

Ⓢ



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Ⓢ

Veröffentlichungsnummer:

**0 210 481
A2**

Ⓢ

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Ⓢ

Anmeldenummer: 86109313.6

Ⓢ

Int. Cl.4: **C14C 1/08**

Ⓢ

Anmeldetag: 08.07.86

Ⓢ

Priorität: 27.07.85 DE 3527013

Ⓢ

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.02.87 Patentblatt 87/06

Ⓢ

Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

Ⓢ

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

Ⓢ

Erfinder: **Schnelder, Kurt, Dr.**
Auf dem Koepfel
D-6702 Bad Duerkheim(DE)
Erfinder: **Lach, Dietrich, Dr.**
Gartenweg 16
D-6701 Friedelsheim(DE)
Erfinder: **Streicher, Rolf**
Rudolf-Heilgers-Strasse 8
D-6520 Worms 15(DE)
Erfinder: **Schaffer, Ortwin, Dr.**
Luitpoldstrasse 119
D-6700 Ludwigshafen(DE)

Ⓢ

Verfahren zum Entkälken von Häuten und Verwendung von cyclischen Estern der schwefligen Säure als Entkalkungsmittel.

Ⓢ

Die Erfindung betrifft ein insbesondere zeitsparendes und rationelles Verfahren zum Entkälken von Häuten mit einem cyclischen Ester der schwefligen Säure mit einem aliphatischen 1,2-Diol und die Verwendung dieser Ester als Entkalkungsmittel.

EP 0 210 481 A2

Verfahren zum Entkälken von Häuten und Verwendung von cyclischen Estern der schwefligen Säure als Entkalkungsmittel

Die Erfindung betrifft ein insbesondere zeitsparendes und rationelles Verfahren zum Entkälken von Häuten mit cyclischen Estern der schwefligen Säure mit einem aliphatischen 1,2-Diol und die Verwendung dieser Ester als Entkalkungsmittel.

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 auch in Mischung mit Ätznatron oder Soda, eingesetzt. Anschließend muß das Material zur Vorbereitung für die weitere Verarbeitung von den Äscher-Chemikalien, insbesondere dem Kalk, befreit, also "entkalkt" werden. Das geschieht üblicherweise mit Säuren oder sauren Salzen oder beispielsweise gemäß der DE-C-28 25 081 mit unter den Entkalkungsbedingungen hydrolysierenden Estern.

Die dabei üblichen Bedingungen sind Flottenlängen von 0 bis 300, vorzugsweise 0 bis 200 %, bezogen auf Blößengewicht. Temperaturen von 5 bis 38, vorzugsweise 25 bis 35°C, pH-Werte in der Flotte am Ende der Entkalkung von 6 bis 8,7 und Entkalkungszeiten von 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 3 Stunden.

Die gravierenden Nachteile saurer Entkalkungsverfahren beruhen darauf, daß pH-Werte zu Beginn der Entkalkung unter 5 auftreten können, wodurch beim Äschern in Lösung gegangene Eiweiß-Substanzen gegebenenfalls mit anderen Substanzen ausgefällt werden können und Schwefelwasserstoff in solchen Mengen entweicht, daß über den Entkalkungsflotten oft H₂S-Konzentrationen von 2000 ppm und mehr gemessen werden können.

Aus der EP-PS 59 909 ist bekannt, 5- oder 6-ringgliedrige cyclische Carbonate eines mehrwertigen aliphatischen Alkohols, z.B. Ethylencarbonat oder 1,2-Propylencarbonat, als Entkalkungsmittel

zu verwenden, bei deren Anwendung pH-Werte von 7,5 nicht unterschritten und die Entwicklung von gasförmigem Schwefelwasserstoff weitgehend vermieden wird.

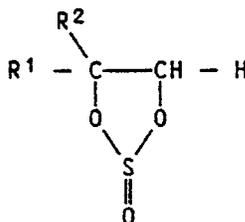
Nachteilig an diesem Verfahren ist, daß die cyclischen Carbonate bei dem Entkalkungsvorgang relativ langsam hydrolysieren, so daß bei Blößen von Stärken um etwa 4,5 mm zur vollständigen Entkalkung Zeiten von mindestens 2 Stunden erforderlich sind. Diese Zeiten sind für die Praxis teilweise zu lang.

Will man ungespaltene Blößen von Spaltstärken über 4,5 mm, z.B. 5 bis 7 mm, entkalken, so werden so lange Entkalkungszeiten benötigt, daß der Einsatz cyclischer Carbonate unrationell wird.

