



⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :
17.04.91 Patentblatt 91/16

⑤① Int. Cl.⁵ : **C14C 1/06**

②① Anmeldenummer : **88890220.2**

②② Anmeldetag : **01.09.88**

⑤④ **Verfahren zum Nachäschern von Blössen und Spalten.**

③① Priorität : **02.09.87 AT 2212/87**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
08.03.89 Patentblatt 89/10

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
17.04.91 Patentblatt 91/16

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
DE ES FR IT

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
EP-A- 0 197 918
DE-A- 2 053 016

⑦③ Patentinhaber : **ÖSTERREICHISCHE
CHEMISCHE WERKE GESELLSCHAFT m.b.H.**
Mariahilfer Gürtel 39
A-1150 Wien (AT)

⑦② Erfinder : **Olip, Vinzenz, Dipl.-Ing.**
Schächtestrasse 30
A-9500 Villach (Ktn.) (AT)

⑦④ Vertreter : **Pfeifer, Otto, Dipl.-Ing. et al**
Fleischmannsgasse 9
A-1040 Wien (AT)

EP 0 306 474 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Nachäschern von Blößen oder Spalten durch Anwendung einer wäßrigen alkalischen Flotte, in der Formamidinsulfinsäure in Kombination mit Calciumhydroxid und/oder Alkalien sowie gegebenenfalls mit quellungsschemmenden Mitteln eingesetzt wird.

Häute und Felle werden fallweise sofort nach dem Schlachten als sogenannte "grüne" Häute in den Gerbereien verarbeitet. In allgemeinen werden sie aber zunächst durch Zugabe von Salz oder Desinfektionsmitteln konserviert, um eine Fäulnis zu verhindern. Die gesalzenen und getrockneten Rohhäute werden bei den Gerbereien durch Weichen von Schmutz, Dung, Salz und Konservierungsmitteln befreit und in den ursprünglichen Zustand zurückversetzt.

Im anschließenden Enthaarungsprozeß wird dann ein Verfahren gewählt, das sich nach der gewünschten Lederqualität und nach der Frage der Haarerhaltung bzw. Haarzerstörung richtet.

Bei Häuten mit wertvollen Haaren oder Wolle wird eine Schwöde von der Fleischseite durchgeführt, indem ein Kalk-Natriumsulfidbrei auf die Fleischseite aufgestrichen wird. Zur Erzielung eines besonders glatten Narbens (Oberfläche) und bei sehr empfindlichen Häuten, z.B. Kälber, wird der Schwödebrei auf die Haarseite aufgestrichen. Zur Erzielung eines Hautaufschlusses ist bei diesen Schwödeverfahren im allgemeinen die Durchführung eines Nachäschers erforderlich.

Die gebräuchlichsten Verfahren aber sind die Äscher, in denen die Haare vollständig zerstört oder auch nur soweit gelockert werden, daß sie mechanisch durch maschinelles Abstreifen sehr leicht entfernt werden können. Im Äscher werden Kombinationen von Natriumsulfid/Natriumhydrogensulfid und Kalk in wäßriger Lösung eingesetzt. Weitere Äscherverfahren verwenden Natriumchlorit (DE-AS 1 276 286) oder Mischungen organischer Stickstoff- und Schwefelverbindungen, wie Dimethylamin, Dimethylaminsulfat, 1,3-Diaminopropan, 2-Amino-2-methylpropanol oder/und N-Methylaminoäthanol, Äthanolamine, Diäthanolamin, N-Butylamin, Triäthylamin, Dibutylamin, Harnstoff, Formamid, Dimethylformamid, Acryl- und Methacrylamid, Isothiuroniumverbindungen, Hydrazin, Äthanthiol, Propanthiol, Thioglykolsäure und deren Salze, Thioharnstoffdioxid und Cystinhydrochlorid (DE-PS 23 01 591, DE-OS 20 53 016, DE-OS 33 32 748, AT-PS 381 952).

Enzymatische Haarlockerungs- und Enthaarungsverfahren werden mit Pilz- oder Bakterienproteinasen alleine oder in Kombination mit Aminen oder aminabspaltenden Verbindungen und gegebenenfalls mit reduzierend wirkenden organischen Schwefelverbindungen durchgeführt (DE-OS 34 29 047).

Zur Senkung der Abwasserbelastung sind moderne Verfahren bekannt, die haarerhaltend und sulfidfrei bzw. sulfidarm arbeiten.

