

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von bei Raumtemperatur flüssigen bzw. fließfähigen Derivaten von natürlichen Fetten und Ölen und ihre Verwendung zur Lederfettung.

5 Natürliche Fette und Öle pflanzlichen und tierischen Ursprungs dienen in erster Linie der menschlichen Ernährung. Immer größere Mengen werden jedoch als nachwachsende Rohstoffe in den verschiedensten Bereichen der Industrie eingesetzt. Hierbei ist die technologische Verwendbarkeit dieser Produkte spezifisch von den jeweiligen Eigenschaften der Fette und Öle abhängig. Diese wiederum werden hauptsächlich durch deren Zusammensetzung und molekularen Aufbau bestimmt. Natürliche Fette und Öle setzen sich im
10 wesentlichen aus Triglyzeriden (Neutralfetten) und - zu einem kleineren Teil - Phosphorlipiden und freien Fettsäuren zusammen. Die Eigenschaften dieser Substanzgruppe - dies gilt insbesondere für die Neutralfette - wird durch die Art der an das Glycerinmolekül gebundenen Fettsäuren hinsichtlich der Kettenlänge (kurz-, mittel- und langkettig), durch deren Sättigungsgrad und Konformation (gesättigt, einfach- oder mehrfach ungesättigt, cis-, trans-Anordnung) und durch die Anordnung und Menge pro Glycerinmolekül
15 bestimmt.

Insgesamt bedeutet dies, daß letztendlich der jeweilige Aufbau der Bausteine der natürlichen Fette und Öle zu einem großen Teil deren technologische Verwendbarkeit bestimmt und sehr häufig auch einschränkt, wenn keine Veränderungen am Molekül vorgenommen werden (können), weil Kostengründe dagegen sprechen oder weil die gewünschte Modifikation konventionell chemisch praktisch nicht herstellbar ist.

20 Bisherigen Techniken zufolge müssen natürliche Fette und Öle spezifischen Reinigungsschritten bzw. Trennungen in feste und flüssige Phasen oder einer Härtung unterworfen werden. Die gewünschten "Fettchemikalien" entstehen schließlich aus den Spalt- oder Umsetzungsprodukten der natürlichen Öle und Fette: Fettsäuren, Glycerin und Fettsäuremethylester - die eigentlichen oleochemischen Grundstoffe - und die wegen ihrer Bedeutung für verschiedenste Derivate wichtigen Fettalkohole und Fettamine.

25 Da der molekulare Aufbau von natürlichen Fetten und Ölen durch deren Herkunft bestimmt wird, Fette und Öle als solche praktisch keine verwendbaren "Fettchemikalien" sind, müssen durch technische Prozesse "maßgeschneiderte" Fette und Öle hergestellt werden. Die hierzu notwendigen Prozesse sind durch hohen Energieverbrauch und hohe Investitionskosten gekennzeichnet. Zudem sind sie häufig wenig spezifisch (Gefahr der Isomerisierung der Fettsäuren, Herstellung von Gemischen statt einheitlichen
30 Produkten usw.).

An Beispielen aus dem Bereich der Lederhilfsmittelindustrie soll deshalb verdeutlicht werden, daß nur bei bestimmter Zusammensetzung der Fettungsmittel eine technologische Brauchbarkeit unter Berücksichtigung von spezifischen Anforderungen gegeben ist:

- 35 - Für die technologische Verarbeitbarkeit von Fetten ist es wichtig, daß diese in fließfähiger Form vorliegen. Tierkörperfette, deren Einsatz für die Herstellung von Lederfettungsmitteln wünschenswert wäre, sind fest. Um diese einer Nutzung zugänglich zu machen, müssen sie verflüssigt werden. Dies kann geschehen, indem eine Fraktionierung durchgeführt wird. Dieses Verfahren ist aber aufwendig, mit hohem Energieverbrauch verbunden und auch relativ teuer.
- 40 - Auf der Suche nach möglichst billigen, in großer Menge zur Verfügung stehenden Ersatzfetten steht deren technologischen Eignung die Tatsache entgegen, daß es sich hierbei meist um Fette in fester Form handelt, die wiederum erst durch geeignete Maßnahmen verflüssigt werden müssen.
- Fette und Öle mit einer hohen Viskosität erlauben nur eine oberflächliche Fettung von Leder, so daß die Gefahr der Fettfleckigkeit auf dem so behandelten Leder gegeben ist. Ein qualitativ hochwertiges Leder muß durch Fett niedrigerer Viskosität gefettet werden, was wiederum die Einstellung einer
45 bestimmten Viskosität erfordert.
- Für die technologische Weiterverarbeitung von Fetten für Lederfettungsmittel ist es häufig erforderlich, daß Doppelbindungen in den Fettsäuremolekülen vorhanden sind (z.B. zur Durchführung der Sulfonierung). Ausgangsprodukte solcher Art stehen bisher nur in den natürlichen Ölen, die zudem relativ teuer sind, zur Verfügung.
- 50 - Auf der anderen Seite sind mehrfach ungesättigte, d.h. entsprechend dünnflüssige Öle für die Lederfettung unerwünscht, weil hier aufgrund des hohen Gehaltes an ungesättigten Doppelbindungen die Gefahr der Verharzung besteht.

Viele Jahrzehnte war das flüssige Produkt Spermöl aus den o.g. technischen Gründen das Mittel der Wahl für die lederverarbeitende Industrie. Spermöl verleiht dem fertigen Leder außergewöhnliche Geschmeidigkeit und wurde seit eh und je für die Produktion von Leder höchster Qualität verwendet. Darüber
55 hinaus konnten die Eigenschaften von Leder niedriger Qualität durch die Behandlung mit Spermöl so verbessert werden, daß es ebenfalls hohen Qualitätsansprüchen genügte.

Als Folge der Bemühungen zum Schutz des Pottwals, dem Lieferanten des Spermöls, vor der

Ausrüttung wurde die Verwendung von Spermoil in Europa eingestellt. Als Austauschprodukte für Spermoil wurden - speziell in der Lederindustrie - neben Lardöl (der flüssigen Phase des Schweineschmalzes) auch synthetisch hergestelltes Triolein eingesetzt. Die Fettung erfolgt gewöhnlich in Ö/W-Emulsionen mit Hilfe von Lickerölen.