Unter den in der EP-PS 59 909 beschriebenen Verfahrensbedingungen entweicht aus der Entkalkungsflotte gegenüber den üblichen sauren Entkalkungsmitteln oder gegenüber den in der DE-C-28 25 081 genannten Estern zwar weniger gasförmiger Schwefelwasserstoff, aber nachteilig ist jedoch, daß dieser am Ende der Entkalkung gelöst vorliegt. Wird diese Flotte, was in der Praxis häufiger geschieht, mit sauren Abwässern vereinigt, so entstehen hohe Mengen an gasförmigem Schwefelwasserstoff, die zu einer starken Belästigung, ja Gefährdung, führen können. Daneben wird auch aus dem entkalkten Blößenmaterial im nachfolgenden Pickelprozeß durch die Säurezufuhr merklich Schwefelwasserstoff freigesetzt.

Aufgabe der Erfindung ist es, für ein rationelles Entkalkungsverfahren ein Entkalkungsmittel zur Verfügung zu stellen, bei dem die genannten Nachteile vermieden werden.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Verbindungen der Formel I



in der R¹ ein Wasserstoffatom oder einen gesättigten Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, der gegebenenfalls durch ein Chloratom substituiert ist, und R² ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest bedeuten, zum Entkälken von Häuten sowie ein Verfahren zum Entkälken von Häuten unter an sich üblichen Entkalkungsbedingungen hinsichtlich Flottenlänge, Temperatur und pH-Wert der Flotte, bei dem man als wirksames Agens eine Verbindung der Formel (I) einsetzt.

Die erfindungsgemäße Entkalkung läuft innerhalb von 30 Minuten bis 4 Stunden vollständig ab, d.h. daß durch die Erfindung gegenüber den beschriebenen cyclischen Carbonaten die Entkalkungszeiten überraschenderweise häufig halbiert werden können. In der Regel ist die Entkalkung bei gespaltenen Rindsblößen der Spaltstärke 4 bis 4,5 mm innerhalb von 60 bis 90 Minuten beendet. Darüberhinaus wurde überraschend festgestellt, daß trotz einer niederen pH-Wertführung am Ende des Entkalkungsprozesses keine höhere Konzentration an gasförmigem Schwefelwasserstoff gefunden wird, obwohl diese bei einem etwas niederen pH-Wert-Bereich zu erwarten gewesen wäre.

Daneben wurde überraschend gefunden, daß bei Verwendung des neuen Entkalkungsmittels, in dem der Entkalkung folgenden Pickelprozeß im Gegensatz zu den in der EP-PS 59 909 beschriebenen Verfahren bei der Säurezufuhr aus den entkalkten Blößen kein Schwefelwasserstoff freigesetzt wird. Im übrigen wird in der Entkalkungsflotte bei Verwendung des erfindungsgemäßen Entkalkungsmittels im Gegensatz zu den cyclischen Carbonaten nur ca. 1/4 bis 1/5 der Menge an Schwefelwasserstoff gefunden.

Unter Alkylresten mit 1 bis 4 C-Atomen sollen gesättigte, geradkettige oder verzweigte, gegebenenfalls durch ein Chloratom substituierte aliphatische Reste verstanden werden. Davon sind Methyl und Ethyl besonders bevorzugt.

Die besonders hervorzuhebenden Bedeutungen für R¹ und R² sind Wasserstoff und Methyl.

Bei den Verbindungen der Formel (I) handelt es sich um cyclische Ester der schwefligen Säure mit einem aliphatischen 1,2-Diol. Die Verbindung der Formel I sind bekannt oder können in an sich bekannter Weise beispielsweise durch Umsetzung von Schwefeldioxid mit einem entsprechenden Epoxid hergestellt werden.

Als Verbindungen der Formel I sind beispielsweise zu nennen: Ethylenglykolsulfit, Propylenglykolsulfit, 1,2-Butylenglykolsulfit, Isobutylenglykolsulfit sowie der cyclische Ester aus Epichlorhydrin und Schwefeldioxid.

Als bevorzugt sind Ethylenglykolsulfit und Propylenglykolsulfit zu nennen.

Die allgemeinen Entkalkungsbedingungen mit dem erfindungsgemäß zu verwendenden Agens entsprechen den in der Praxis üblichen:

Es werden in üblicher Weise geäscherte Häute, beispielsweise Rinderflanken sowie Häute von Kleintieren, wie Schafen und Ziegen, eingesetzt. In der Regel werden aus dem Äscher gespaltene Rindhäute mit Spaltstärken von beispielsweise 2,5 bis 4,5 mm, die nach dem Äschen beispielsweise durch Walken mit Wasser gewaschen worden sind, verwendet. Ungespaltene Blößen haben beispielsweise Stärken von ca. 5 bis 7 mm. Kleintierhäute, wie von Schafen und Ziegen, Stärken von 1 bis 3 mm.

