

①



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪

Veröffentlichungsnummer:

0 180 135
A2

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰

Anmeldenummer: **85113439.5**

⑵

Int. Cl.⁴: **C 14 C 1/06**

// C12P1:04, C12R1:225

⑱

Anmeldetag: **23.10.85**

⑳

Priorität: **27.10.84 DE 3439490**

㉑

Anmelder: **Röhm GmbH, Kirschenallee Postfach 4242,
D-6100 Darmstadt 1 (DE)**

㉓

Veröffentlichungstag der Anmeldung: **07.05.86**
Patentblatt 86/19

㉕

Erfinder: **Heidemann, Eckhart, Prof. Dr., Am
Dahrsberg 1, D-6104 Seeheim-Jugenheim (DE)**
Erfinder: **Schlösser, Lothar, Dipl.-Ing., Lindenau 5,
D-6000 Frankfurt/M. 50 (DE)**
Erfinder: **Keller, Wolfram, Graupnerweg 7,
D-6100 Darmstadt (DE)**

㉗

Benannte Vertragsstaaten: **DE FR GB IT**

㉙

Mikrobielles Verfahren zur Gewinnung von Blößen aus tierischer Haut.

㉚

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Enthaarung von tierischen Häuten und Fellen unter Verwendung von mikrobiologisch gewonnenen Präparaten, wobei man die geweichten Häute und Felle in einer Flotte behandelt, die enthaarende Agentien aus Milchsäurebakterien enthält und in an sich bekannter Weise die Haare entfernt.

EP 0 180 135 A2

Mikrobielles Verfahren zur Gewinnung von Blößen aus
tierischer Haut

5 Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein mikrobielles Verfahren zur Gewinnung von Blößen aus tierischer Haut unter Verwendung von Agentien, die aus Milchsäurebakterien gewonnen worden
10 sind.

Stand der Technik

Die Gewinnung von Blößen aus tierischen Häuten und Fellen
15 besteht einerseits in einer Enthaarung, andererseits einem Hautaufschluß. Neben den Haaren werden ebenfalls aus Keratin bestehende Epidermis sowie nicht collagene Bestandteile aus den Haarfollikeln beseitigt. Man unterscheidet haarzerstörende und haarerhaltende Verfahren. Man verwendet
20 heute durchwegs wäßrige Lösungen von Natriumsulfid (genannt Schwefelnatrium) und Kalk. Bei Konzentrationen von mehr als 1 % Natriumsulfid oder gegebenenfalls Anteilen von Natriumsulfhydrat werden die Haare sowie alle anderen keratinösen Bestandteile zerstört und als schleimig strukturlose Masse
25 beim Behandeln der Häute im Faß abgerieben. Bei geringeren Konzentrationen wird vorzugsweise das Keratin der Haarwurzeln angegriffen, so daß sich die mehr oder weniger gut erhaltenen Haare mechanisch auf einer Maschine abstreifen lassen. Dieses früher sehr übliche Verfahren wird heute aus
30 Rationalisierungsgründen kaum noch angewendet.

Sulfid ist ein Gift. Die zerstörten Haare stellen die größte Belastung des Abwassers der Gerbereien mit organischer Substanz dar. Der Kalk - stets im Überschuß angewendet - erzeugt hohe unlösliche Anteile und erfordert erheblichen Aufwand zur Neutralisation der hohen Alkalität. Allein aus diesen Gründen sucht man nach anderen Techniken für die Gewinnung von Blößen.

Haare lassen sich auch durch Einsatz proteolytischer Enzyme so lockern, daß man sie entweder im Faß abwalken oder auf der Maschine herunterstreifen kann. Häufig werden aber auch mit den im alkalischen Gebiet wirkenden Enzymen Teile von Sulfid eingesetzt, so daß es schließlich auch zu einer Haarzerstörung kommt.

Oxydative Enthaarungen - wie sie z.B. beim Einsatz von Natriumchlorit in saurem Gebiet, Peressigsäure oder Natriumperoxyd im alkalischen Gebiet möglich sind, haben sich in der Praxis noch nicht durchgesetzt.

