in einem dehnbaren Werkstoff richten sich viele Fasern bei Zugbeanspruchung in der Zugrichtung  
15 aus und setzen dann dem Zerreißen einen größeren Widerstand entgegen als dieselben Fasern innerhalb eines spröden Werkstoffes.

Als Lederfettungsmittel werden im allgemeinen pflanzliche und tierische Öle, Fette und Wachse eingesetzt, ferner die aus diesen Stoffen durch chemische Umwandlung gewonnenen Hydrolyse-, Sulfierungs-, Oxidations- und Här-  
20 tungsprodukte und schließlich mineralische Fettungsmittel; im einzelnen:

Die verseifbaren Fette und Öle sowie die natürlichen Wachse und Harze gehören zu den Estern. Unter Ölen und Fetten werden dabei vom Lederfachmann Ester aus Glycerin und Fettsäuren bezeichnet, die bei Raumtemperatur fest bzw. flüssig sind. Zur Lederfettung werden dabei aus der Gruppe der tierischen Fette insbesondere Trane, Fischöl, Rindertalg und Rinderklauenöl, aus der Gruppe der pflanzlichen Fette Rizinusöl, Rüböl und Leinöl herangezogen. In  
25 Wachsen und Harzen sind die Fettsäuren statt mit Glycerin mit höhermolekularen Alkoholen verestert. Beispiele für Wachse sind Bienenwachs, chinesisches Wachs, Carnaubawachs, Montanwachs und Wollfett; zu den wichtigsten Harzen zählen Kolophonium, Juchtenöl und Schellack.

Durch chemische Umwandlung pflanzlicher und tierischer Fette erhält man Produkte, die wasserlöslich sind und die darüber hinaus in unterschiedlichem Maße emulgierend auf wasserunlösliche Fettstoffe wirken. Bekannt sind etwa die sulfurierten wasserlöslichen Öle verschiedenster Art, die durch Oxidation veränderten Trane, die als Dégras oder  
30 Moellon bezeichnet werden, ferner die Seifen, die bei der hydrolytischen Spaltung natürlicher Fette entstehen, gehärtete Fette sowie schließlich freie Fettsäuren wie Stearinsäure als Einbrennfette. Die meisten tierischen und pflanzlichen Fette weisen eine gewisse Affinität zur Ledersubstanz auf, die durch die Einführung oder Freilegung hydrophiler Gruppen noch beträchtlich gesteigert wird.

Wichtig für die Lederherstellung sind weiter die mineralischen Fettungsmittel. Diese Kohlenwasserstoffe sind den  
35 natürlichen Fetten und Ölen in manchen Eigenschaften ähnlich, lassen sich jedoch nicht verseifen. Es handelt sich um Fraktionen der Erdöldestillation, die in flüssiger Form Mineralöl, in pastöser Form Vaseline und in fester Form Paraffin genannt werden.

In vielen Fällen bilden sich jedoch auf der Oberfläche der gegerbten und gefetteten Leder im Laufe der Zeit uner-  
40 wünschte Flecken. Der Fachmann spricht in diesem Falle von "Fettausschlägen" (englisch: fatty spew). Fettausschläge entstehen vornehmlich auf chromgegerbten Ledern nach kürzerer oder längerer Lagerung als weißer, oft schleierartiger Belag, der nur einzelne Stellen oder auch die ganze Lederfläche bedeckt. Der Ausschlag ist auf ein Heraustreten von festen Fettstoffen aus dem Leder zurückzuführen. Er kann durch das an sich im Leder vorhandene Naturfett oder durch Fettstoffe verursacht sein, die erst im Zuge der Lederfettung der Leder einverleibt worden sind.

Zum Fetten von Leder benutzte Fettgemische neigen insbesondere dann zur Bildung von Ausschlag, wenn sie  
45 viel freie Fettsäuren enthalten. Freie Fettsäuren weisen im allgemeinen einen höheren Schmelzpunkt auf als ihre Glyceride. Die hydrolytische Spaltung von Fettstoffen bei der Lagerung des Leders erhöht entsprechend die Gefahr des Auftretens von Fettausschlägen (vergl. B. Kohnstein, Collegium 1913, 68; W. Fahrion, Chem. Umschau 1917, 29), doch brauchen solche Fettausschläge keineswegs nur aus freien Fettsäuren zu bestehen. Auch Oxyfettsäuren können zu Fettausschlägen Veranlassung geben (C. Rieß, Collegium 1926, 419).

