



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

19

11 Veröffentlichungsnummer:

0 197 918
A1

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 86890089.5

51 Int. Cl.⁴: C 14 C 1/06

22 Anmeldetag: 02.04.86

30 Priorität: 03.04.85 AT 1005/85

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.10.86 Patentblatt 86/42

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

71 Anmelder: OSTERREICHISCHE CHEMISCHE WERKE
GESELLSCHAFT m.b.H.
Mariahilfer Gürtel 39
A-1150 Wien(AT)

72 Erfinder: Olip, Vinzenz, Dipl.-Ing.
Schächtestrasse 32
A-9500 Villach(AT)

74 Vertreter: Pfeifer, Otto, Dipl.-Ing. et al,
Patentanwälte Dipl.-Ing. Dr. techn. Schütz, Alfred Dr.
phil. Mrazek, Engelbert Dipl.-Ing. Holzer, Walter Dipl.-Ing.
Pfeifer, Otto Fleischmannsgasse 9
A-1040 Wien(AT)

54 Verfahren zum Äschern von Häuten und Fellen.

57 Ein Verfahren zum Äschern von Häuten und Fellen mit einem alkalischen reduzierenden Äscher wird erfindungsgemäß mit Thioharnstoffdioxid (Formamidinsulfinsäure) durchgeführt.

EP U 197 918 A1

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Äschern von Häuten und Fellen mit einem Äscher auf der Basis reduzierend wirkender Verbindungen unter Vermeidung von Restsulfiden und Absenkung des biologischen Sauerstoffbedarfes im Abwasser.

Das Enthaaren von Fellen oder Häuten mit Hilfe von Reduktionsmitteln ist seit langem bekannt. Obwohl Prozesse mit einer Vielzahl dieser Stoffe beschrieben worden sind, wird heute meist mit "angeschärftem" Äscher gearbeitet, nämlich einer Kombination von Calciumhydroxid und Natriumsulfid. Natriumsulfid spaltet die Disulfid-Brücke des
5 Keratin-Moleküls und löst dadurch die Haarsubstanz und die Epidermis. Calciumhydroxid lockert durch alkalische Quellung die Struktur des Kollagen-Gewebes und löst inter-
fibrillare, nichtkollagene Proteine. Beide Chemikalien ergänzen sich und beschleunigen die Haarentfernung und den
20 Hautaufschluß.

Da die starke Alkalität des Natriumsulfides zu störender, übermäßiger Quellung des Hautmaterials führen kann, werden puffernde, quellungsdämpfende Äscherhilfsmittel zugesetzt oder es wird ein Teil des Natriumsulfids gegen Natrium-
25 hydrogensulfid (Natriumsulphydrat) ausgetauscht, das eine geringere Quellung verursacht.

Der große Nachteil aller dieser Verfahren ist jedoch die äußerst starke Belastung des Abwassers mit giftigem Natriumsulfid und sauerstoffzehrenden Substanzen.

30 Andere Verfahren beschreiben die oxidative Haarzerstörung mit Natriumperoxid, Persäuren oder mit Chlordioxid (DE-AS 1276286). Diese Systeme haben aber keinen nennenswerten Eingang in die Praxis gefunden. Weitere Enthaarungs- und Hautaufschlußmöglichkeiten bestehen in bakterieller bzw. enzyma-
35 tischer Behandlung der Haut. Der Enzymäscher hat sich aber

nur bei der Herstellung feiner hochwertiger Ledersorten eingeführt.

Der auf Dimethylamin bzw. dessen Sulfat beruhende Amin-
äscher sowie Äscher, bei denen Erdalkaliboranate oder
5 Natriumdithionit (DE-AS 1278 678) eingesetzt werden,
scheinen keine technische Anwendung gefunden zu haben.
Die Gründe liegen darin, daß diese Äscher nicht in der
Lage sind, haarzerstörend zu wirken und Reaktionszeiten bis
72 Stunden benötigen.

10 Thioharnstoffdioxid (Formamidinsulfinsäure) wurde bereits
für die Behandlung von Wolle vorgeschlagen, um Disulfid-
brücken in Sulfhydrylgruppen umzuwandeln und um modifi-
zierte Fasern mit verbesserten schrumpffesten Eigenschaften
zu erhalten (US-PS 2 403 937). Nach einer anderen, in der
15 GB-PS 646 809 beschriebenen Methode wird keratinöses Mate-
rial, insbesondere Wolle, mit einem Reduktionsmittel wie
Rongalit, Natriumdithionit oder Thioharnstoffdioxid in
Gegenwart von freiem Formaldehyd oder einem Alkyldihalogenid
behandelt, um wiederzuverwendende Wollreste oder -abfälle zu
20 entfärben.