- 5 Lickeröle sind selbstemulgierende Produkte, die sich aus einem Neutralöl- und einem Emulgatoranteil zusammensetzen. Dessen Ladungscharakter entsprechend gibt es anionische, kationische, amphotere und nichtionische Fettungsmittel. Häufig wird auch zwischen synthetischen und nativen Lickern unterschieden, wobei die Abgrenzung zwischen beiden immer mehr verschwimmt. Der Emulgatoranteil wird entweder größtenteils im Neutralöl durch z.B. partielle Sulfierung erzeugt oder diesem als separate Komponente
10 beigemischt.

Sulfonierte und sulfitierte native Öle und Fette enthalten α -Sulfofettsäuren und Hydroxysulfonate. In synthetischen Lickern findet man Alkan-, α -Olefin-, Dialkylbenzol- und Chlorparaffinsulfonate sowie langkettige Fettalkoholsulfonate, Phosphorsäure-, Zitronensäure- und Alkylbernsteinsäureester.

- 15 Die emulgierenden, meist polaren Anteile eines Fettungsmittels werden vom Leder vorwiegend in Form von Ionenbindungen oder durch Bildung von stabilen Metallkomplexen in nicht extrahierbarer und nicht migrierbarer Form gebunden.

Die Bindung der emulgierten Anteile erfolgt durch van der Waals'sche Kräfte über polare Gruppen. Die emulgierenden Anteile beeinflussen die Bindung der emulgierten insofern, als sie für deren Verteilung im Leder verantwortlich sind und durch zwischenmolekulare Kräfte eine Ankerwirkung ausüben.

- 20 Die Fettung ist ein qualitätsbestimmender Prozeß der Herstellung von Leder. Diese Feststellung gilt in ganz besonderem Maße für sehr weiche Ledersorten. Folgende Eigenschaften des Leders werden durch die Fettung entscheidend beeinflußt:

1. Weichheit
2. Mechanische Eigenschaften wie Reißfestigkeit, Weiterreißfestigkeit, Dehnung, Narbenelastizität usw.
- 25 3. Fülle, Narbenfestigkeiten und Griffeigenschaften
4. Eigenschaften der Lederoberfläche für die nachfolgenden Finish-Prozesse

- Es ist bekannt, daß die Weichheit in erster Linie auf einer Trennung der Faserbündel und Fibrillen während der Trocknung beruht. Demnach ist ein wesentliches Kriterium für die weichmachenden Eigenschaften eines Fettungsmittels seine Fähigkeit, die Oberfläche der Fasern und Fibrillen so zu verändern,
30 daß bei der Trocknung Verklebungen nicht auftreten. Ganz wesentlich wird diese Eigenschaft von den emulgierenden Anteilen des Fettungsmittels beeinflußt. Für die elastischen Eigenschaften, wie Zugfestigkeit, Dehnung, Narbenelastizität usw., spielt die Schmierwirkung der emulgierten Anteile eines Fettlickers eine entscheidende Rolle. Die mit dem Schmiermittel "überzogenen Fasern" haben eine größere Gleitfähigkeit und damit gleichzeitig eine verringerte innere Reibung.

- 35 Es ist anzunehmen, daß ein ausgeprägtes Spreitvermögen der emulgierten Anteile ihre Schmierwirkung entscheidend beeinflußt. Zur Erklärung sei darauf hingewiesen, daß unter Spreitvermögen die Eigenschaft eines Stoffes verstanden wird, sich auf der Oberfläche eines festen oder flüssigen Stoffes in monomolekularer Schicht auszubreiten. Je größer das Spreitvermögen, desto geringer ist die jeweils erforderliche Substanzmenge. Es fehlen leider bisher noch Untersuchungsergebnisse über den Einfluß des unterschiedlichen Spreitvermögens der emulgierten Anteile eines Fettungsmittels auf den Fettungseffekt. Mit ein Grund
40 dafür ist die aufwendige und komplizierte Meßtechnik. Dazu kommt, daß die emulgierenden Anteile eines Fettlickers das Spreitvermögen der emulgierten Anteile stark beeinflussen können.

- Dem Praktiker ist geläufig, daß Menge und Art des Fettungsmittels die Fülle, die Narbenfestigkeit und den Griff des Leders beeinflussen. Was die Füllwirkung betrifft, so beruht ihre Beurteilung fast immer auf
45 subjektiven Beobachtungen. In besonderen Fällen ist die Fülle jedoch durch Messung der Dickenzunahme des Leders objektiv erfaßbar.

- Bei dünnen Ledersorten bis zu einer maximalen Dicke von ca. 1,2 mm - für Großviehhäute - wird die Füllwirkung von Fettungsmitteln besonders deutlich. Es ist möglich, bei richtiger Auswahl der Produkte und ggf. durch erhöhten Einsatz die sonst notwendige Menge an Nachgerbstoff zu reduzieren oder auf eine
50 Nachgerbung sogar ganz zu verzichten.

Das Erzielen einer guten Narbenfestigkeit ist bei Weichledersorten über 1,2 mm Stärke oft ein schwierig zu lösendes Problem. Der Hauptgrund für einen "losen Narben" ist der unterschiedliche histologische Aufbau von Narbenschicht - Papillarschicht - einerseits und Retikularschicht andererseits.

- Sehr oft aber wird der "lose Narben" durch die falsche Auswahl des Fettungsmittels oder eine
55 ungeeignete Fettungstechnologie verursacht. Zur Vermeidung dieses die Qualität beeinträchtigenden Lederfehlers kommt es darauf an, eine Fettverteilung über den Lederquerschnitt anzustreben, die sicherstellt, daß die mechanischen Eigenschaften, insbesondere die Weichheit der Narben und Retikularschicht, im kritischen Grenzbereich der beiden Schichten annähernd gleich ist.