Bei der üblichen Äscherung erfolgt - wegen der hohen Alkalität - stets ein hydrolytischer sowie proteolytischer Angriff auf die Hautsubstanz, begleitet von meist einer ganz erheblichen Schwellung des Hautfasergefüges. Beides wird als essentielle Voraussetzung für Hautaufschluß und damit den Erhalt weicher Leder angesehen. Bei Einsatz von proteolytischen Enzymen, der um ein möglichst vollständiges Enthaarergebnis zu bekommen, mindestens 16 Stunden währen sollte, wird besonders der Substanzabbau der Narbenschicht beklagt.

5

Die Probleme bei der Herstellung gerbfertiger Blößen sind jedoch nicht nur rein technologischer Art: Der mikrobiologische Befall der Häute stellt zumindest eine latente Gefahr dar. Von den Mikroorganismen, insbesondere den Bakterien, kann eine Beeinträchtigung bis hin zur irreversiblen Schädigung der Hautqualität ausgehen, für die von den Mikroorganismen freigesetzte Enzyme verantwortlich sind.

15

Aufgabe und Lösung

20

Es bestand daher nach wie vor ein Bedürfnis nach einem Enthaarungsverfahren, das mit einem möglichst geringen Aufwand an Chemikalien in rationeller Weise eine technische befriedigende Enthaarung ermöglicht.

Es wurde nun ein Verfahren gefunden, bei dem weder Sulfide und hohe Alkalität noch oxydierend wirkende Mittel zum Einsatz kommen und bei dem auch die Enthaarung sowie der Hautaufschluß ablaufen.

25

Bei dem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung werden die geweichten tierischen Häute bzw. Felle in einer Flotte behandelt, die enthaarende Agentien aus Milchsäurebakterien enthält, und in an sich bekannter Weise die Haare entfernt.

30

Die Flotte

Bei einer bevorzugten Ausführungsart der Erfindung verwendet man eine wäßrige Flotte, die eine Milchsäurebakterienkultur enthält. Es ist jedoch auch möglich, die aus Milchsäurebakterien gewonnenen, enthaarenden Agentien in einer Flotte zu verwenden, die frei ist von Milchsäurebakterienzellen.

Bei den erfindungsgemäß einzusetzenden Milchsäurebakterien handelt es sich um *Lactobacteriaceae*, insbesondere des homofermentativen Typs. Diese gehören zur 16. Gruppe gemäß "Bergey's Manual of Determinative Bacteriology", 8th Edition (Ed. R.E. Buchanan & N.E. Gibbons, William & Wilkins, Baltimore). Genannt seien die *Lactobacillus*-Arten, speziell *Lactobacillus plantorum*. (Vgl. Kirk-Othmer 3rd Ed. Vol. 13, 84, J. Wiley, 1981; H.-J. Rehm & G. Reed in "Biotechnology", Vol. 1, pg. 185; Vol. 3, pg. 411-418, Verlag Chemie ;

A. Rhodes & D. Fletcher "Principles of Industrial Microbiology" Pergamon Press, 1966)

Die Kultur der Bakterien wird durch relativ hohe Temperaturen begünstigt, d.h. ca. 30°C und darüber. Bakterienwachstum erfolgt zwischen 20 und 40°C, vorzugsweise geschieht die erfindungsgemäße Anwendung der Bakterienkulturen bei einer Temperatur von $33 \pm 3^\circ\text{C}$.

Die Verwendung von Milchsäure in der Gerberei hat Tradition in der Entkalkung. Hierfür verwendete man auch wäßrige Aufgüsse von kohlenhydrathaltigen Substanzen, die in Gärung übergegangen waren. Milchsäuregärung ist auch eine klassische

5 Nebenerscheinung pflanzlicher Gerbmittelauszüge, bei denen freilich stets Hefe- und Schimmelwachstum als unerwünschte Begleiterscheinung aufgetreten sind. Schließlich sind vor allem die Schrot- und Kleienbeizen hervorzuheben, welche zur Pelzherstellung Verwendung fanden. Hier hat die Milchsäure eine Art Pickelwirkung ausgeübt. Alle diese Verwendungen haben jedoch nichts mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zu tun, das ein Ersatz für die zumeist alkalischen Äscherverfahren darstellt.

10 Milchsäurebakterien finden in der Lebensmittel-Technologie - in der Milch-, Gemüse- und Fleischwirtschaft - seit Menschengedenken Anwendung und sind außerdem in der Natur sehr weit verbreitet. Die Herstellung von Impfkulturen ist
15 ebenfalls bekannt. (Vgl. H.J. Rehm & G. Reed in "Biotechnology", Vol. 5, Verlag Chemie, 1983).