Für die erfindungsgemäße Entkalkung sind Flottenlängen von 0 bis 300 %, bezogen auf Blößengewicht. Temperaturen von 5 bis 38°C und pH-Werte innerhalb eines Bereiches von 6 bis 8,7 zweckmäßig. Die bevorzugten Bereiche sind:

Flottenlängen von 0 bis 200 %, Temperaturen von 25 bis 32°C und pH-Werte im Bereich von 6 bis 7,5.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der Formel I werden zweckmäßigerweise in einer Menge von 0,5 bis 3, vorzugsweise 1 bis 2 %, bezogen auf das Blößengewicht, eingesetzt.

Die Verbindungen der Formel I sind flüssig und werden zweckmäßigerweise direkt oder in Form einer wäßrigen Lösung zugegeben. Eine Emulgierung oder Dispergierung nicht ausreichend wasserlöslicher Verbindungen der Formel I kann in üblicher Weise mit kationischen, anionischen oder nichtionischen Emulgatoren durchgeführt werden. Sie ist in keiner Weise problematisch.

Während bei dem Entkalkungsverfahren nach der europäischen Patentschrift 59 909 mit einem cyclischen Carbonat ein pH-Wert von 7,5 nicht unterschritten wird und bei einem pH-Wert im Bereich von 7,8 bis 7,5 die Hydrolyse stehen bleibt - (vgl. Seite 3, Z. 4 ff), wird mit dem erfindungsgemäßen Entkalkungsmittel bei vollständiger Entkalkung als Endpunkt ein pH-Wert von 6 bis 7 erreicht, ohne daß dadurch eine höhere H₂S-Konzentration auftritt.

Die erfindungsgemäßen Entkalkungsmittel können auch in Mischungen mit anderen üblichen Entkalkungsmitteln, beispielsweise den oben genannten cyclischen Carbonaten, insbesondere Ethylen- und Propylencarbonat, Estern der Ameisensäure, Borsäure, Ammoniumsalzen oder Ammoniumsulfat verwendet werden.

Falls Mischungen verschiedener Entkalkungsmittel verwendet werden, sind Entkalkungen zusammen mit Ethylen-, Propylencarbonat oder Ethylenglykoformiat bevorzugt. Dabei werden vorteilhafterweise Mischungen aus einem cyclischen Sulfit der Formel I und einem der obengenannten cyclischen Carbonate eingesetzt,

bei denen 10 bis 50 Gew.% des cyclischen Sulfit der Formel I durch ein cyclisches Carbonat ersetzt worden sind. Auch diese Mischungen werden zweckmäßig in einer Menge von 0,5 bis 3, vorzugsweise 1 bis 2 %, bezogen auf das Blößengewicht, eingesetzt.

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

Beispiel 1

110 Teile geäscherte Rinderflanken der Spaltstärke 4 bis 4,5 mm werden zunächst mit 330 Teilen Wasser von 35°C 15 Minuten gewaschen, indem sie in einem Gerbfaß gewalkt werden. Danach wird die Waschflotte verworfen. Die gewaschene Blöße wird im gleichen Faß zunächst mit 110 Teilen Wasser von 35°C und anschließend mit 2,2 Teilen Propylenglykolsulfit versetzt. Nach 5 Minuten Walkzeit wird in der Flotte ein pH-Wert von 6,9 gemessen. 30 Minuten nach Zusatz des

Entkalkungsmittels weist die Flotte einen pH-Wert von 7,2 auf, der Entkalkungsgrad beträgt 60 %. 30 Minuten später liegt der pH-Wert bei 7,1, die Blößen sind zu 75 % entkalkt. Nach weiteren 30 Minuten ist die Entkalkung vollständig, der End-pH-Wert beträgt 7.

Vergleichsbeispiel 1

Parallel zu Beispiel 1 werden unter gleichen Bedingungen als Entkalkungsmittel 2,2 Teile Propylencarbonat eingesetzt. Nach 5 Minuten zeigt die Flotte einen pH-Wert von 8,1 mit einem Entkalkungsgrad von 10 %. Nach 3 Stunden ist die Entkalkung vollständig, der End-pH-Wert liegt bei 8,4.

Die folgenden Beispiel bzw. Vergleichsbeispiele werden ebenfalls gemäß Beispiel 1 durchgeführt. Die gesamten Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

25

Tabelle 1

	Beispiel 1	Vergleichs- beispiel 1	Beispiel 2	Vergleichs- beispiel 2
Teile	2,2	2,2	2,2	2,2
Entkalkungsmittel	Propylen- glykolsulfit	Propylen- carbonat	Ethylen- glykolsulfit	Ethylen- carbonat
Entkalkungsgrad				
nach				
30 min	60 %	10 %	70 %	10 %
60 min	75 %	30 %	80 %	70 %
90 min	100 %	60 %	100 %	50 %
120 min	-	80 %	-	70 %
180 min	-	100 %	-	100 %
pH-Wert nach				
5 min	6,9	8,1	7,0	8,0
10 min	7,0	8,3	7,1	8,1
20 min	7,1	8,2	7,2	8,2
30 min	7,2	8,5	7,3	8,2
60 min	7,1	8,4	7,2	8,2
90 min	7,1	8,4	7,1	8,2
120 min	7,0	8,4	7,0	8,2
180 min	7,0	8,4	7,0	8,2