Der "Griff" des Leders schließlich ist ebenfalls abhängig von Art, Menge und Eigenschaften der verwendeten Fettungsmittel. Er ist objektiv nicht meßbar und auch schwer zu definieren. Die Weichheit und die Festnarbigkeit jedenfalls sind nur Teile dessen, was der Fachmann unter diesem Begriff versteht. Es gibt z.B. einen "runden" Griff oder "festen" Griff, und nur Spezialisten sind in der Lage, den Griff eines Leders sachlich richtig anzugeben..

Die physikalischen Eigenschaften der Lederoberfläche für die nachfolgende Zurichtung werden durch den Aufbau der verwendeten Fettungsmittel entscheidend beeinflusst. Dies gilt vor allem für die bei modernen Zurichtmethoden so wichtige Saugfähigkeit der Lederoberfläche. Es wurde bereits erwähnt, daß die üblichen Lickerfettungsmittel aus einem emulgierenden und einem emulgierten Anteil bestehen. Für das Verhalten der Lederoberfläche für die Nachfolgeprozesse sind vorwiegend die emulgierenden Komponenten verantwortlich. Sie bestimmen den hydrophilen oder hydrophoben Charakter des Leders. Ihr ionisches Verhalten beeinflusst zusätzlich die elektrische Ladung der Oberfläche.

Aus IN-A-146 476 ist die Umsetzung von Fischöl mit Ethylenoxidkondensaten und anschließende Sulfierung bekannt.

Aufgabe der Erfindung ist es, unter Verwendung von in großen Mengen zur Verfügung stehenden und daher preisgünstigen, feste oder feste Anteile enthaltenden Fettrohstoffen, wie Tierkörperfetten, als Ausgangsmaterialien, diese Ausgangsmaterialien auf energiesparende Weise in Derivate umzuwandeln, die neben der fettenden gleichzeitig emulgierende Wirkung und ein hohes Spreitvermögen besitzen und daher insbesondere als Lederfettungsmittel geeignet sind.

Diese Aufgabe wird durch das Verfahren gemäß Anspruchs 1 gelöst.

Die Oxalkylierung ist eine an sich bekannte Reaktion. Der Mechanismus der Oxalkylierung eines Triglycerids, das praktisch frei von aktiven, d.h. gegenüber Alkylenoxiden reaktionsfähigen Wasserstoffatomen ist, wird in "Tenside 3" (1966, Heft 2, Seite 37) erörtert. In der DE-AS 12 70 542 wird die Umsetzung von bei Raumtemperatur festen und flüssigen Fetten mit Alkylenoxiden mit dem Ziel beschrieben, die oberflächenaktiven Eigenschaften der Fette so zu verändern, daß Waschmittel, Entschäumer, Emulgatoren usw. entstehen.

Überraschenderweise bleibt bei den erfindungsgemäß verwendeten, bei Raumtemperatur festen bzw. feste Anteile enthaltenden pflanzlichen und/oder tierischen Fetten der fettende Charakter der Oxalkylierungsprodukte nicht nur erhalten, vielmehr werden die anwendungstechnischen Eigenschaften dieser Produkte als Lederhilfsmittel sogar noch verbessert, wenn man die mit Alkylenoxid umgesetzten Fette nach bekannten Verfahren sulfitiert bzw. sulfoniert. Die so erhaltenen Produkte zeigen mindestens die gleichen Fettungseigenschaften wie Produkte auf Basis von bei Raumtemperatur flüssigen Fetten, wie z.B. Klauenöl oder Lardöl.

Durch die der Sulfierung vorgeschaltete Alkoxylierung werden erfindungsgemäß Fettungsmittel erhalten, die völlig einheitliche Emulsionen mit großer Ergiebigkeit liefern, die den herkömmlichen Fettungsmitteln mit zugefügtem Emulgator überlegen sind (die Bezeichnung "Sulfierung" wird hier als gemeinsamer Oberbegriff für die Einführung von Sulfatgruppen und Sulfonsäuregruppen verstanden, die entweder durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure oder auch durch oxidierende Sulfitierung in das Fettmolekül eingeführt werden).

Zu den erfindungsgemäß als Ausgangsmaterialien verwendbaren Fetten gehören grundsätzlich alle Triglyceride und deren Abmischungen mit freien Fettsäuren, Mono- und/oder Diglyceriden. Von besonders praktischer Bedeutung ist die Umwandlung von bei Raumtemperatur festen Fetten bzw. Ölen mit einem Trübungspunkt oberhalb dem des Lardöls.

Die folgende Tabelle 1 zeigt die gaschromatographisch ermittelte Zusammensetzung von 2 Beispielen für erfindungsgemäß zu verwendende Fette (Fett 1 und Fett 2) im Vergleich zu Lardöl:

Tabelle 1:

5	C-Verteilung	erfindungsgemäß		Vergleich
		Fett 1 (%)	Fett 2 (%)	Lardöl (%)
10	C ₁₄	1,5	2,5	1,5
	C _{14:1}	-	1,5	
	*C ₁₅	0,5	0,5	0,5
	C ₁₆	26,5	26,0	23
15	C _{16:1}	3,0	9,5	3,5
	*C ₁₇	1,0	1,0	0,5
	C ₁₈	28,5	3,0	2,5
20	C _{18:1}	31,0	52,0	56
	C _{18:2}	4,5	2,0	9,0
	C _{18:3}	0,5	1,0	0,5
25	*C ₁₉	0,5	0,5	0,5
	C ₂₀	2,0	0,5	2,0
	*C ₂₂	0,5	-	
30	Erstarrungs- punkt (°C):	24	23	
	Trübungs- punkt (°C):	-	-	10
35	*mit ungesättigten Anteilen			

Es ist nicht unbedingt erforderlich, Fette bestimmter Herkunft einzusetzen, sondern z.B. Fett 1 und 2 aus Tab. 1 als Mischung einzusetzen. Oder bspw. können Mischungen aus Knochenfett und Schwartenfett verwendet werden.

Die verwendbaren Fette können auch teilweise aufgespalten sein, so daß neben Mono- und Diglyceriden auch freie Fettsäure vorliegt. Die Säurezahl der Fette ist nicht kritisch, wie Oxalkylierungsversuche unter Zusatz von freier Fettsäure gezeigt haben.

Die Oxalkylierung kann in Gegenwart von geringen Mengen Wasser, wie sie in natürlichen Fetten vorkommen, bzw. durch wäßrige Katalysatorlösung mit eingebracht werden, durchgeführt werden.