Beim klassischen haarerhaltenden Äscher mit 0,5% Natriumsulfid und Kalk über Nacht im Faß oder Mischer können die Haare als leicht filtrierbare Masse abgetrennt werden. Beim Sirolime-Verfahren sollen die Haare zumindest zum größten Teil ausfallen und können durch geeignete Spülvorrichtungen ausgetragen und abfiltriert werden. Beim Darmstädter Durchlaufverfahren, dem Reutlinger Impferfahren und beim Milchsäure-Verfahren müssen die Haare nach der Einwirkung der Chemikalien maschinell entfernt werden.

Diese können als kostbarer Langzeitdünger verkauft werden und belasten nicht in gelöster Form die Kläranlagen.

Bei allen Äscherverfahren wird eine übermäßige Quellung der Haut gefürchtet, weil das Ergebnis der Enthaarung verschlechtert wird. Durch die Quellung werden die Haarwurzeln eingeschlossen und einem Angriff der Äscherchemikalien entzogen. Neben den Haaren bzw. der Wolle muß beim Äschern auch die Epidermis (Oberhaut), bestehend aus Hornschicht, Körnerschicht und Schleimschicht, entfernt werden. Neuere Beschreibungen unterteilen daher in eine Haarablösung (Äscher) und in einen Hautaufschluß (Nachäscher), siehe LE-DER- UND HÄUTEMARKT, Nr.30, 38.Jg., 24. Oktober 1986, Seite 14, zwischen denen meist noch die Verfahrensschritte des Entfleischens und Spaltens liegen.

Haarerhaltende Äschermethoden, der Oxidationsächer aber auch enzymatische Verfahren und die Schwöden erfordern einen sogenannten Nachächer. Im Nachächer soll das Fasergefüge der Lederhaut (Kollagen) aufquellen und für die Aufnahme der Gerbstoffe vorbereitet werden. Die Aufgabenstellung im Nachächer ist daher völlig konträr zu der des Äschers. Während in den Schwöden und Äscherverfahren die Chemikalien nur an der Oberfläche wirken sollen, müssen diese im Nachächer in das Innere der Rohhaut eindringen. Dieser besondere Verarbeitungsschritt des Nachäschers (Hautaufschluß) muß zwingend durchgeführt werden, wenn man z.B. Schweins- oder Wildhäute verarbeitet und Sämisch-, Bekleidungs-, Handschuh- oder Futterleder herstellen will. Der Nachächer wird meist als reiner Kalkächer mit Calciumhydroxid (Kalkhydrat) oder mit gelöschtem Kalk (Kalkbrei) durchgeführt. Durch Zugabe von reduzierend wirkenden Substanzen, wie z.B. Natriumsulfid oder Natriumsulfhydrat, sollen Haarwurzelreste und Grundhaare versulzt werden. Eine Entfernung unerwünschter Eiweißstoffe, die die Lederqualität ungünstig beeinflussen, wird angestrebt. Unerwünschte Eiweißstoffe sind Albumine, Globuline, Melanine, Keratine, Prokollagen, Tropokollagen und Mucopolysaccharide, und werden in der Fachsprache als Grund oder Gneist bezeichnet.

Eines der hauptsächlichen Probleme im Zusammenhang mit der Enthaarung beruht auf einer ungenügenden Haarlockerung mit der Folge, daß nach dem Äscher oder der Schwöde stellenweise Haarwurzeln und Grundhaare in der Blöße stehen bleiben. Diese führen am Oberleder zu gravierenden Defekten, wie einer rauhen Oberfläche, unegaln Färbungen und Unebenheiten bei aufgetragenen Deckschichten. Unvollständig entferfter Gneist und Grund bewirken eine ungleichmäßige Aufnahme der Gerbstoffe und unregelmäßige Färbungen. Der Zusatz von Sulfiden im Nachäscher ruft "Schwarzfleckigkeit" hervor, weil im Kontakt mit Eisen bzw. Kupfer schwarze Sulfidniederschläge gebildet werden. Diese können nur mühsam und mit erheblichem Aufwand aus dem Leder wieder entfernt werden.

Es bestand daher die Aufgabe, ein System für den Nachäscher zur Verfügung zu stellen, das zu einer vollständigen Entfernung von Grundhaaren, Grund und Gneist führt und andererseits die Nachteile der obligatorischen Verwendung von Sulfiden und einen Hautsubstanzabbau vermeidet.

