



EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 Anmeldenummer: 82101530.2

 Int. Cl.³: **C 14 C 1/08**

 Anmeldetag: 27.02.82

 Priorität: 06.03.81 DE 3108428

 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.09.82 Patentblatt 82/37

 Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE FR GB IT LI SE

 Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

 Erfinder: Hahn, Erwin, Dr.
Am Buechsenackerhang 31
D-6900 Heidelberg(DE)

 Erfinder: Lach, Dietrich, Dr.
Gartenweg 16
D-6701 Friedelsheim(DE)

 Erfinder: Schneider, Kurt, Dr.
Auf dem Koeppel
D-6702 Bad Duerkheim(DE)

 Erfinder: Strickler, Rainer, Dr.
Schroederstrasse 14
D-6900 Heidelberg(DE)

 Erfinder: Streicher, Rolf
Rudolf-Heilgers-Strasse 8
D-6520 Worms(DE)

 Verfahren zum Entkälken von Häuten.

 Verfahren zum Entkälken von in üblicher Weise ge-
äscherten Häuten unter üblichen Entkalkungsbedingungen
hinsichtlich Flottenlänge, Temperatur und pH-Wert der Flotte
über ein bis sechs Stunden, wobei man als wirksames Agens
das cyclische Carbonat eines mehrwertigen aliphatischen
Alkohols mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen einsetzt.

EP 0 059 909 A1

3
RVerfahren zum Entkälken von Häuten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entkälken von Häuten, bei dem als "Sicherheits-Entkalkungsmittel" cyclische Carbonate mehrwertiger aliphatischer Alkohole eingesetzt werden. Dadurch werden die mit einer Überdosierung der bekannten Entkalkungsmittel verbundenen Nachteile vermieden.

- 10 Das Äschern von Häuten zum Zweck der Enthaarung und des Hautaufschlusses im Rahmen der Lederherstellung erfolgt im alkalischen Medium, meist mit Hilfe von anorganischen oder auch organischen Sulfiden. Als alkalisches Agens wird normalerweise Kalk, in der Regel allein, gelegentlich aber
- 15 auch in Mischung mit Ätznatron oder Soda, eingesetzt. Anschließend muß das Material zur Vorbereitung für die weitere Verarbeitung von den Äscherchemikalien, insbesondere dem Kalk, befreit, also "entkalkt" werden. Das geschieht üblicherweise mit Säuren oder sauren Salzen, z.B. Phthal-
- 20 säure, Sulfophthalsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Borsäure, aliphatischen Dicarbonsäuregemischen, Salzsäure, Schwefelsäure und deren Ammoniumsalzen. Die dabei üblichen Bedingungen sind:

- | | | |
|----|-----------------------------|--|
| 25 | Flottenlänge | 0 bis 300, vorzugsweise
0 bis 200%, bezogen
auf Hautgewicht; |
| | Temperatur | 5 bis 38,
vorzugsweise 25 bis 35°C; |
| 30 | pH in der Flotte
am Ende | 6 bis 8,7; |
| | Entkalkungszeit | 1 bis 5, vorzugsweise
1 bis 3 Stunden. |

Ein gravierender Nachteil der bisher bekannten Entkalkungs-
verfahren beruht auf folgenden Umständen:

Die zum Entkälken erforderliche Chemikalienmenge hängt stark
5 vom Gehalt der Häute an Kalk und gegebenenfalls anderen
basischen Verbindungen, z.B. Natriumsulfid und Natriumhydro-
xid, ab. Da dieser stets schwankt, ist eine exakte Dosierung
der Entkalkungschemikalien in der Praxis kaum möglich. Es
10 kommt daher leicht zu einer Überdosierung. Diese hat zur
Folge, daß der pH-Wert zu Beginn der Entkalkung bis auf
oder sogar unter den isoelektrischen Punkt des Eiweißes
(pH ca.5) sinkt. Dabei werden beim Äschern in Lösung
gegangene Eiweißsubstanzen, gegebenenfalls zusammen mit
15 anderem gelöstem "Schmutz" ausgefällt. Sie schlagen sich
auf der Oberfläche des Hautmaterials in schwer entfernbare
Form nieder, machen es unansehnlich und stören bei späteren
Verarbeitungsgängen, insbesondere beim Färben. Auch der Griff
wird ungünstig beeinflusst. Dieses Problem versuchte man bis-
her zu lösen, indem man Ammoniumsalze als sogenannte "Sicher-
20 heitsentkalkungsmittel" verwendete. Da aber der pH-Wert
wäßriger Ammoniumsalzlösungen unter 5 liegen kann, bieten
auch diese Mittel nicht die erwünschte Sicherheit. Außerdem
ist der Einsatz von Ammoniumsalzen auch aus ökologischer
Sicht problematisch. Ammoniumsalze werden in Kläranlagen
25 nur unvollständig abgebaut und erhöhen somit den CSB-Wert
des Ablaufwassers.