Als 1,2-Epoxide werden Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Styroloxid, 1,2-Epoxibutadien, 1,2-Epoxycyclohexen eingesetzt. Verwendet man mehr als ein Epoxid, so können diese sowohl nacheinander wie auch als Gemisch mit den Fetten umgesetzt werden. Bevorzugt für die Oxalkylierung wird Propylenoxid.

Als Katalysatoren für die Umsetzung der Alkylenoxide mit den Fetten dienen basische Verbindungen wie Natrium- und Kaliumhydroxid in fester Form oder als wäßrige Lösung, Natriummethylat oder die Alkalisalze von Fettsäuren, wobei Kaliumhydroxid bevorzugt wird.

Die Umsetzung erfolgt nach bekanntem Verfahren bei erhöhter Temperatur. Um eine zügige Abreaktion der Alkylenoxide zu erreichen, hat sich eine Reaktionstemperatur im Bereich von 150 bis 170°C, z.B. von 160°C als zweckmäßig erwiesen.

Je nach Konsistenz der Fette werden 5 bis 100 Gew.-% Alkylenoxid, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% Alkylenoxid, bezogen auf die Fettmenge, angelagert.

Die Alkoxylierung wird vorteilhaft bei Normaldruck bis zu 10 bar durchgeführt.

Wird die Alkoxylierung mit mehreren 1,2-Epoxiden durchgeführt, so können die Epoxide entweder nacheinander mit den Ausgangsfetten umgesetzt werden, oder die Umsetzung kann mit einem Gemisch der Epoxide durchgeführt werden. Wird mit mehr als einem 1,2-Epoxid umgesetzt, so werden bevorzugt

5 Propylenoxid und Ethylenoxid verwendet.

Im Anschluß an die Alkoxylierung werden die oxalkylierten Fette nach an sich bekannten Methoden sulfiert. Die Sulfierung kann mit konzentrierter Schwefelsäure bei Raumtemperatur bis leicht erhöhter Temperatur (von ca. 30 °C) für einige Stunden vorgenommen werden. Die Menge an konzentrierter Schwefelsäure beträgt vorteilhaft 15 bis 35, vorzugsweise 20 bis 30 Gew.-%, bezogen auf Oxalkylierungs-

10 produkt. Alternativ können Sulfonsäuregruppen durch Behandlung mit Natriumdisulfid in Gegenwart von Luftsauerstoff eingeführt werden. Im Anschluß an die Sulfatierung bzw. Sulfatierung wird das erhaltene Produkt zweckmäßig mit wäßrigem Alkali auf einen pH-Wert in der Nähe des Neutralpunktes (z.B. pH 6,5) eingestellt. Für die Sulfierung können die in der ersten Verfahrensstufe erhaltenen alkoxylierten Fette mit Kohlenwasserstoffen und/oder weiteren ungesättigten Fetten oder Fettbestandteilen wie z.B. Olein vermischt

15 werden.

Die Sulfierung kann direkt im Anschluß an die Oxalkylierung vorgenommen werden, wobei die Oxalkylierungsprodukte nicht isoliert zu werden brauchen. Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die oxalkylierten Fette vor der Sulfierung epoxidiert. Dies kann auf bekannte Weise, z.B. mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Ameisensäure erfolgen.

20 Bevorzugt wird die Sulphierung mit einem SO₃ /Luftgemisch mit einem Gehalt bis zu 8 Vol.-% SO₃ bei Temperaturen von 20 bis 50 °C durchgeführt.

Vorteilhaft werden die Oxalkylierungsprodukte von leicht flüchtigen Bestandteilen (z.B. durch Destillation, ggf. im Vakuum) befreit.

Der große Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß minderwertige, dunkelgefärbte

25 Fette eingesetzt werden können, die normalerweise durch einen erhöhten Anteil an freien Fettsäuren, z.B. 5 bis 15%, gekennzeichnet sind. Trotzdem gelangt man zu relativ hellfarbigen, geruchsarmen Produkten.

Beispiel 1:

30 2000 g Knochenfett mit den Kenndaten: Säurezahl (SZ) = 27; Jodzahl (JZ) = 54; Verseifungszahl (VZ) = 198; Erstarrungspunkt (EP.) = 25 °C werden in einem temperierbaren Rührautoklaven mit 20 g 45%iger Kalilauge versetzt und sorgfältig mit Stickstoff gespült. Nach dem Aufheizen auf 160 °C werden 354 g Propylenoxid portionsweise zugesetzt, daß die Reaktortemperatur im Bereich 155 bis 165 °C gehalten werden kann und der Druck von 4 bar nicht überschritten wird. Vor jeder erneuten Zugabe von Epoxid wird

35 die Abreaktion - erkennbar am Druckabfall auf Normaldruck - abgewartet. Die erforderliche Zeit für die schrittweise Zugabe des Monomeren beträgt 1,5 Std. Danach läßt man 30 Min. bei 160 °C nachreagieren und strippt das Reaktionsgemisch zur Entfernung leicht flüchtiger Anteile. Nach der Neutralisation bei ca. 40 °C mit konzentrierter Schwefelsäure wird ein bei 20 °C schwach trübes Öl gewonnen, das bei ca. 11 °C erstarrt. JZ = 48,7.

40

Beispiel 2:

2000 g dunkelbraunes Tierkörperfett minderer Qualität mit den Kenndaten: SZ = 10; JZ = 55; VZ = 197; EP. = 23 °C werden in einem temperierbaren Rührautoklaven mit 40 g 30%iger Natriummethylatlösung versetzt und während des Aufheizens auf 120 °C durch abwechselndes Evakuieren auf ca. 20 mbar und Belüften mit Stickstoff von Sauerstoff und flüchtigen Anteilen befreit. Bei einer Reaktorinnentemperatur von 160 °C werden, wie in Beispiel 1 beschrieben, 354 g Propylenoxid zudosiert. Nach der Neutralisation des Reaktionsgemisches mit konzentrierter Essigsäure wird ein opales Öl gewonnen, das bei ca. 12 °C erstarrt.