Es wurde gefunden, daß im Nachäscher überraschende und nicht vorhersehbare Effekte erzielt werden, wenn in wäßriger alkalischer Flotte erfindungsgemäß Formamidinsulfinsäure eingesetzt wird, wobei vorteilhaft Formamidinsulfinsäure in einer Menge von 0,1 bis 1,0% bevorzugt 0,2-0,5%, bezogen auf das Gewicht der Blößen, in Kombination mit Calciumhydroxid und/oder Alkalien sowie gegebenenfalls in Gegenwart von quellungshemmenden Substanzen eingesetzt wird.

Die erhaltenen Blößen sind völlig frei von Grund und Gneist, haben einen außerordentlich feinen und festen Narben und zeichnen sich durch außergewöhnliche Helligkeit aus. Es konnte nicht vorhergesehen werden, daß neben dem erfindungsgemäß zumindest teilweise möglichen Verzicht auf Sulfide im Nachäscher und der damit einhergehenden Reduktion der Umweltbelastung vor allem die Helligkeit der Blößen derart gesteigert werden kann.

Helle Blößen sind sehr begehrt, weil die Farbtöne bei schwach deckenden Farben bzw. ungefärbten Ledern in besserer Egalität und Brillanz hervortreten. Deshalb werden fallweise die Leder nach der Gerbung einer Oxidationsbleiche mit Kaliumpermanganat/Natriumhydrogensulfit oder mit Wasserstoffperoxid oder mit Natriumchlorit unterzogen. Üblich ist auch eine Reduktionsbleiche mit Hydrosulfit, Natriumdithionit, Hydroxymethansulfinsäure, eventuell in Kombination mit optischen Aufhellern. Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Kombination kann in jedem Falle auf die Durchführung einer Bleiche verzichtet werden und dadurch ein zusätzlicher Verarbeitungsschritt eingespart werden. Es war nicht vorherzusehen, daß durch den Zusatz von Formamidinsulfinsäure zum Nachäscher ein sonst erforderlicher nachfolgender Verarbeitungsschritt eingespart werden kann und eine ähnliche Helligkeitssteigerung erreicht wird, wie sie in der DE-OS 36 15 816 beschrieben wird.

Die Häute und Felle werden nach einer üblichen Weiche, Schwöde bzw. Äscher dem erfindungsgemäßen Verfahren unterworfen. Auch die betriebsüblichen Verfahrensschritte, wie Entfleischen, Spalten und Beschneiden, können unverändert durchgeführt werden.

Das Wirkungsoptimum zur Behandlung der Blößen oder Spalte im Nachäscher liegt im pH-Bereich der Flotte von 8,0-13,0, vorzugsweise 9,5-12,0. Der pH-Wert stellt sich im allgemeinen von selbst ein, wenn die Blößen oder Spalte nach dem Entfleischen und Spalten wieder in das Wasser gebracht werden, weil in der Haut verbleibende Chemikalienreste in das Wasser diffundieren, oder wenn Calciumhydroxid zugesetzt wird. Der pH-Wert kann aber auch in an sich bekannter Weise durch Zugabe von z.B. Ätznatron, Natronlauge, Magnesiumhydroxid, Natriumcarbonat (Soda) oder auch von Aminen oder aminabspaltenden Verbindungen, wie Dimethylamin, Dimethylaminsulfat, 1,3-Diaminopropan, 2-Amino-2-methylpropanol, N-Methylaminoäthanol, Äthanolamin, Diäthanolamin, N-Butylamin, Triäthylamin, Dibutylamin oder Hydrazin, eingestellt werden.

Als weitere mögliche Zusätze, die eine Verminderung der Prallheit bewirken, seien Salze, wie Natriumchlorid oder Calciumchlorid, Kaliumrhodanid, Kaliumoxalat, Kaliumhydrogentartrat, aber auch Harnstoff, Formamid, Dimethylformamid, Acryl- und Methacrylamid, Glykole und Dioxan erwähnt.

Die Wassermenge für die Durchführung des erfindungsgemäßen Nachäscherns beträgt im allgemeinen etwa 100 bis 500%, bezogen auf das Gewicht der eingesetzten Blößen bzw. Spalte, und kann in weiten Grenzen ohne Einschränkung der erfindungsgemäßen Vorteile variiert werden.

Die Zeiten betragen beim Verfahren der Erfindung 2 bis 24 Stunden, in Sonderfällen bei der Herstellung von Schweins- oder Sämschledern mehrere Tage.