Die Verwendung von Butyrolacton als Entkalkungsmittel ist
aus der DE-PS 804 827 bekannt. Dieser innere Ester hydro-
30 lysiert unter den üblichen Entkalkungsbedingungen jedoch
sehr langsam. Die notwendigen Entkalkungszeiten sind
deshalb sehr lang. Wahrscheinlich hat Butyrolacton aus
diesem Grunde auch keinen Eingang in die Praxis gefunden.

Schließlich werden gemäß der DE-PS 28 25 081 unter den Entkalkungsbedingungen hydrolysierende Ester eingesetzt. Sie überwinden die obengenannten Nachteile der üblichen Entkalkungsmittel, indem sie den pH-Wert nicht unter 5 fallenlassen und zudem ammonsalzfrei sind. Doch können auch sie nicht verhindern, daß bei ihrer Überdosierung Schwefelwasserstoff freigesetzt wird. Diese Möglichkeit stellt aufgrund der hohen Toxizität von Schwefelwasserstoff eine ständige latente Lebensgefahr für das Personal dar, abgesehen von der Geruchsbelästigung.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Entkalkungsverfahren zu entwickeln, das nicht nur die oben genannten Nachteile der üblichen Entkalkungsmittel, sondern auch die Entwicklung von Schwefelwasserstoff mit Sicherheit vermeidet.

Die Lösung dieser Aufgabe besteht in dem erfindungsgemäßen Verfahren. Es wurde überraschend festgestellt, daß von allen untersuchten Estern nur die cyclischen Ester (5- und 6-Ringe) mehrwertiger aliphatischer Alkohole und der Kohlensäure zur Lösung der oben genannten Aufgabe geeignet sind. Mit ihnen fällt der pH-Wert auch bei grober Überdosierung nicht unter 7,5, so daß Schwefelwasserstoff nicht in gefährlicher Menge freigesetzt wird, während er mit anderen Estern durchaus unter 7,5 sinken kann, wobei Schwefelwasserstoff in solchen Mengen entweicht, daß über der Entkalkungsflotte oft H_2S -Konzentrationen von 2000 ppm gemessen werden können. Unter den erfindungsgemäß einzusetzenden cyclischen Carbonaten mehrwertiger aliphatischer Alkohole werden diejenigen bevorzugt, deren Äquivalentgewicht (bezüglich der Kohlensäure-, nicht der Alkohol-Komponente) unter 150, vorzugsweise unter 100 und insbesondere unter 60 liegt. Geeignete Carbonate sind dem-

entsprechend die - gegebenenfalls noch freie Hydroxylgruppen⁷ enthaltenden - Kohlensäurediester von mehrwertigen, das heißt mehr als eine, vorzugsweise 2 bis 3, insbesondere 2 Hydroxylgruppen enthaltenden aliphatischen Alkoholen mit 2 bis 6, vorzugsweise 2 bis 3 Kohlenstoffatomen, wobei mindestens 2 Hydroxylgruppen zueinander in 1,3- oder vorzugsweise 1,2-Stellung angeordnet sind, also beispielsweise die cyclischen Carbonate von 1,2-Butandiol, 2,3-Butandiol, Neopentylglykol, Glycerin, das Dicarbonat von Pentaerythrit (Spiro-Verbindung), vorzugsweise das cyclische Carbonat von Ethylenglykol und 1,2-Propylenglykol.

Die Herstellung der Carbonate erfolgt in bekannter Weise, z.B. durch Umsetzung der Alkohole mit Phosgen oder vorzugsweise von Epoxiden mit Kohlendioxid.