Die Herstellung und Behandlung der Milchsäurebakterienkultur geschieht in Anlehnung an und unter Verwendung der
20 Erfahrungen des letztgenannten Standes der Technik. Diese Bakterien benutzen bekanntlich Kohlehydrate zur Ernährung. Vorzugsweise wird im Zuge des erfindungsgemäßen Verfahrens zunächst das Bakterienwachstum in der Flotte in Gang gesetzt. Dazu schafft man ideale Wachstumsbedingungen, in
25 dem man eine Temperatur von $33 \pm 3^{\circ}\text{C}$, als Richtwert ca. 35°C , einstellt und Bakteriennahrung zur Verfügung stellt. Als Nahrung verwendet man vorzugsweise L a c t o s e oder lactosehaltige, fermentativ verwendbare Produkte wie z.B. Molke, beispielsweise in Anteilen von 0,5 bis 3 Gew.-%.
30 Bewährt hat sich z.B. die Verwendung einer Molkelösung (wie sie bei der Herstellung anfällt) die auf das 3-fache Volumen verdünnt wurde.

Der Flotte, welche die Milchsäurebakterienkultur enthält, werden vorteilhaft das Bakterienwachstum fördernde Salze, insbesondere in Anteilen von 0,1 bis 1,5 Gew.-% bezogen auf die Flotte zugesetzt.

5 Diese Salze enthalten im allgemeinen Natrium und/oder Kalium als Kation und Chlorid und/oder Phosphat, Sulfat, Carbonat neben Lactat als Anionen.

Auch bei Verwendung der enthaarenden aus Milchsäurebakterienkulturen gewonnenen Agentien ist die Anwesenheit von Kochsalz bzw. gleichsinnig wirkender Salze vorteilhaft, 10 beispielsweise in Mengen von ca. 0,1 bis 1,5 Gew.-% bezogen auf die Flotte. Diese Konzentration reicht in der Regel aus, die Säurequellung in einem definierten Maße zurückzuhalten, ohne dabei das Wachstum der Kulturen zu beeinträchtigen. 15

Anstelle der Milchsäurebakterienkultur kann die Flotte auch die aus den Milchsäurebakterienzellen in an sich bekannter Weise gewonnenen, enthaarenden Agentien enthalten. Die 20 Präparation geschieht nach Maßgabe eben dieser Enthaarungswirkung.

Eine vorteilhafte Ausführungsart des vorliegenden Verfahrens sieht ferner die Anwesenheit von Mitteln in der Flotte, welche Hefe- und Schimmelwachstum verhindern, damit sich 25 keinerlei unerwünschte proteolytische Aktivität anderer Mikroorganismen ausbreiten kann, z.B. durch Zusatz von Parahydroxybenzoesäure, Sorbinsäure oder Propionsäure. Das durch die Vergärung von Zuckern entstehende milchsaure Milieu bei pH-Werten zwischen 3,5 und 4,0 verhindert ferner 30 die Ausbreitung und das Wachstum fast aller die Haut

normalerweise kontaminierender Bakterien, so daß sich die hier alleine wirksame Milchsäurebakterien-Monokultur ungehindert ausbreiten kann.

5 Durchführung des Verfahrens

Die gut geweichten, tierischen Häute und Felle werden in der vorstehend beschriebenen Flotte, welche enthaarende Agentien aus Milchsäurebakterien in Form der Milchsäurebakterienkultur selbst und/oder enthaarende Agentien außerhalb von (viablen) Milchsäurebakterienzellen enthält, behandelt.

Vorzugsweise verwendet man die zur Enthaarung üblicherweise verwendeten Gefäße und Vorrichtungen (vgl. F. Stather, Gerbereichemie und Gerbereitechnologie, 4. Auflage, Akademie-Verlag, Berlin, 1967). Vorteilhaft wird gelegentlich bewegt.

Die Behandlungsdauer erstreckt sich in der Regel über mehrere Tage, beispielsweise 2 bis 3 Tage.