Calciumhydroxid wird in Mengen von 0,1 bis 5,0%, vorzugsweise 0,5 bis 2,5%, eingesetzt. Calciumhydroxid lockert durch alkalische Quellung die Struktur des Kollagengefüges und löst nichtkollagene Proteine. Dadurch wird ein Hautaufschluß erreicht. Die Menge an Calciumhydroxid wird in erster Linie bestimmt vom vorangegangenen Äscher und dem erreichten Hautaufschluß sowie in zweiter Linie von der gewünschten Lederart (Ober-, Futter-, Unter-, Sattler-, Polster-, Täschner-, Bekleidungs-, Gürtel- oder Handschuhleder).

Die Einwirkzeit für den erfindungsgemäßen Nachäscher richtet sich wie die Calciumhydroxidmenge nach der Art des gewünschten Leders. Die Entfernung von Grund und Gneist sowie die Helligkeit wird nach mindestens zweistündiger Einwirkungszeit erreicht und ist nach dieser Zeit abgeschlossen. Längere Einwirkungs-

zeiten und höher Calciumhydroxidmengen bewirken lediglich einen besseren Hautaufschluß und führen zu weiche-
ren Ledern.

Die nachstehenden Beispiele erläutern das erfindungsgemäße Verfahren, ohne den nachgesuchten Schutz auf diese Ausführungsbeispiele zu beschränken.

Beispiel 1 : Herstellung von Boxkalb-Anilinleder

Rohware : Kalbfelle, schwarzbunt, Gewichtsklasse 8-12 kg
Weichgewicht : 600 kg

Die Felle werden betriebsüblich einer Schmutzt- und Hauptweiche unterworfen. Dann wird entfleischt und gestreckt. Für die Schwöde Natriumsulfid in warmem Wasser vorgelöst und durch Zugabe von Kalkhydrat und Kaolin auf eine Dichte von 1,08 g/cm³ eingestellt. Dieser Schwödebrei wird auf die Fleischseite der Kalbfelle aufgetragen. Nach 5 Stunden sind die Haare so gelockert, daß sie leicht abgeschabt werden können.

Anschließend wird ein Hauptätscher mit 1,3% Natriumhydrogensulfid im Faß durchgeführt.

Die Blößen sind sehr flach und haben auf der Oberfläche noch Reste von Haarwurzeln. Die Pigmentierung ist noch sichtbar. Der Nachätscher wurde in folgender Weise durchgeführt :

Nachätscher (Faß): 250% Wasser, 27°C

2,0% Kalkhydrat (Weißkalk)

0,5% Formamidinsulfinsäure

0,2% Natronlauge 50%ig

30 min zur Durchmischung mit 2 Umdrehungen pro Minute bewegen. Behandlungsdauer 10 Stunden. Während dieser Zeit jede Stunde 5 min bewegen. Der pH-Wert der Flotte beträgt 12,0. Die Prozentangaben beziehen sich auf das Weichgewicht.

Nach der Behandlungsdauer wird die Flotte abgelassen und die Blößen werden mit 250% Wasser, 27°C, gespült.

Die Blößen sind flach gequollen, völlig frei von Grund und Gneist und sehr sauber. Es können keine Pigmentierungen und Haarwurzeln festgestellt werden. Besonders auffallend ist die Helligkeit der Blößen. Der Narben ist dicht und festsitzend.

Die weiteren Verarbeitungsstufen zu Anilin-Boxkalbleder können ohne Verfahrensänderungen durchgeführt werden. Die fertigen Leder fallen durch eine völlig gleichmäßige Färbung und eine höhere Brillanz des Farbtones auf. Nach der Anilin-Zurichtung kann man eine feine, dicht geschlossene Oberflächenstruktur des Leders (Narbenbild) erkennen.

Beispiel 2 : Rotwild

Herstellung von Sämischleder

Rohware : Hirsche, Neuseeland
Weichgewicht : 440 kg = 55 Stück

Die Rohware wird betriebsüblich geweicht und einer Faßschwöde unterzogen. Nach der Schwöde wird entfleischt und der Narben abgestoßen. Zur Erzielung eines vollständigen Hautaufschlusses wird folgender Nachätscher in der Haspel angesetzt :

Wasser: 400%, 25°C

0,4% Formamidinsulfinsäure

2,5% Kalkhydrat

Die übliche Zugabe von 0,5% Natriumsulfid wird nicht durchgeführt. Der pH-Wert der Flotte beträgt 10,5. Nach einer Behandlungsdauer von 4 Tagen werden die Blößen aus der Haspel genommen. Die Blößen sind weißgelb und leicht gequollen. Dieindrücke von den Riffelwalzen nach dem Entfleischen und Narbenabstoß sind nicht mehr sichtbar. Alle nachfolgenden Verarbeitungsschritte können ohne Veränderung durchgeführt

werden. Die fertigen Sämischleder haben einen weichen, angenehmen Griff und sind deutlich heller als konventionell nachgeäscherte Leder.