50 Seifen und Lickerfette werden in Chromleder, besonders in nicht genügend entsäuertem Chromleder, unter Freisetzen von Fettsäuren gespalten. Sulfurierte Öle und Fette weisen eine unterschiedlich starke Neigung zur Bildung von Fettausschlägen auf, die Ausschlagsneigung geht mit längerer Lebensdauer im allgemeinen zurück (A. Pankhurst, R. G. Mitton, R. F. Innes, N. Johnson, Journal of International Society of Leather Trades Chemists 1952, 379).

Fettausschläge treten umso leichter auf, je mehr das Leder zur Ausschlagsbildung neigende Fettstoffe enthält.  
55 Für den Umfang und die Zusammensetzung des Ausschlags sind Menge, Zusammensetzung und Lage des im Leder vorhandenen Fettgemisches aus Naturfett und Lickerfett maßgebend (vergl. O. Grimm, Österr. Lederzeitung 1954, 253). Locker strukturiertes Leder neigt weniger zur Ausschlagsbildung als Leder mit dichtem Fasergefüge. Fettausschläge werden bei niedrigen Temperaturen häufiger beobachtet als bei wärmeren Außentemperaturen.

Die kristallinen Fettausschläge entwickeln sich in den Haarlöchern und Drüsenkanälen, wobei zunächst kleine Kriställchen in der Tiefe gebildet werden, die allmählich als größere Fettkristalle das ganze Haarloch ausfüllen, über die Lederoberfläche hinausquellen und zu einem dichten Kristallfilm verfilzen. Alle Fette, die Stearin- oder Palmitinderivate enthalten, können kristalline Fettausschläge verursachen, mit zunehmender Konzentration wird die Ausschlagsgefahr vergrößert (vergl. O.Hagen, Schweiz. Ledertechn. Rundsch. 1949, 1).

Insbesondere neigen die sogenannten Neutralfette, d.h. solche zur Lederfettung geeigneten Substanzen, die keine ionischen Gruppen im Molekül enthalten, z.B. Fette, Wachse und Kohlenwasserstoffe, zur Bildung von Fettausschlägen. Besonders kritisch sind dabei diejenigen Neutralfette, die Stearin- und/oder Palmitinderivate darstellen, z.B. entsprechende Triglyceride. Ganz besondere Bedeutung kommt den Neutralfetten bei den sogenannten Licker-Verfahren chromgegebter Leder zu. Ein Licker enthält üblicherweise etwa 20 bis 40 Gew.-% eines Emulgators und 60 bis 80 Gew.-% eines Neutralfettes. In der lederverarbeitenden Industrie ist es dabei eine weitverbreitete Praxis, solche Neutralfette zum Fetten der gegerbten Leder einzusetzen, die sich in einfacher Weise sulfatieren lassen. Setzt man etwa ein Triglycerid mit einer untergeordneten Menge an konzentrierter Schwefelsäure oder Oleum um, so läßt sich das dabei erhaltene Reaktionsgemisch direkt als Licker verwenden, da es einerseits einen Emulgator in Form des sulfatierten Triglycerids und andererseits das Neutralfett in Form des nicht umgesetzten Triglycerids enthält. In diesem Zusammenhang sei auch ausdrücklich auf den Beispielpart dieser Anmeldung verwiesen.

Neben dem Einsatz von Fettungsmitteln aus der Gruppe der Neutralfette spielen die im Leder bereits vorhandenen Naturfette eine große Rolle für das Auftreten von Fettausschlag.