Vorteilhaft hält man den pH-Wert der Flotte bei 3,5 bis 5, vorzugsweise 3,5 bis 4,3, speziell 3,5 bis 4,0. Anschließend wird mechanisch vollständig enthaart. Die Haare bleiben hierbei in-takt und können anderweitiger Verwendung zugeführt werden. Der überflüssigen Säureproduktion wird entgegengewirkt, indem man Alkalien zusetzt. Geeignet sind z.B. Natronlauge, Calciumcarbonat oder Magnesiumcarbonat.

Vorteilhafte Wirkungen

Durch das Fehlen jeder Art von Proteolyse verursacht das Verfahren keine Belastung der Abwässer mit gelösten Eiweißen.

Aufgrund der Abwesenheit proteolytischer Enzyme findet auch kein Angriff auf die Blößen statt. Es lassen sich daher derartig enthaarte Blößen auch ohne jede strukturelle Beeinträchtigung nachhäschern bzw. dann, wenn noch haarige Stellen vorhanden sein sollten, auch nachenthaaren: Zum Beispiel mit den verschiedensten oben genannten Verfahren (z.B. auch im sauren Gebiet mit oxydativen Mitteln). Haarfreie Blößen können ohne weitere Behandlung chromiert werden bzw. erhalten vorteilhafterweise vor der Chromierung noch einen leichten oxidativen oder reduktiven Nachhäscher. Ein großer Vorteil ist, daß derartige Häute bei dieser Behandlung nicht quellen, also keinen Narbenzug zeigen und daß sie mechanisch geschont werden, weil die Häute während der Behandlung nur ganz gelegentlich bewegt werden müssen. Gleichzeitig findet auch Hautaufschluß in erwünschtem Maße statt.

Das Ergebnis ist außerordentlich überraschend und beruht auf der selektiven Verdauung von Kohlenhydratkomponenten in der Haut und in der Basalschicht der Epidermiszellen und der Haarfollikel. Es ist z.B. gut bekannt, daß die Basalmembran einen erheblichen Anteil von Proteoglycan enthält. Das gleiche gilt auch für die Haut - speziell in der Narbenschicht -, welche Keratansulfat, Dermatansulfat und Chondroitinsulfat enthält. Daß jedoch die Beseitigung dieser Substanzen einen derartigen Effekt auslöst, war nicht vorhersehbar. Natürlich sind milchsäureenthaltende, wäßrige Flotten ohne jede Wirkung.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung, sollen aber keinerlei einschränkende Wirkung besitzen.

Beispiel 1

1000 kg gesalzene Rindshäute werden mindestens 6 Stunden ohne Verwendung von bakteriziden Hilfsmitteln, Netzmitteln
5 sowie Enzymen in Wasser geweicht. Dann werden diese Häute in einer Flotte von 2 bis 5 m³ Wasser von 35°C, die zu einem Drittel aus Molke besteht, mit 20 bis 100 Liter einer vorher bereiteten Impfkultur von z.B. Laktobazillus plantarum
10 vermischt. Dem Bad werden 1 bis 2 kg Sorbinsäure zugesetzt und täglich 3 Mal die Flotte mit den Häuten durchmischt. Vom 2. Tag an wird zur Verhinderung eines zu starken Absinkens des pH-Wertes unmittelbar vor dem Durchmischen Alkali, z.B. 4 %igen Natronlauge, 20 Liter pro m³, verteilt auf 3 Tage, zugesetzt. Der pH-Wert sollte sich zwischen 3,6
15 und 3,8 einstellen. Nach 3 x 24 Stunden wird auf der Maschine enthaart. Die Blößen werden in 50 % Flotte gepickelt, wobei nur ca. 0,1 % Säure verwendet werden. Nach einstündiger Durchmischung im Faß wird 7 oder 8 % Chromgerbstoff herkömmlicher Art mit 25 % Chromoxyd zugesetzt
20 und die Gerbung nach 6 bis 8 Stunden beendet.

Beispiel 2

1000 kg gesalzene Rindshäute werden - wie im Beispiel 1 -
25 geweicht, mit einer Milchsäurekultur behandelt und nach 3 Tagen maschinell enthaart. Dann werden die Blößen in 3 m³ eines Bades, welches 100 kg Kalkhydrat enthält, 2 Stunden im Faß bewegt, dann werden 50 kg Schwefelnatrium zugesetzt und noch einmal 30 Minuten bewegt. Es wird 24 Stunden - bei
30 nur gelegentlicher Bewegung - geäschert. Es wird dann, wie üblich, gewaschen, entfleischt, gespalten, gepickelt und - wie im Beispiel 1 - chromgegerbt.