Bei keiner der angeführten Thioharnstoffdioxid-Verwendun-
gen wird eine Haarzerstörung und -ablösung erwähnt; die
beschriebenen Verfahren sind für ein Äschern von Häuten
und Fellen nicht geeignet, weil sie nicht in der Lage sind,
25 eine vollständige Ablösung der Haare und der Oberhaut zu
bewirken. Sie können daher nicht für die Lederherstellung
verwendet werden.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens
zum Äschern von Häuten und Fellen, mit welchem eine weit-
30 gehende Vermeidung von Sulfiden, Verhinderung giftiger
Abwässer, eine weitgehende Hautschonung und Absenkung des
chemischen Sauerstoffbedarfes (CSB) der Abwässer sowie eine
Verringerung der benötigten Chemikalienmengen ermöglicht
werden.

35 Gemäß der Erfindung wird dieses Ziel mit einem Verfahren

zum Äschern von Häuten und Fellen mit einem alkalischen
reduzierenden Äscher erreicht, das dadurch gekennzeichnet
ist, daß man das Äschern mit Thioharnstoffdioxid (Form-
amidinsulfinsäure) durchführt, das vorteilhaft in einer
5 Menge von 0,1 bis 3,0 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 bis 1,0
Gew.-%, bezogen auf die geweichten Häute und Felle, gege-
benenfalls in Gegenwart von grenzflächenaktiven Substanzen
und/oder organischen Stickstoffbasen, verwendet wird.

Zu den erfindungsgemäß anwendbaren grenzflächenaktiven
0 Substanzen zählen insbesondere solche auf der Basis von
Alkylsulfaten, Alkylarylsulfonaten oder Äthylenoxid-Deri-
vaten. Als organische Stickstoffbasen werden vorteilhaft
Dimethylamin, Diäthylamin, Mono-, Di- oder Triäthanolamin
eingesetzt. Die Einsatzmenge beträgt bis 0,5 Gew.-%, be-
5 zogen auf die geweichte Rohhaut.

Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Anwendung von Thioharnstoff-
dioxid ist eine Haarentfernung und ein Hautaufschluß ohne
Inkaufnahme der vorstehend erwähnten Nachteile der bekann-
ten Verfahren möglich.

20 Zur Behandlung der Häute und Felle mit Thioharnstoffdioxid
gemäß der vorliegenden Erfindung wird im allgemeinen ein
alkalisches Bad mit pH-Werten zwischen etwa 8 bis 14, vor-
zugsweise pH 10 bis 13, angewandt.

Für die Einstellung des alkalischen pH-Wertes kommen aus
25 wirtschaftlichen Erwägungen vorzugsweise anorganische Laugen,
wie Natronlauge oder Kalilauge zur Anwendung. Es können aber
auch anorganische Basen wie Kalk, Kalkmilch, Calciumoxid,
Calciumcarbonat, Calciumhydroxid zur Anwendung kommen.

Die bei der Durchführung der Reduktion in wässriger Phase
30 einzusetzende Flottenmenge beträgt im allgemeinen etwa 20
bis 500 %, bezogen auf das Gewicht der geweichten Häute und
Felle. Die optimale Flottenmenge richtet sich vor allem nach
der Art der Durchführung des Verfahrens. Beim Äschern in der
Grube müssen im allgemeinen verhältnismäßig hohe Mengen an
35 Wasser zur Anwendung kommen, da das Material ganz von der

Enthaarungsflüssigkeit bedeckt sein muß. Bei der praktisch am meisten und bevorzugt angewandten Methode des Äscherns im Faß kommt man dagegen mit verhältnismäßig wenig Flotte, nämlich etwa 20 bis 200 %, vorzugsweise 30 bis 110 %, bezogen auf das Gewicht der geweichten Häute und Felle, aus.

Die gemäß der vorliegenden Erfindung erforderliche Einwirkungsdauer ist in erster Linie abhängig von der Art der zu behandelnden Häute und Felle. Beim Arbeiten im Faß unter Bedingungen, wie sie in der Praxis bevorzugt zur Anwendung kommen, zum Beispiel bei Temperaturen von etwa 15 bis 30° C und einer Flottenmenge von etwa 40 bis 110 % (bezogen auf das Gewicht der geweichten Häute und Felle), kann im allgemeinen damit gerechnet werden, daß der Äscherprozeß nach etwa 16 bis 32 Stunden, je nach Art der zu enthaarenden Häute und Felle, beendet ist.

Bei der Verarbeitung von Naturprodukten müssen wegen der schwankenden Beschaffenheit der Rohstoffe die Verfahrensbedingungen den jeweiligen Erfordernissen der Praxis angepaßt und im Einzelfall durch einen orientierenden Vorversuch ausprobiert werden.