Hautfett besteht aus einer Mischung unterschiedlich aufgebauter Lipide, deren Art und Mengenanteile in Tabelle 1 für einige wichtige Tierarten zusammengestellt ist (vergl. Martin Hollstein, "Bibliothek des Leders; Band 4: Entfetten, Fetten und Hydrophobieren bei der Lederherstellung"; S. 116-136). Schema 1 verdeutlicht, daß die Triglyceride die mengenmäßig bedeutendste Gruppe der Hautlipide darstellen. Dabei ist im Zusammenhang mit der Bildung von Fettausschlag aus der Sicht des Ledertechnikers besonders kritisch, daß diese Triglyceride vorwiegend auf Basis gesättigter Fettsäuren aufgebaut sind: Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Stearinsäure sind typische Bausteine dieser Gruppe. Auch die Wachsester enthalten als Bausteine unter anderem diese hinsichtlich Fettausschlagsneigung besonders kritischen Fettsäuren.

**Schema 1: Zusammensetzung der Gesamtlipide der Haut verschiedener Tierarten (in % bezogen auf Gesamtlipid der frischen Haut)**

Lipid	Tierart		
	Rind	Ziege	Schaf
Triglyceride	53	68	56
Wachsester	11	12	23
Phospholipide	1	8	6
Cholesterin	4	8	5
freie Fettsäuren	0	4	5
Kohlenwasserstoffe	1	-	-

Es ist daher klar, daß das im Leder an sich schon vorhandene Naturfett ein ständiges latentes Potential für die Bildung von Fettausschlag darstellt. Bekannt ist darüber hinaus die Tatsache, daß der Naturfettgehalt der Rohware in den letzten 10 Jahren konstant hoch geblieben ist. Der Grund ist nach Angaben von Ernst Pfeleiderer in den veränderten Aufzucht- und Fütterungsmethoden bei der Viehhaltung zu sehen; der gestiegene Fettgehalt von Großhautprovinienzen, Kalbfellen und Schweinhäuten wird seit Jahren von der lederverarbeitenden Industrie beklagt (vergl. Das Leder, 1983 [34] 181-185).

Die Aussagen von Pfeleiderer konnten in eigenen sondierenden Untersuchungen auf geäscherten und gespaltenen Rindernarbenblößen bestätigt werden. In den Bauchteilen wurden dabei Naturfettanteile von bis zu 8% und mehr gefunden.

Leder mit hohem Naturfettgehalt erfordert daher spezielle Maßnahmen, um die Neigung zur Bildung von Fettausschlägen zu unterdrücken. Beispielsweise ist es möglich und in der Praxis durchaus üblich, die Leder entsprechend zu entfetten, was jedoch einen speziellen Arbeitsgang erfordert. Andere Möglichkeiten sind für die Praxis fast bedeutungslos.

Fettausschläge, die sich durch ihr Verschwinden beim Erwärmen mittels eines brennenden Streichholzes eindeutig von Mineralausschlägen unterscheiden lassen, können z.B. durch Abreiben des Leders mit einem benzingetränkten Lappen entfernt werden; um eine anschließende erneute Bildung von Ausschlag zu verhindern, ist empfohlen worden,

den Narben mit einem neutralen Mineralöl abzuölen (vergl. F.Stather, "Gerbereichemie und Gerbereitechnologie", Berlin 1967, S. 740). Über die Verwendung einer Mischung aus Holzstaub, Wasser, Hexan und Tetrachlormethan zur Entfernung von Fettausschlag berichten A.Gluzczak und K.J.Bienkiewicz (vergl. Przegł. Skorzany 1985, 40(11-12), 232; zitiert nach Chem. Abstracts 105(6):45160e).

5 Die innerhalb eines Zeitraums von zwei bis vier Wochen beobachtete Bildung von Fettausschlag auf handelsüblichem Bekleidungs- und Handschuhleder konnte durch die Verwendung von Glutaraldehyd bei der Gerbung oder durch Verwendung eines Mineralöl-haltigen Lickers verhindert werden (vergl. A.Gluzczak, K.J.Bienkiewicz, Przegł. Skorzany 1985, 40(11-12), 232; zitiert nach Chem. Abstracts 105(6):45160e). Die Methode von Gluzczak und Bienkiewicz hat jedoch den Nachteil, auf eine spezielle Gerbmethode beschränkt zu sein; sie berührt jedoch nicht chromgegerbte Leder, die nach wie vor den weitaus größten Anteil aller Leder des Marktes darstellen.