50

Beispiel 3:

Ein Rindertalg mit den Kenndaten: SZ = 2,0; JZ = 45; VZ = 198; EP. = 34 °C wird wie in Beispiel 1 beschrieben, aber mit 25 Gew.-% Propylenoxid umgesetzt. Nach der Neutralisation mit p-Toluolsulfonsäure

55

Beispiel 4:

2000 g Tierkörperfett mit den Kenndaten: Wassergehalt = 0,58%; Erstarrungspunkt = 23°C; SZ = 10; VZ = 197; Jodzahl = 54,6 wird wie in Beispiel 1 mit 354 g Propylenoxid umgesetzt. Nach erfolgter Abreaktion - erkennbar an der Druckkonstanz im Reaktor - werden bei 155 bis 160°C und einem max. Reaktionsdruck von 4 bar 176 g Ethylenoxid portionsweise zudosiert. Nach Abreaktion werden leicht flüchtige Anteile durch Anlegen eines Unterdrucks von ca. 20 mbar entfernt, das Reaktionsprodukt auf ca. 40°C abgekühlt und mit Schwefelsäure neutralisiert.

10	Aussehen bei 20°C:	hellfarbiges, leicht trübes Öl
	pH-Wert:	4,8
15	SZ:	3,6
	OH-Zahl (OHZ):	49,4
	JZ:	43,6
	VZ:	159
20	Visk.:	780 mPas (25°C)

Beispiel 5:

Das Tierkörperfett wie in Beispiel 4 wird wie in Beispiel 4 mit Propylenoxid und Ethylenoxid umgesetzt, aber mit der Maßnahme, daß die Alkylenoxide nicht nacheinander, sondern als Mischung portionsweise in den Reaktor dosiert werden. Nach der Aufarbeitung erhält man ein bei 20°C leicht trübes Öl.

30	SZ:	4,2
	OHZ:	50,2
35	JZ:	43,4
	VZ:	158
	Visk.:	910 mPas (25°C)

Beispiel 6:

2000 g des in Beispiel 1 eingesetzten Fettes werden in einem Druckreaktor vorgelegt und mit 20 g 45%iger Kalilauge versetzt. Während des Aufheizens wird sorgfältig mit reinem Stickstoff gespült. Bei einer Temperatur von 160°C werden 354 g Ethylenoxid portionsweise zugesetzt, so daß die Reaktionstemperatur gehalten werden kann und ein Druck von max. 6 bar nicht überschritten wird. Nach Abreaktion des Epoxids wird der Ansatz abgekühlt und mit Schwefelsäure auf pH = 5 eingestellt. Gewonnen wird ein gelbes, trübes Öl.

50	SZ:	4,2
	OHZ:	51,2
	VZ:	166,6
55	Visk.:	85 mPas (25°C)
	JZ:	45,5

Beispiel 7:

1000 g des Reaktionsprodukts aus Beispiel 1 werden bei ca. 30 °C mit 300 g konzentrierter Schwefelsäure während 5 Std. sulfoniert. Nach der Neutralisation mit 30%iger Natronlauge auf pH = 6,5 wird das Salzwasser abgetrennt und ein flüssiges, rotbraunes, klares Sulfonat gewonnen. Gehalt an organ. geb. SO₃ = 5,1%.

Chromgegerbte, mit pflanzlichem, synthetischem und Harzgerbstoff nachgegerbte, gefärbte Schuhoberleder von ca. 2 mm Falzstärke aus Rindhäuten werden bei 50 °C 45 Min. mit 100% Flotte und 7% des erhaltenen Produkts (bezogen auf Falzgewicht) gelickert. Die Leder werden in üblicher Weise getrocknet und fertiggestellt. Man erhält sehr weiche Leder mit hoher Festnarbigkeit und Farbegalität.

Beispiel 8:

Eine Mischung von 700 g Reaktionsprodukt aus Beispiel 2 und 300 g eines Kohlenwasserstoff-Gemisches der Kettenlänge C₁₀ bis C₃₀ wird bei 90 bis 120 °C mit Luft oxidiert, bis die Jodzahlabnahme 22 beträgt und die SZ um 16 zugenommen hat. Das Oxidat wird bei 70 bis 80 °C durch Zugabe von 9% Natriumdisulfit sulfittiert und anschließend mit Ammoniak auf pH 6,5 eingestellt. Gewonnen wird ein bei 20 °C opales Öl.

Chromgegerbte, mit anionischem Polymergerbstoff nachgegerbte, gefärbte Rindhäute, Falzstärke 0,8 bis 1,0 mm, werden bei 50 °C in 150% Flotte während 60 Min. mit 10% des erhaltenen Produkts (bezogen auf Falzgewicht) gelickert. Nach praxisüblicher Trocknung und Fertigstellung erhält man sehr weiche, geschmeidige Bekleidungs- und Möbelleider mit sehr egalem Millkorn und hoher Lichtbeständigkeit.

Beispiel 9:

Eine Mischung von 700 g Reaktionsprodukt aus Beispiel 2 und 300 g eines Kohlenwasserstoff-Gemisches der Kettenlänge C₁₀ bis C₃₀ mit einer SZ = 3 und einer JZ = 56,1 wird nach bekannten Verfahren (s. Houben-Weyl, Bd. 14/2, S. 548) mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Ameisensäure epoxidiert. Nach der Abtrennung der wäßrigen Phase zeigt die gewaschene und getrocknete Probe folgende Kennzahlen: SZ = 5,0; JZ = 14,5; Epoxidsauerstoff = 1,1%. Die Sulfatierung erfolgt durch vorsichtiges Eintragen von 100 g konzentrierter Schwefelsäure bei max. 30 °C innerhalb von 2 Std. Zwecks Nachreaktion rührt man eine weitere Stunde bei 30 °C und stellt dann mit 30%iger Natronlauge auf pH 5,5 ein. Nach dem Waschen mit 1000 g 20%iger Kochsalzlösung wird ein gelbes, emulgierbares Öl gewonnen, dessen pH-Wert zur Verbesserung der Lagerstabilität auf 6,5 bis 7,0 eingestellt wird.