Das Carbonat wird durch den im Äscher enthaltenen Kalk soweit hydrolysiert, bis ein pH-Wert im Bereich von - je nach Carbonatüberschuß - 7,8 bis 7,5 erreicht ist. Der Kalk wird dabei als Kalziumbicarbonat gelöst. Dann bleibt die Hydrolyse stehen. Bei keinem Versuch wurde der pH 7,5 unterschritten. Dieser Bereich ist optimal, denn damit ist einerseits gewährleistet, daß kein Schwefelwasserstoff aus der Lösung entweicht, andererseits ist der pH-Wert nicht höher, als zur Vermeidung der Schwefelwasserstoffbildung unbedingt nötig. Zu hohe pH-Werte sind nämlich ebenfalls unerwünscht im Hinblick auf die Narbenglätte und den Griff der Leder sowie auf die Sicherheit der Kalkentfernung.

Die Einsatzmengen für das Carbonat hängen von dem Gehalt des Hautmaterials an Kalk und anderen basischen Verbindungen (z.B. Natriumsulfid und Natriumhydroxyd) ab. Sie liegen in der Größenordnung von 0,8 bis 4, vorzugsweise 1 bis 2 %, bezogen auf das Gewicht der nassen Häute.

Die Carbonate werden vorzugsweise in Wasser gelöst. Die Emulgierung oder Dispergierung nicht ausreichend wasserlöslicher Carbonate kann in üblicher Weise mit kationischen, anionischen oder nichtionischen Emulgatoren durchgeführt werden. Sie ist in keiner Weise problematisch.

Die in den Beispielen genannten Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht.

10 Beispiel 1

136 Teile geäscherte Rindflanken der Spaltstärke 3,5 - 4,5 mm wurden zunächst mit 408 Teilen 35°C warmen Wassers 20 Minuten gewaschen, indem sie in einem Gerbfäß gewalkt wurden.

15 Anschließend wurde die Waschflotte vollständig abgelassen. Danach wurden 3,4 Teile 1,2-Propylencarbonat und 0,3 Teile eines handelsüblichen Netzmittels auf Basis eines Alkylsulfonates zugesetzt. Nachdem 5 Minuten gewalkt worden war, ergab die Überprüfung des pH-Wertes der durch die Entquellung der Blöße entstandenen neuen Flotte einen Wert von 8,7.
20 20 Minuten nach Zugabe des Entkalkungsmittels zeigten die Flotten einen pH-Wert von 7,9. Die Blöße war zu dieser Zeit im Schnitt zu etwa 50 % entkalkt. Nach weiteren 20 Minuten lang der pH-Wert bei 8,0 und die Blöße war zu 70 % entkalkt.
25 80 Minuten später war die Entkalkung vollständig abgelaufen und der pH-Wert betrug 8,2.