10 Da im Zuge der Lederverarbeitung jedoch nach dem Gerben ohnehin als nahezu obligatorischer Arbeitsgang eine Fettung erforderlich ist, um die angestrebten Produkteigenschaften zu erreichen, ist es in der Praxis üblich geworden, mit speziellen synthetischen Fettungsmitteln zu arbeiten, deren Neigung zur Bildung von Fettausschlag gering ist.

15 Eine in dieser Hinsicht üblicherweise eingesetzte Klasse von Fettungsmitteln sind halogenierte Verbindungen wie Chlorkohlenwasserstoffe. Die steigenden ökologischen und toxikologischen Anforderungen an Mittel, die in die Umwelt gelangen, bzw. mit denen der Verbraucher in Berührung kommt, machen jedoch diese Substanzklasse zunehmend unattraktiv. Die Verwendung von Chlorparaffinen als Additive zu Fettlicker-Emulsionen, um die Ausschlagsbildung auf chromgegerbtem Schweinelleder zu verhindern beschreibt z.B. J.Golonka (Przegł. Skorzany 42(2), 35; zitiert nach Chem. Abstracts 107(18):156865z).

20 Die aus dem Stand der Technik bekannten Methoden zur Verhinderung von Fettausschlag vermögen deshalb insgesamt nicht zu befriedigen.

Aus dem geschilderten Kontext heraus ist klar, daß die Lederindustrie einen ständigen Bedarf an Additiven bzw. Fettungsmitteln hat, die Fettausschlag auf wirksame Weise verhüten und um dadurch die Palette der handelsüblichen Produkte zu ergänzen und flexibel auf die sich ändernden Anforderungen des Marktes reagieren zu können. Insbesondere besteht ein Bedarf an ökologisch bzw. toxikologisch unbedenklichen Additiven und Fettungsmitteln, die bei ihrer Anwendung nicht zu einer unerwünschten Bildung von Fettausschlag führen.

### Beschreibung der Erfindung

30 Es wurde nun gefunden, daß bestimmte Verbindungen der allgemeine Formel (I) die oben genannten Forderungen in jeder Hinsicht ausgezeichnet erfüllen und in vorteilhafter Weise als Fettausschlag verhütende Additive bei der Fettung von Leder eingesetzt werden können.

35 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung von Guerbet-Alkoholen zur Verhinderung von Fettausschlag auf Leder, wobei man bei der Fettung von Leder ein oder mehrere Guerbet-Alkohole der allgemeinen Formel (I)



worin die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 6 bis 12 C-Atomen bedeuten, mit der Maßgabe, daß die Gesamtzahl der C-Atome pro Alkoholmolekül im Bereich von 16 bis 24 liegt, mit einem Stockpunkt unterhalb von 6 °C einsetzt.

40 In einer bevorzugten Ausführungsform werden diejenigen Guerbet-Alkohole eingesetzt, deren Stockpunkt unterhalb von -10 °C liegt.

Ganz besonders geeignete Guerbet-Alkohole (I) mit einem Stockpunkt unterhalb von -10 °C sind im Sinne der Erfindung 2-Hexyldecan-1-ol und 2-Octyldodecan-1-ol.

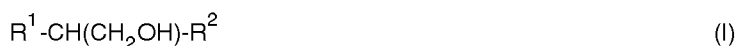
45 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Fettausschlag verhütende Zusammensetzungen enthaltend ein Fettungsmittel und ein Fettausschlag verhütendes Additiv, wobei das Additiv ein oder mehrere Guerbet-Alkohole der allgemeinen Formel (I)



50 worin die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 6 bis 12 C-Atomen bedeuten, mit der Maßgabe, daß die Gesamtzahl der C-Atome pro Alkoholmolekül im Bereich von 16 bis 24 liegt, mit einem Stockpunkt unterhalb von 6 °C umfaßt.

Bevorzugt sind dabei diejenigen Zusammensetzungen, bei denen das Fettungsmittel ein Neutralfett ist. Unter Neutralfett ist dabei im Sinne der in der Ledertechnik üblichen Nomenklatur jede fettende und schwach wasserlösliche Substanz zu verstehen. Beispiele für Neutralöle sind Triglyceride, Alkane und Fettsäuren.