Beispiel 3

Analog zu Beispiel 1 werden 1100 Teile geä-
schert Rinderflanken der Spaltstärke 5 bis 5,5 mm
zu 1100 Teilen wäßriger Flotte durch Zugabe von
22 Teilen Ethylenglykolsulfit entkält. Der pH-Wert
der Flotte beträgt am Anfang 6,6 nach 3 Stunden
6,1. Über der Flotte wird im Gasraum des Gerbfa-
ses eine Schwefelwasserstoffkonzentration von 400
ppm gemessen.

Vergleichsbeispiel 3A

Parallel zu Beispiel 3 wird die Entkalkung mit
1100 Teilen Rinderflanken gleicher Spaltstärke in
1100 Teilen wäßriger Flotte durch Zusatz von 22
Teilen des in DE-C-28 25 081 unter Beispiel 1
genannten Ethylenglykolformiats durchgeführt. Der
Anfangs-pH-Wert beträgt 6,7, nach 3 Stunden wer-
den im Gasraum über der Flotte bei pH 6,4 weit
über 2000 ppm Schwefelwasserstoff gemessen.

Vergleichsbeispiel 3B

Parallel zu Beispiel 3 und Vergleichsbeispiel
3A wird mit 22 Teilen Ethylencarbonat entkält. Der
Anfangs-pH-Wert beträgt 7,6. Nach 3 Stunden ist
die Entkalkung vollständig. Der End-pH-Wert liegt
bei 7,5; über der Flotte werden 800 ppm Schwefel-
wasserstoff gemessen.

In den Entkalkungsrestflotten, erhalten gemäß
Beispiel 3 sowie den Vergleichsbeispielen 3A und
3B, wird der Sulfidgehalt bestimmt.

Die gemäß dem Beispiel 3 und den Vergleichs-
beispielen 3A und 3B erhaltenen entkalkten Blößen
werden 2 Minuten in 5000 Teilen Wasser von 25°C
gewaschen und anschließend im Gerbfaß mit je
1000 Teilen Pickelflotte (Mischung aus Amei-
sensäure, Schwefelsäure und Natriumchlorid) von
pH 0,5 25 Minuten lang gepickelt. Die Pickelflotte
zeigt am Ende einen pH-Wert von 2,7. An-
schließend wird im Gasraum über der Pickelflotte
die Konzentration an Schwefelwasserstoff be-
stimmt.

Die gesamten Ergebnisse der Schwefelwasser-
stoffbestimmung im Entkalkungs- und Pickelprozeß
sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

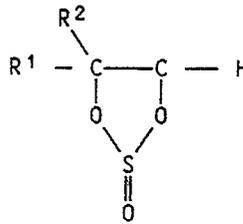
Tabelle 2

	Beispiel 3	Vergleichs- beispiel 3A	Vergleichs- beispiel 3B	
Teile	22	22	22	
Entkalkungsmittel	Ethylen- glykolsulfit	Ethylenglykol- formiat	Ethylen- carbonat	
Entkäl- kungs- prozeß	Anfangs-pH-Wert	6,6	7,6	
	End-pH-Wert	6,1	7,5	
	H ₂ S-Konzentration im Gasraum	400 ppm	>2000 ppm	800 ppm
	Sulfidgehalt der Restflotte	18,7 mg H ₂ S/l	20,4 mg H ₂ S/l	90,1 mg H ₂ S/l
Pickel- prozeß	H ₂ S-Konzentration im Gasraum	0 ppm	400 ppm	250 ppm

Die Zahlenwerte zeigen, daß beim
Entkalkungsprozeß selbst sowohl im
überstehenden Gasraum als auch in der Restflotte
und sogar im Pickelprozeß die Schwefelwasser-
stoffwerte signifikant gesenkt werden.

Ansprüche

1. Verwendung von Verbindungen der Formel I



in der R¹ ein Wasserstoffatom oder einen gesättigten Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, der gegebenenfalls durch ein Chloratom substituiert ist, und R² ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest bedeuten, zum Entkälken von Häuten.

2. Verwendung von Ethylenglykolsulfit oder Propylenglykolsulfit nach Anspruch 1 zum Entkälken von Häuten.

3. Verfahren zum Entkälken von in üblicher Weise geäscherten Häuten unter üblichen Entkalkungsbedingungen hinsichtlich Flottenlänge, Temperatur und pH-Wert der Flotte, dadurch gekennzeichnet, daß man als Entkalkungsmittel einer Verbindung der Formel I einsetzt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

6