Weißer oder gefärbter chromgegerbter Nappaleider aus Schaffellen werden mit synthetischen und/oder Polymer- und/oder Harzgerbstoffen nachgegerbt und bei 50 °C 60 Min. mit 200% Flotte und 12% des erhaltenen Produktes (bezogen auf Falzgewicht) gelickert. Man erhält nach der üblichen Fertigstellung weiche Nappaleider mit rundem Griff, guter Zügigkeit, geringer Losnarbigkeit und hoher Lichtbeständigkeit.

Vergleichesbeispiel 1:

560 g des in Beispiel 1 verwendeten Knochenfettes mit dem Erstarrungspunkt von 25 °C werden entsprechend Beispiel 4 mit 240 g eines Kohlenwasserstoff-Gemisches der Kettenlänge C₁₀ bis C₃₀ und 200 g Olein vermischt und sulfoniert. Das nach der Aufarbeitung gewonnene Sulfonat ist inhomogen und nicht zur Herstellung flüssiger Produkte geeignet, die sich als Lederfettungsmittel verwenden lassen.

Beispiele 10 - 12

Als Ausgangsmaterial wird ein bei Raumtemperatur trübes, dunkelbraunes Fischöl mit starkem Bodensatz und typisch unangenehmem tranigen Geruch und folgenden Kenndaten verwendet:

SZ: 21,7; JZ: 161; VZ: 184

Klarpunkt: bis 100 °C nicht klar.

Dieses Produkt wird gemäß Beispiel 1 umgesetzt, so daß im Endprodukt 5, 10 und 15 Gew.-% Propoxygruppen enthalten sind:

Bei- spiel	PO	Gehalt an (Gew.-%)	SZ	OHZ	JZ	VZ	Aussehen		Geruch
							20°C	10°C	
5	10	5	0,39	62,4	152	174	leicht trübes, dünnfl. Öl	trüb	leicht tranig
10	11	10	0,33	76,1	138	163	klares, dünn- fl. Öl	klar	kaum tranig
15	12	15	0,36	82,6	124	153	klares, dünn- fl. Öl	klar	kaum tranig

Beispiele 13 - 18

800 g (750 g) propoxiliertes Fischöl aus den Beispielen 10 bis 12 werden in einem temperierbaren Sulfierkolben, der mit Ankerrührer und Tropftrichter ausgestattet ist, vorgelegt. Aus dem Tropftrichter werden in 5 Std. bei einer Temperatur von 32°C 160 g (225 g) 97%ige Schwefelsäure unter kräftigem Rühren zugetropft. Zur Nachreaktion läßt man bei 32°C eine weitere Stunde rühren. Durch Zugabe von 30%iger Natronlauge, wobei die Temperatur auf ca. 70°C ansteigt, wird der pH-Wert der entstehenden Emulsion auf 6,8 eingestellt. Durch Stehenlassen der Emulsion bei ca. 70°C erfolgt die Auftrennung in Rohsulfonat und Salzwasser. Die wäßrige Phase wird verworfen und das Sulfonat mit 45%iger Natronlauge auf pH 8,3 eingestellt:

	Bei- spiel	Prop.Fischöl aus Beispiel	97%ige H ₂ SO ₄ Gew.-%	org.geb.SO ₃ Gew.-%	Aussehen 20°C	Wassergeh. Gew.-%
35	13	10	20	3,5	klares Öl	22
40	14	10	30	5,0	trübes Öl	22,7
	15	11	20	3,4	klares Öl	20,7
	16	11	30	4,9	" "	21,2
45	17	12	20	3,5	" "	20,1
	18	12	30	4,7	" "	20,3

Geruchsbeurteilung der Produkte aus den Beispielen 13-18:

Kaum wahrnehmbarer traniger Geruch bei 20% H₂SO₄-Angebot
Traniger Geruch bei 30% H₂SO₄-Angebot nicht feststellbar

Beispiel 19

Mit 10 Gew.-% (bezogen auf Falzgewicht) einer klaren Mischung aus 50 Gew.-% Sulfonat aus Beispiel 18, 35 Gew.-% Weißöl, 2% Emulgator und 13 Gew.-% Wasser wird ein chromgegerbtes, mit einem anionischen Polymergerbstoff nachgegerbtes Oberleder bei 50 °C in 150% Flotte während 1 Std. gelickert. Nach der Trocknung und Fertigstellung erhält man sehr weiche, geschmeidige Möbelleider mit einwandfreiem Geruch.

Vergleichsbeispiel 2

Das in den Beispielen 10 bis 12 verwendete Fischöl wird ohne vorherige Umsetzung mit Propylenoxid entsprechend den Beispielen 13 bis 18 mit 97%iger Schwefelsäure sulfiert und aufgearbeitet:

Angebot an 97%iger H ₂ SO ₄ (Gew.%)	organ. geb.SO ₃ (Gew.-%)	Wassergehalt (Gew.-%)	Aussehen bei 20 °C
20	4,3	20,3	trübes Öl
30	4,9	19,9	dto

Geruchsbeurteilung: deutlich trübig

Die Abmischung nach Beispiel 19 ergibt kein klares Lederfettungsmittel.

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von bei Raumtemperatur flüssigen bzw. fließfähigen Derivaten von natürlichen Fetten und Ölen, wobei man bei Raumtemperatur feste bzw. feste Anteile enthaltende Fette, deren Gemische mit freien Fettsäuren, Mono- und/oder Diglyceriden bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart von basischen Katalysatoren mit wenigstens einem 1,2-Epoxid oxalkyliert und die erhaltenen Umsetzungsprodukte, gegebenenfalls nach Epoxidierung, auf an sich bekannte Weise, sulfiert.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oxalkylierung bei Temperaturen im Bereich von 150 bis 170, vorzugsweise 155 bis 165 °C, vornimmt.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß 5 bis 100 Gew.-% 1,2-Epoxid, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% 1,2-Epoxid bezogen auf die Menge an eingesetztem Fett angelagert werden.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als 1,2-Epoxide Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Styroloxid, 1,2-Epoxibutadien und/oder 1,2-Epoxicyclohexen eingesetzt werden.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxalkylierung in Gegenwart von Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriummethylat oder Alkalisalzen von Fettsäuren vorgenommen wird.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß bei Oxalkylierung mit mehr als einem Epoxid die Epoxide nacheinander oder im Gemisch mit den Fetten umgesetzt werden.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxalkylierung mit Propylenoxid und/oder Ethylenoxid vorgenommen wird.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxalkylierungsprodukte ggf. im Gemisch mit Kohlenwasserstoffen und/oder ungesättigten Fettsäuren auf an sich bekannte Weise mit konzentrierter Schwefelsäure oder Natriumdisulfit und Luftsauerstoff sulfiert und die erhaltenen Reaktionsprodukte neutralisiert werden.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxalkylierungsprodukte vor der Sulfierung epoxidiert werden.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ausgangsmateria-