55 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Fetten von Leder, wobei man gegerbtes Leder mit einem Fettungsmittel und einem Fettausschlag verhütenden Additiv behandelt, wobei man als Additiv ein oder mehrere Guerbet-Alkohole der allgemeinen Formel (I)



worin die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 6 bis 12 C-Atomen bedeuten, mit der Maßgabe, daß die Gesamtzahl der C-Atome pro Alkoholmolekül im Bereich von 16 bis 24 liegt, mit einem Stockpunkt unterhalb von 6 °C einsetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird als Fettungsmittel ein Neutralfett eingesetzt. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere zur Fettung chromgegerbter Leder.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden als Additive solche Guerbet-Alkohole der Formel (I) eingesetzt, die einen Stockpunkt unterhalb von -10 °C aufweisen.

Die praktische Durchführung des Fettungsprozesses geschieht in an sich üblicher Weise. Dabei muß im Zuge des Fettungsprozesses das Fett in die zwischen den Lederfasern und den Fibrillen liegenden Kapillarräume transportiert werden und Fasern und Fibrillen müssen möglichst gleichmäßig mit einem Fettfilm umhüllt werden. Der Fettungsprozeß wird, abgesehen von der Methode des Einbrennens, stets an feuchtem Leder durchgeführt, weil in feuchtem Zustand die Lederfasern durch Wasser voneinander getrennt sind. Das Fett dringt dann zwar langsam, jedoch sehr gleichmäßig in das feuchte Leder ein.

Die Menge der im Leder abgelagerten Fettstoffe unterliegt an sich keinen besonderen Beschränkungen und richtet sich im wesentlichen nach der jeweiligen Art des Leders. Beispielsweise enthalten pflanzlich gegerbte Bodenleder und Brandsohlenleder nur wenig Fett (ca. 0,5-2%), pflanzlich gegerbte Fahlleder 15-23%, Treibriemenleder 5-20%, Geschirrlleder und manche technische Spezialleder 25% und mehr. Chromgare Oberleder enthalten meist nur 2-6% Fett, chromgare Bekleidungsleder etwas mehr (4-10%), Waterproofleder etwa 15-21%.

Die praktische Durchführung der Lederfettung kann durch einfaches Abölen des feuchten Leders vor dem Trocknen erfolgen, ferner durch Schmieren des feuchten Leders auf der Tafel ("Kaltfettung"), durch Fetten des feuchten Leders im Halkfaß ("Warmfettung"), durch Einbrennen des trockenen Leders und durch Behandlung des feuchten Leders mit einer wäßrigen Fettemulsion, dem sogenannten Fettlickern. Das letztgenannte Verfahren spielt insbesondere bei chromgegerbten Ledern eine große Rolle. Es ist daher im Rahmen der vorliegenden Erfindung die bevorzugte Form der Lederfettung.

Die Herstellung der Guerbet-Alkohole (I) erfolgt nach an sich bekannten Syntheseverfahren der organischen Chemie. Sie sind darüber hinaus vielfach kommerziell erhältlich.

Das Ausmaß der Unterdrückung von Fettausschlag durch die Guerbet-Alkohole (I) ist gegenüber dem genannten Stand der Technik originell und neuartig. Die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen beruht dabei nicht auf einzelnen Parametern wie etwa dem Stockpunkt, sondern ergibt sich vielmehr erst durch die Kombination aller Merkmale.

Die einsetzbaren Anteile der erfindungsgemäßen Guerbet-Alkohole (I) oder deren Gemische in Fettungsmitteln bewegen sich von 5 bis 70 Gewichtsprozent, bevorzugt von 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung erläutern.