Beispiel 3

1000 kg gesalzene Rindshäute werden - wie im Beispiel 1 -
geweicht, dann werden sie in 2 bis 5 m³ einer Flotte behan-
5 delt, die zur Hälfte aus einer vorher benutzten Flotte, der
Laktobazillusbehandlung besteht. Die Flotte wird mit Molke
und Wasser so aufgefüllt, daß der Molkeanteil der Gesamt-
flotte 33 % beträgt. Es werden ferner, wie im Beispiel 1, 20
bis 100 Liter Impfkultur sowie 1 bis 2,5 kg Sorbinsäure
10 zugesetzt und bei 35°C die Reaktion mit den Häuten in Gang
gesetzt. Die Weiterarbeit erfolgt wie im Beispiel 1.

Beim Arbeiten mit bakterienzell-freien Flotten enthält die
Fermentationsbrühe anstelle des Substrates "Haut" als
15 Kohlenstoffquelle, wie erwähnt Lactose bzw. andere Kohle-
hydrate, als Stickstoffquelle Aminosäuren oder Proteine wie
Casein, Collagen oder Gelatine oder Ammoniumsulfat. Neben
den erwähnten, wachstumsfördernden Salzen werden noch
Spurenelemente und Vitamine zugesetzt.

20

25

30

Mikrobielles Verfahren zur Gewinnung von Blößen aus
tierischer Haut

5 Patentansprüche

1. Verfahren zur Enthaarung von tierischen Häuten und
Fellen unter Verwendung von mikrobiologisch gewonnenen
Präparaten,
10 dadurch gekennzeichnet,

daß man die geweichten Häute oder Felle in einer
Flotte behandelt, die enthaarende Agentien aus Milch-
15 säurebakterien enthält und in an sich bekannter Weise
die Haare entfernt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man eine Flotte verwendet, die eine Milchsäure-
20 bakterienkultur enthält.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man eine Flotte verwendet, die enthaarende Agentien
enthält, die aus Milchsäurebakterienkulturen gewonnen
25 worden sind.
4. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch
gekennzeichnet, daß die Kulturflüssigkeit mit einer
Menge von 0,5 bis 3 Gew.-% Kohlenhydraten - vorzugs-
30 weise Laktose - oder entsprechende laktoseenthaltende
Produkte, wie Molke, versetzt wurde, um das Wachstum
der Kultur in Gang zu bringen.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Milchsäurebakterienkultur in Gegenwart von 0,1 bis 1,5 Gew.-% aus Bakterien-Wachstum-fördernden Salzen hergestellt wurde.
- 5
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Milchsäurebakterienkulturen Salze enthalten, die Natrium oder Kalium als Kationen und Chlorid und/oder Phosphat und/oder Sulfat und/oder Carbonat
- 10 neben Lactat als Anionen aufweisen.
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Flotte Kochsalze zur Verbindung der Schwellung enthält.
- 15
8. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Flotte ein Mittel gegen mikrobielle Infektion enthält.
- 20
9. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß Wachstumsbedingungen für die Bakterienkultur zwischen 20 und 40°C, vorzugsweise $33 \pm 2^\circ\text{C}$ eingestellt werden.
- 25
10. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren bei einem pH-Wert der Flotte von 3,5 bis 5 durchgeführt wird.
- 30
11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren bei einem pH-Wert der Flotte von 3,5 bis 4,3 durchgeführt wird.

12. Verfahren gemäß den Ansprüchen 10 und 11, dadurch gekennzeichnet, daß die überflüssige Säureproduktion erkennbar am Absinken des pH-Wertes unter pH 3,6 verhindert wird, indem in vorzugsweise eintägigen Abständen Alkalien zugesetzt werden.
- 5
13. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Flotte aus einem im wesentlichen von Milchsäurebakterienzellen-freien Medium hergestellt worden ist.
- 10
14. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Flotte 0,05 Gew.-% eines fungiziden Mittels enthält.
- 15
15. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Haare zusammen mit der Epidermis vorzugsweise in Haarrichtung mechanisch abstreift.
- 20
- 25
- 30