Mit 10 Gew.-% (bezogen auf Falzgewicht) einer klaren Mischung aus 50 Gew.-% Sulfonat aus Beispiel 18, 35 Gew.-% Weißöl, 2% Emulgator und 13 Gew.-% Wasser wird ein chromgegerbtes, mit einem anionischen Polymergerbstoff nachgegerbtes Oberleder bei 50 °C in 150% Flotte während 1 Std. gelickert. Nach der Trocknung und Fertigstellung erhält man sehr weiche, geschmeidige Möbelleider mit einwandfreiem Geruch.

Vergleichsbeispiel 2

Das in den Beispielen 10 bis 12 verwendete Fischöl wird ohne vorherige Umsetzung mit Propylenoxid entsprechend den Beispielen 13 bis 18 mit 97%iger Schwefelsäure sulfiert und aufgearbeitet:

Angebot an 97%iger H ₂ SO ₄ (Gew.%)	organ. geb.SO ₃ (Gew.-%)	Wassergehalt (Gew.-%)	Aussehen bei 20 °C
20	4,3	20,3	trübes Öl
30	4,9	19,9	dto

Geruchsbeurteilung: deutlich tranig

Die Abmischung nach Beispiel 19 ergibt kein klares Lederfettungsmittel.

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von bei Raumtemperatur flüssigen bzw. fließfähigen Derivaten von natürlichen Fetten und Ölen, wobei man bei Raumtemperatur feste bzw. feste Anteile enthaltende Fette, deren Gemische mit freien Fettsäuren, Mono- und/oder Diglyceriden bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart von basischen Katalysatoren mit wenigstens einem 1,2-Epoxid oxalkyliert und die erhaltenen Umsetzungsprodukte, gegebenenfalls nach Epoxidierung, auf an sich bekannte Weise, sulfiert.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oxalkylierung bei Temperaturen im Bereich von 150 bis 170, vorzugsweise 155 bis 165 °C, vornimmt.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß 5 bis 100 Gew.-% 1,2-Epoxid, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% 1,2-Epoxid bezogen auf die Menge an eingesetztem Fett angelagert werden.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als 1,2-Epoxide Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Styroloxid, 1,2-Epoxybutadien und/oder 1,2-Epoxycyclohexen eingesetzt werden.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxalkylierung in Gegenwart von Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriummethylat oder Alkalisalzen von Fettsäuren vorgenommen wird.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß bei Oxalkylierung mit mehr als einem Epoxid die Epoxide nacheinander oder im Gemisch mit den Fetten umgesetzt werden.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxalkylierung mit Propylenoxid und/oder Ethylenoxid vorgenommen wird.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxalkylierungsprodukte ggf. im Gemisch mit Kohlenwasserstoffen und/oder ungesättigten Fettsäuren auf an sich bekannte Weise mit konzentrierter Schwefelsäure oder Natriumdisulfid und Luftsauerstoff sulfiert und die erhaltenen Reaktionsprodukte neutralisiert werden.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxalkylierungsprodukte vor der Sulfierung epoxidiert werden.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ausgangsmateria-



lien feste Fette bzw. Öle mit einem Trübungspunkt oberhalb des Trübungspunktes von Lardöl einsetzt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxalkylierung bei Drucken von 1 bar bis 10 bar durchgeführt wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Sulfierung mit konzentrierter Schwefelsäure in Mengen von 15 bis 35, vorzugsweise 20 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Oxalkylierungsprodukt durchgeführt wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Sulfierung mit einem SO_3 /Luftgemisch mit einem Gehalt bis zu 8 Vol.-% SO_3 im Temperaturbereich 20 bis 50 °C durchgeführt wird.
14. Flüssige bzw. fließfähige Derivate von natürlichen Fetten und Ölen, erhältlich durch Umsetzung von Fetten bzw. feste Anteile enthaltenden Fetten, deren Gemischen mit freien Fettsäuren, Mono- und/oder Diglyceriden bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart von basischen Katalysatoren mit wenigstens einem 1,2-Epoxid, gegebenenfalls Epoxidierung der erhaltenen Oxalkylierungsprodukte und anschließende Sulfierung, gegebenenfalls im Gemisch mit Kohlenwasserstoffen und/oder ungesättigten Fettsäuren mit konzentrierter Schwefelsäure oder Natriumdisulfit und Luftsauerstoff und Neutralisation der erhaltenen Produkte.
15. Verfahren zur Fettung von Leder, insbesondere zur Lickerfettung, dadurch gekennzeichnet, daß man das Leder mit einem Produkt nach Anspruch 14 behandelt.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettung in wäßriger Flotte mit 3 bis 15 Gew.-% Fettungsmittel, bezogen auf das Falzgewicht des zu fettenden Leders erfolgt.