## Beispiele

### 1. Verwendete Substanzen

Die unter Nr. 2 und Nr.3 beschriebenen Beispiele und Vergleichsbeispiele wurden auf Basis handelsüblicher Produkte durchgeführt, die in Tabelle 1 zusammengestellt sind:

Tabelle 1:

Bezeichnung	chemische Konstitution	AS <sup>1)</sup> (%)	Handelsprodukt der Firma
Chromosal B	basisches Chromsulfat	33	Bayer AG
Pellutax AW	aromatisches Sulfosäure-Kondensationsprodukt	98	BASF
Coratyl G	Na-Al-Silikat	100	Henkel
Sella Echtschwarz FN	Schwarzfarbstoff	100	Ciba Geigy
Drasil ANG	Polymergerbstoff	40	Henkel
Pellutax SWLF	aromatisches Sulfonsäure-Kondensationsprodukt	100	BASF
Lederolinor NO	Gemisch nativer und synthetischer Fettsäureester	99	Henkel

1) AS = Aktivsubstanz

**2. Vorbereitung der Leder**

Für sämtliche Versuche wurde chromgegerbtes Rindoberleder (wet-blue) mit einer Stärke von 1,7 mm eingesetzt. Die einzelnen Arbeitsschritte können der Tabelle 2 entnommen werden. Dabei betrug der pH-Wert der Flotte zu Beginn 3,8. Alle %-Angaben der Tabelle 2 beziehen sich auf das Falzgewicht.

Tabelle 2:

Arbeitsgang	%	Produkt/Bemerkungen	°C	Laufzeit
Waschen	200	Wasser Flotte ablassen	40	10 min
Nachgerbung	100	Wasser	40	45 min
	3	Chromosal B		
	3	Pellutax AW		
Färbung	1,5	Coratyl G Flotte ablassen		30 min 15 min 30 min
	100	Wasser	40	
	1	Sella Echtschwarz FN		
	+ 3	Drasil ANG		
	+ 3	Pellutax SWLF Flotte ablassen		
Fettung <sup>1)</sup>	100	Wasser	50	45 min 30 min
	15	Fettungsmittel		
	5	Additiv		
	+ 0,7	Ameisensäure		
Leder über Nacht auf Bock, ausrecken, Vakuumtrocknen bei 70 °C (2 min), Hängetrocknen, anfeuchten, Stollen				

<sup>1)</sup> Als Fettungsmittel wurde stets sulfatiertes Palmöl eingesetzt; dieses wurde in üblicher Weis erhalten durch Umsetzung von 100 Gew.-Teilen Palmöl (Jodzahlbereich: 41-50; C-Kettenverteilung: C16 = 45-54%; C18 = 5-10%) mit 18 Gew.-Teilen konz. Schwefelsäure. Das Fettungsmittel wurde zunächst mit dem jeweiligen Additiv (vergl. Tabelle 3) gemischt und dieses Gemisch in Wasser emulgiert.

**3. Beurteilung auf Fettausschläge**

Die gemäß Nr.2 vorbehandelten Leder wurden auf ihre Neigung zur Bildung von Fettausschlägen geprüft. Die dabei verwendete Methode ist eine Modifizierung des Verfahrens von H.A.Ollert (vergl. "Das Leder" 1989, S. 256). Die von Ollert angegebene gute Korrelation der Versuchsergebnisse mit den Ergebnissen langfristiger Lagerung konnte in eigenen Untersuchungen bestätigt werden. Insbesondere zeigte sich, daß die gute Wirkung von aus dem Stand der Technik bekannten Mitteln wie Chlorparaffinen in dem Test erfaßt und bestätigt wird.

Im einzelnen:

Das jeweils zu prüfende (gemäß Nr.2 vorbehandelten) Leder wurde - ohne zu klimatisieren - kreisförmig ausgestanzt (Durchmesser: 155 mm). Anschließend wurde mit diesen Lederscheiben die Öffnung eines mit 300 ml Leitungswasser gefüllten 1-l-Planschliffbechers (Außendurchmesser: 155 mm) abgedeckt, wobei die Narbenseite oben (außen) lag. Das Leder wurde mit einem Spannring fixiert und anschließend das Wasser zum Sieden erhitzt und 2 Minuten bei Siedetemperatur gehalten. Auf diese Weise wurde das vorbehandelte Leder einer definierten thermischen Belastung ausgesetzt, wobei Wasserdampf aus den Narben austrat. Anschließend wurde der Spannring entfernt, die den Planschliffbecher abdeckende Lederscheibe abgenommen und das Wasser ausgegossen. Die beim Ausgießen des Wassers an den Gefäßwänden haften gebliebenen Wassertropfen wurden dabei im Gefäß belassen, d.h. das Glas wurde nicht zusätzlich getrocknet. Das durch die geschilderte Dampfbehandlung noch feuchte Leder wurde nun unmittelbar in den Planschliffbecher überführt und dieser mit einer Glasscheibe abgedichtet. Die Leder wurden anschließend 5 Tage bei einer Temperatur von 25 °C in dem verschlossenen Becher gelagert. Nach dieser Zeit wurde das Leder visuell auf Fettausschlag geprüft.