Vergleichsversuch

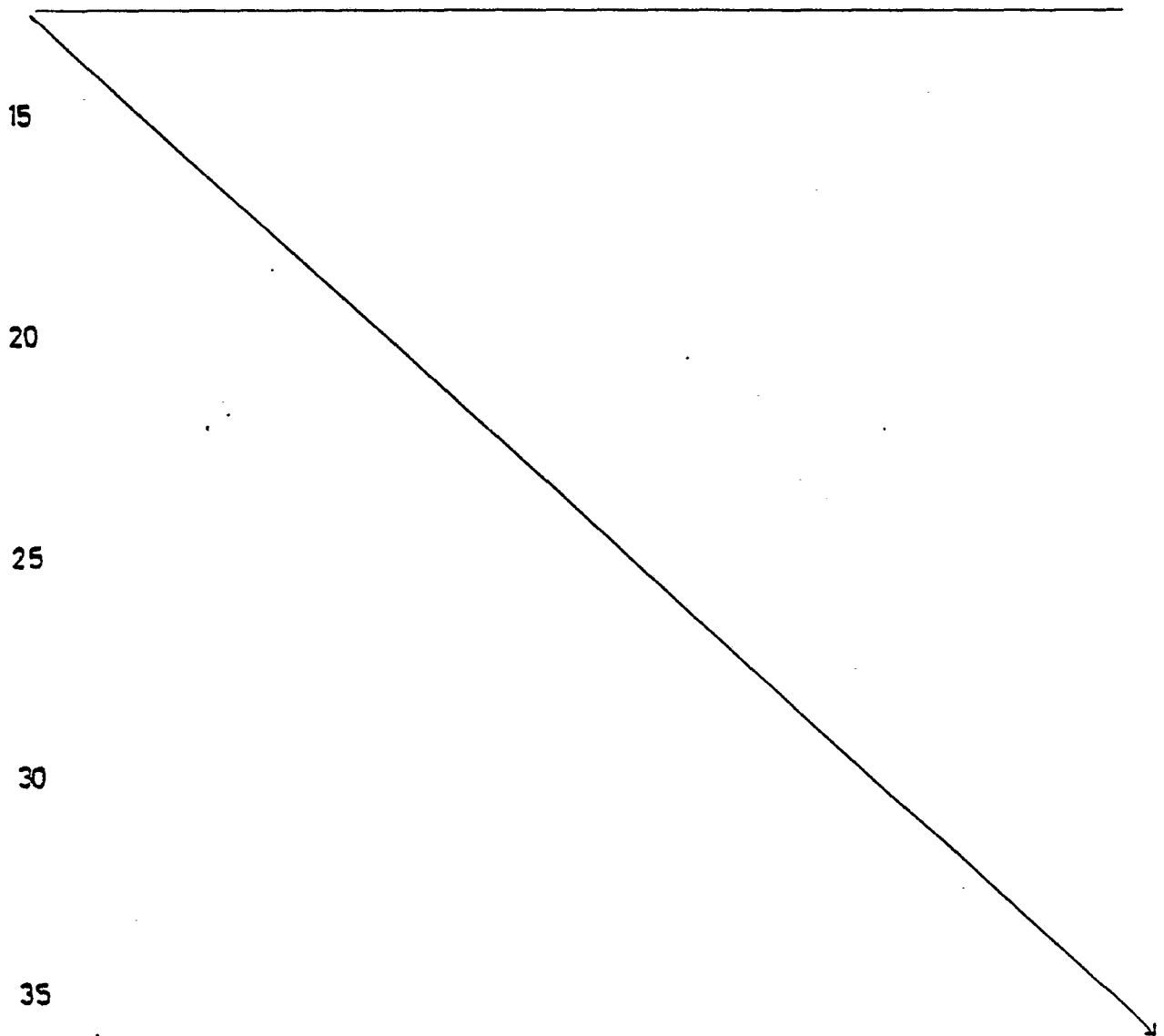
30 Beispiel 1 wurde in genau gleicher Weise wiederholt, nur wurde als Entkalkungsmittel ein handelsübliches Produkt auf Basis des Ammoniumsalzes der Sulfophthalsäure eingesetzt. Nach 5 minütigem Walken wurde hier ein pH-Wert der Entkalkungsflotte von 3,2 gemessen, 15 Minuten später war er
35 auf 7 angestiegen, um sich dann nach 40 minütigem Walken

auf den End-pH-Wert von 8,6 einzustellen.

Ein Vergleich der entkalkten Blößen zeigte, daß die Blößen
des Beispiels 1 deutlich sauberer und damit heller waren als
5 die des Vergleichsversuchs.

Die folgenden Beispiele wurden in ähnlicher Weise wie Bei-
spiel 1 durchgeführt. Es wurden immer 100 Teile Rindsblöße
entkalkt. Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle zu-
10 sammengefaßt.

Alle entkalkten Blößen waren außergewöhnlich sauber und hell.



Tabelle

Beispiel-Nr.	2	3	4
Entkalkungsmittel	1 Tl. Ethylencarbonat	1,3 Tl. Glycerin-carbonat	1,3 Tl. 1,2-Propylen-carbonat
Netzmittel	-	-	0,5 Tl. Alkylsulfonat
Entkalkungsgrad nach			
40 min	50 %	80 %	50 %
120 min	100 %	100 %	100 %
pH-Wert nach			
5 min	7,5	8,6	8,3
20 min	7,7	8,7	8,5
40 min	7,9	8,6	8,5
120 min	8,0	8,3	8,2

Patentanspruch

Verfahren zum Entkälken von in üblicher Weise geäscherten
Häuten unter üblichen Entkalkungsbedingungen hinsicht-
5 lich Flottenlänge, Temperatur und pH-Wert der Flotte über
ein bis sechs Stunden, dadurch gekennzeichnet, daß man als
wirksames Agens das cyclische Carbonat eines mehrwertigen
aliphatischen Alkohols mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen ein-
setzt.

10

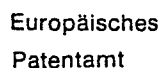
15

20

25

30

35



0059909

Nummer der Anmeldung

EP 82 10 1530

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A, D	<u>DE - C - 804 827</u> (BASF)		C 14 C 1/08
A, D	<u>DE - B - 2 825 081</u> (BASF)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.3)
			C 14 C
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: mchtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG		28. Mai 1982	GIRARD