Claims

1. A process for the production of derivatives of natural fats and oils being liquid or flowable at room temperature, respectively, whereby that fats that are solid at room temperature or contain solid fractions, mixtures of these with free fatty acids, mono- and/or diglycerides are oxalkylated at elevated temperatures in the presence of basic catalysts with at least one 1,2-epoxide, and the obtained reaction products are sulphonated, optionally after epoxydation, in a manner known per se.
2. A process according to claim 1, characterized in that the oxalkylation is carried out at temperatures in the range from 150 to 170, preferably 155 to 165 °C.
3. A process according to any one of claims 1 or 2, characterized in that 5 to 100%-wt of 1,2-epoxide, preferably 10 to 25%-wt of 1,2-epoxide, relative to the quantity of fat used are added.
4. A process according to any one of claims 1 to 3, characterized in that ethylen oxide, propylene oxide, butylene oxide, styrene oxide, 1,2-epoxy butadiene and/or 1,2-epoxy cyclohexene are used as 1,2-epoxides.
5. A process according to any one of claims 1 to 4, characterized in that the oxalkylation is carried out in the presence of sodium hydroxide, potassium hydroxide, sodium methylate or alkaline salts of fatty acids.
6. A process according to any one of claims 1 to 5, characterized in that during oxalkylation with more than one epoxide, the epoxides are reacted one after the other or in admixture with the fats.
7. A process according to any one of claims 1 to 6, characterized in that the oxalkylation is carried out with propylene oxide and/or ethylene oxide.
8. A process according to any one of claims 1 to 7, characterized in that the oxalkylation products, optionally in mixture with hydrocarbons and/or unsaturated fatty acids, are sulphonated with concentrated sulfuric acid or sodium disulfite and atmospheric oxygen in a manner known per se, and the



obtained reaction products are neutralized.

9. A process according to any one of claims 1 to 8, characterized in that the oxalkylation products are epoxidized prior to sulphonation.

10. A process according to any one of claims 1 to 9, characterized in that solid fats or oils with a turbidity point above the turbidity point of lard oil are used as starting materials.

11. A process according to any one of claims 1 to 10, characterized in that the oxalkylation is carried out at pressures from 1 bar to 10 bar.

12. A process according to any one of claims 1 to 11, characterized in that the sulphonation is carried out with concentrated sulfuric acid in quantities of 15 to 35, preferably 20 to 30%-wt, relative to the amount of oxalkylation product.

13. A process according to any one of claims 1 to 11, characterized in that the sulphonation is carried out with an SO₃/air mixture having a content of up to 6%-vol SO₃ in a temperature range of 20 to 50 ° C.

14. Liquid or flowable derivatives of natural fats and oils, obtainable by reaction of fats or fats comprising solid fractions, respectively, mixtures of these with free fatty acids, mono- and/or diglycerides at elevated temperatures in the presence of basic catalysts having at least one 1,2-epoxide, and optionally epoxidization of the oxalkylation products obtained and subsequent sulphonation, optionally in admixture with hydrocarbons and/or unsaturated fatty acids with concentrated sulfuric acid or sodium disulfite and atmospheric oxygen and neutralization of the products obtained.

15. A process for the fatting and fatliquoring of leather, especially for fatliquoring, characterized in that the leather is treated with a product as claimed in claim 14.

16. A process according to claim 15, characterized in that the fatliquoring is carried out in aqueous float with 3 to 15%-wt of fat liquors and greases, relative to the shaved weight of the leather to be fatliquored.

Revendications

1. Procédé de préparation de dérivés de graisses et huiles naturelles, liquides ou fluides à la température ambiante, dont on soumet des graisses solides ou contenant des fractions solides ou des mélanges de celles-ci et d'acides gras libres, de monoet(ou) de di-glycérides à des températures accrues, en présence de catalyseurs basiques, à une alcoxylation avec au moins un 1,2-époxyde, puis les produits réactionnels obtenus, éventuellement après une époxydation, d'une manière connue en soi à une sulfuration.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'alcoxylation est réalisée à des températures comprises entre 150 et 170 et de préférence entre 155 et 165 ° C.

3. Procédé suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on fixe par addition 5 à 100 et de préférence 10 à 25 % en poids de 1,2-époxyde par rapport à la proportion de graisse mise en oeuvre.

4. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les 1,2-époxydes sont choisis parmi l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, l'oxyde de butylène, l'oxyde de styrène, le 1,2-époxybutadiène et(ou) le 1,2-époxy-cyclohexène.

5. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'alcoxylation est réalisée en présence d'hydroxyde de sodium, d'hydroxyde de potassium, de méthylate de sodium ou de sels de métaux alcalins d'acides gras.

6. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que, dans le cas d'une alcoxylation par plus d'un époxyde, on fait réagir les époxydes l'un après l'autre ou en mélange avec les graisses.



7. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'alcoxylation est réalisée avec l'oxyde de propylène et(ou) l'oxyde d'éthylène.
8. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que les produits de l'alcoxylation sont soumis de manière connue en soi, éventuellement en mélange avec des hydrocarbures et(ou) des acides gras insaturés, à une sulfuration par l'acide sulfurique concentré ou par le bisulfite de sodium et l'oxygène atmosphérique, les produits réactionnels formés étant ensuite neutralisés.
9. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que les produits de l'alcoxylation sont époxydés avant la sulfuration.
10. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'on emploie cette matière de départ des huiles ou graisses solides avec un point de trouble supérieur au point de trouble de l'huile de lard (lard oil).
11. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'alcoxylation est réalisée à des pressions de 1 bar à 10 bars.
12. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la sulfuration est réalisée par 15 à 35 et de préférence 20 à 30 % du poids du produit de l'alcoxylation d'acide sulfurique concentré.
13. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la sulfuration est réalisée entre 20 et 50 °C à l'aide d'un mélange SO₂-air avec une teneur en SO₂ pouvant aller jusqu'à 8 % en volume.
14. Dérivés liquides ou fluides de graisses et huiles naturelles, pouvant être obtenus par la réaction de graisses (solides) ou contenant des fractions solides ou des mélanges de celles-ci et d'acides gras libres, de mono- et(ou) de di-glycérides à des températures accrues, en présence de catalyseurs basiques, avec au moins un 1,2-époxyde, époxydation éventuelle des produits de la réaction d'alcoxylation, sulfuration subséquente de ceux-ci, éventuellement en mélange avec des hydrocarbures et(ou) des acides gras insaturés, par de l'acide sulfurique concentré ou du bisulfite de sodium et l'oxygène atmosphérique, puis neutralisation des produits formés.
15. Procédé de graissage des cuirs, caractérisé en ce que le cuir est traité avec un produit suivant la revendication 14.
16. Procédé suivant la revendication 15, caractérisé en ce que le graissage est effectué en bain aqueux avec 3 à 15 % en poids de produit graissant par 100 rapport au poids au drayage du cuir à graisser.