Die Versuche wurden bezüglich jedes Additivs 10-mal wiederholt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Es zeigte sich, daß bei Verwendung des reinen Fettungsmittels (Vergleich V1) 80% der Leder Fettausschlag aufwiesen. Die Vergleiche V2 und V3 machen deutlich, daß bei Einsatz nicht erfindungsgemäßer verzweigter Alkohole als Additive die Situation im Sinne einer Vermeidung von Fettausschlägen völlig unbefriedigend ist.

Dagegen waren die Beispiele auf Basis der erfindungsgemäßen Additive (Versuche B1 und B2) frei von Fettaus-

schlagen.

Tabelle 3:

Versuch	Additiv	Anzahl der Leder	
		mit Fettausschlag	ohne Fettausschlag
V1	-	8	2
V2	C9-11-Oxoalkohol <sup>a)</sup>	3	7
V3	C12-13-Oxoalkohol <sup>b)</sup>	4	6
V4	Chlorparaffin <sup>c)</sup>	0	10
B1	2-Hexyldecan-1-ol	0	10
B2	2-Octyldodecan-1-ol	0	10

a) Dobanol 91, Fa. Shell

b) Dobanol 23, Fa. Shell

c) aus dem Stand der Technik bekanntes, wegen seines Halogengehalts jedoch zu substituierendes Mittel

### Patentansprüche

1. Verwendung von Guerbet-Alkoholen zur Verhinderung von Fettausschlag auf Leder, **dadurch gekennzeichnet**, daß man bei der Fettung von Leder ein oder mehrere Guerbet-Alkohole der allgemeinen Formel (I)



worin die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 6 bis 12 C-Atomen bedeuten, mit der Maßgabe, daß die Gesamtzahl der C-Atome pro Alkoholmolekül im Bereich von 16 bis 24 liegt, mit einem Stockpunkt unterhalb von 6 °C einsetzt.

2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Guerbet-Alkohole einen Stockpunkt unterhalb -10 °C aufweisen.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, wobei als Guerbet-Alkohole 2-Hexyldecan-1-ol und/oder 2-Octyldodecan-1-ol eingesetzt werden.

4. Fettausschlag verhütende Zusammensetzung enthaltend ein Fettungsmittel und ein Fettausschlag verhütendes Additiv, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Additiv ein oder mehrere Guerbet-Alkohole der allgemeinen Formel (I)



worin die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 6 bis 12 C-Atomen bedeuten, mit der Maßgabe, daß die Gesamtzahl der C-Atome pro Alkoholmolekül im Bereich von 16 bis 24 liegt, mit einem Stockpunkt unterhalb von 6 °C umfaßt.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, wobei das Fettungsmittel ein Neutralfett ist.

6. Verfahren zum Fetten von Leder, wobei man gegerbtes Leder mit einem Fettungsmittel und einem Fettausschlag verhütenden Additiv behandelt, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Additiv ein oder mehrere Guerbet-Alkohole der allgemeinen Formel (I)



worin die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 6 bis 12 C-Atomen bedeuten, mit der Maßgabe, daß die Gesamtzahl der C-Atome pro Alkoholmolekül im Bereich von 16 bis 24 liegt, mit einem Stockpunkt unterhalb 6 °C einsetzt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei man als Fettungsmittel überwiegend ein Neutralfett einsetzt.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, wobei man chromgegerbtes Leder einsetzt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, wobei die Guerbet-Alkohole einen Stockpunkt unterhalb von -10 °C aufweisen.