Beispiel 1:

100 kg schwere, geweichte Rinderhäute werden in ein Walkfaß eingebracht. Man gibt 2,5 kg Calciumhydroxid und 200 Liter Wasser sowie 2 kg Thioharnstoffdioxid in das Walkfaß. Der pH-Wert der Flotte beträgt vor und nach dem Äschern 12,2. Das Äschern erfolgt innerhalb 24 Stunden bei Raumtemperatur mit 2 Umdrehungen pro Minute.

Nach dem Äschern sind die Haare zum größten Teil aufgelöst. Restliche Haare und Haarwurzeln lassen sich durch stumpfes Überschaben der Narbenseite leicht entfernen. Das an der Fleischseite haftende Unterhaut-Bindegewebe läßt sich leicht abscheren.

Beispiel 2:

Wie im Beispiel 1 werden 102 kg geweichte Rinderhäute in ein Walkfaß eingebracht. Dann werden 2,5 kg Calciumhydroxid, 100

Liter Wasser und 0,5 kg Thioharnstoffdioxid eingebracht. Mit 1 kg Natronlauge 50 % wird ein pH-Wert von 12,8 eingestellt. Das Äschern erfolgt 16 Stunden lang bei Raumtemperatur mit ca. 2 Umdrehungen pro Minute. Die Äscherflüssigkeit hat nach beendeter Reaktion einen pH-Wert von 12,1 und einen CSB-Wert von 9200 mg O₂/l.

Die Entfernung der Haare und des Fettgewebes kann leicht erfolgen. Die Blöße hat eine helle Farbe angenommen und ist weich.

10 Beispiel 3:

Eine halbe, geweichte Bullenhaut mit einem Gewicht von 16 kg wird in ein Walkfaß eingebracht, in dem 15 Liter Wasser vorgelegt waren. Nach Zugabe von 400 Gramm Kalkhydrat, 80 g Thioharnstoffdioxid (Formamidinsulfinsäure), 160 g handelsüblichem Äscherhilfsmittel, bestehend aus einer Mischung von Alkylolaminen mit ca. 88 % Wirksubstanz (Mollescal AE der Firma BASF) und 80 g eines Polycarbonsäure-Natriumsalzes mit 50 % Wirksubstanz (POC AS 2020 50 % der Firma ÖCW), wird das Faß wieder geöffnet und durch Zugabe von 650 ml 50 %iger Natronlauge wird ein pH-Wert von 12,9 eingestellt. Die Behandlungsdauer beträgt 4 Stunden, wobei das Faß im Wechsel 30 Minuten bewegt wird und 30 Minuten ruht. Nach dieser Laufzeit lassen sich die Haare mit dem Fingernagel leicht abschieben und sind zum Teil zu einem Proteinbrei angesulzt.

Zur Erzielung eines vollständigen Hautaufschlusses werden nach 4 Stunden zusätzlich 15 Liter Wasser hinzugefügt. Während der restlichen Äscherdauer von 12 Stunden wird im Intervall von 1 Stunde das Faß jeweils 2 Minuten lang bewegt. Die Blößen sind haarfrei und weich. Die Epidermis und Pigmente sind leicht entfernbar. Die Narben sind glatt und geschlossen.

Das Äscherabwasser hat nach beendeter Reaktion einen pH-Wert von 12,5 und einen CSB-Wert von 13300 mg O₂/l. Eine Ausgleichsneutralisation des Abwassers ist ohne Geruchs-

Vergleichsbeispiel (Stand der Technik):

100 kg Rohhäute werden nach dem Weichen in das Äscherfaß eingebracht. In einem konventionellen Kalk-Sulfid-Äscher-
system werden 1 kg Natriumsulfid technisch, 1 kg Äscher-
hilfsmittel und 2,5 kg Kalk eingebracht. Das Flüssigkeits-
volumen beträgt 100 Liter. Der pH-Wert beträgt 12,9. Nach
16 Stunden Äscherdauer mit 2 U/min bei Raumtemperatur ist
die Haar- und Unterhaut-Entfernung gleich gut durchführ-
bar wie im Beispiel 2.

Die Äscherbrühe hat nach beendeter Reaktion einen pH-Wert von 12,2 und einen CSB-Wert von 22.000 mg O₂/l. Beim Vermischen mit sauren Abwässern wird übelriechender Schwefelwasserstoff freigesetzt.

1. Verfahren zum Äschern von Häuten und Fellen mit einem alkalischen reduzierenden Äscher, dadurch gekennzeichnet, daß man das Äschern mit 0,1 bis 3,0 Gew.-% Thioharnstoffdioxid (Formamidinsulfinsäure), bezogen auf die ge-
5 weichten Häute und Felle, durchführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart von grenzflächenaktiven Substanzen und/oder organischen Stickstoffbasen arbeitet.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß
10 man als organische Stickstoffbase Dimethylamin einsetzt.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
	Keine Entgegenhaltungen -----		C 14 C 1/06
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 14 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 11-07-1986	Prüfer GIRARD Y.A.	
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 : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		E : älteres Patendokument, 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	