## Claims

1. The use of Guerbet alcohols for preventing fatty spew on leather, characterized in that one or more Guerbet alcohols with a pour point below 6°C which correspond to general formula (I):



in which R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> independently of one another represent an alkyl group containing 6 to 12 carbon atoms, with the proviso that the total number of carbon atoms per alcohol molecule is in the range from 16 to 24, are used in the oiling of leather.

2. The use claimed in claim 1, characterized in that the Guerbet alcohols have a pour point below -10°C.
3. The use claimed in claim 1 or 2, **characterized in that** 2-hexyldecan-1-ol and/or 2-octyldodecan-1-ol is/are used as the Guerbet alcohols.

4. Fatty spew inhibiting compositions containing an oiling component and a fatty spew inhibiting additive, **characterized in that** the additive comprises one or more Guerbet alcohols with a pour point below 6°C which correspond to general formula (I):



in which R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> independently of one another represent an alkyl group containing 6 to 12 carbon atoms, with the proviso that the total number of carbon atoms per alcohol molecule is in the range from 16 to 24.

5. A composition as claimed in claim 4, **characterized in that** the oiling component is a neutral fat.

6. A process for oiling leather in which tanned leather is treated with an oiling component and a fatty spew inhibiting additive, **characterized in that** one or more Guerbet alcohols with a pour point below 6°C which correspond to general formula (I):



in which R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> independently of one another represent an alkyl group containing 6 to 12 carbon atoms, with the proviso that the total number of carbon atoms per alcohol molecule is in the range from 16 to 24, is/are used as the additive.

7. A process as claimed in claim 6, **characterized in that** a neutral fat is predominantly used as the oiling component.

8. A process as claimed in claim 6 or 7, **characterized in that** chrome-tanned leather is used.

9. A process as claimed in any of claims 6 to 8, **characterized in that** the Guerbet alcohols have a pour point below -10°C.

## Revendications

1. Utilisation d'alcools de Guerbet pour empêcher le ressuage de matière grasse sur le cuir, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre au cours du graissage du cuir un ou plusieurs alcools de Guerbet, ayant un point de solidification en dessous de 6°C, de formule générale (I),



dans laquelle les radicaux R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> indépendamment l'un de l'autre signifient un groupe alcoyle ayant de 6 à 12 atomes de carbone, avec la restriction que le nombre global des atomes de carbone par molécule d'alcool se situe dans la zone de 16 à 24.

2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que les alcools de Guerbet possèdent un point de solidification en dessous de -10°C.

3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que l'on met en jeu comme alcools de Guerbet le 2-hexyldécane-1-ol et/ou le 2-octyldodécane-1-ol.



## EP 0 651 828 B1

4. Composition prévenant le ressuage de matière grasse contenant un agent de graissage et un additif prévenant un ressuage de matière grasse, caractérisée en ce que l'additif comprend un ou plusieurs alcools de Guerbet, ayant un point de solidification en dessous de 6°C, de formule générale (I)



dans laquelle les radicaux R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> indépendamment l'un de l'autre, signifient un groupe alcoyle ayant de 6 à 12 atomes de carbone, avec la restriction que le nombre total des atomes de carbone par molécule d'alcool se situe dans la zone de 16 à 24.

5. Composition selon la revendication 4, dans laquelle l'agent de graissage est une graisse neutre.

6. Procédé pour graisser les cuirs, dans lequel on traite un cuir tanné avec un agent de graissage et un additif prévenant le ressuage de matière grasse, caractérisé en ce que l'on met en jeu comme additif un ou plusieurs alcools de Guerbet, ayant un point de solidification en dessous de 6°C, de formule générale (I)



dans laquelle les radicaux R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> indépendamment l'un de l'autre signifient un groupe alcoyle ayant de 6 à 12 atomes de carbone, avec la restriction, que le nombre total des atomes de carbone par molécule d'alcool se situe dans la zone de 16 à 24.

7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel on met en jeu comme agent de graissage principalement une graisse neutre.

8. Procédé selon la revendication 6 ou 7, dans lequel on met en jeu du cuir tanné au chrome.

9. Procédé selon l'une des revendications 6 à 8, dans lequel les alcools de Guerbet possèdent un point de solidification en dessous de -10°C.