Beispiel 3 : Herstellung von Schaf-Nappaleder

Rohware : Kurzwollige, neuseeländische Schaffelle, gesalzen

Weichgewicht : 240 kg = 80 Stück

Die Weiche wird betriebsüblich durchgeführt. Anschließend wird entfleischt und in einer Schwöde mit Schwefelnatrium enthaart. Die entwollten Felle sind sehr flach, haben fallweise noch anhaftende Haarbüschel und sind von grau-grüner Farbe. Zum Hautaufschluß werden sie in folgenden Nachäscher gegeben :

Nachäscher (Faß): 500% Wasser

0,6% Formamidinsulfinsäure

0,2% Natronlauge 50%ig

1% Natriumchlorid

1,5% Kalkhydrat

Der pH-Wert der Flotte beträgt 11,5%. Die Behandlungsdauer beträgt 24 Stunden, wobei das Faß 5 min pro Stunde bewegt wird. Nach dem Nachäscher sind die Blößen schwach gequollen und nicht verfallen, als Zeichen eines weitgehenden Hautsubstanzabbaues. Die Blößen sind frei von Haarwurzeln und Grundhaaren. Grund und Gneist sind vollständig entfernt. Der Narben ist flach, dicht geschlossen und elastisch. Die Weiterverarbeitung wird betriebsüblich durchgeführt. Durch die Helligkeit der Blöße kann die Oxidationsbleiche mit Kaliumpermanganat/Natriumbisulfit nach der Gerbung eingespart werden. Die Leder sind weich, völlig zugfrei und hell. Die Oberfläche fällt auf durch ausgesprochene Feinporigkeit und Festnarbigkeit.

Beispiel 4 : Vegetabil gegerbte Blankleder

Rohware : Bullenhäute, schwarzbunt, Irland, Gewichtsklasse 40-49,5 kg

Weichgewicht : 570 kg = 13 Stück

Die Weiche und der Kalk-/Sulfidäscher werden betriebsüblich durchgeführt. Dann wird gespült, entfleischt und gespalten. In den Mastfalten sind sehr viele Haarwurzeln vorhanden. Die Pigmentierung (Grund und Gneist) ist deutlich sichtbar. Nach dem Spalten werden die Narbenspalten folgendem Nachäscher unterworfen:

1% Natriumchlorid

1,5% Kalkhydrat

Der pH-Wert der Flotte beträgt 12,5. Die Behandlungsdauer beträgt 3 Stunden, wobei 15 min pro Stunde bei 5 Umdrehungen pro min bewegt wird. Anschließend wird die Flotte abgelassen und die Spalten werden betriebsüblich weiterverarbeitet.

Nach der Behandlung im Nachäscher sind die Haarwurzeln vollständig entfernt. Die Spalten sind prall, aber frei von Narbenzug und sehr hell. Pigmentierte Stellen sind nicht mehr sichtbar und der Grund ist völlig entfernt. Der Sortimentausfall für die Herstellung vegetabil gegerbter Blankleder ist größer.

Die weiteren Verarbeitungsschritte werden betriebsüblich durchgeführt.

Die Mimosa-gegerbten Leder zeigen eine sehr helle, egale, zartrosa Färbung mit sehr feinem und dicht geschlossenem Narben. Das Leder ist fest, griffig und die Festigkeiten sind nicht verändert.

Beispiel 5 : Herstellung von Rind-Oberleder

Rohware : Bullenhäute, schwarzbunt, Gewichtsklasse 40-49,5 kg

Einsatz : 98 kg Weichgewicht = je 2 Stück Fleisch- und Narbenspalte

Die Rohware wird betriebsüblich geweicht und in einem sulfidarmen Äschersystem, bestehend aus einer

handelsüblichen Mischung organischer, reduzierender Verbindungen (2%) in Kombination mit Kalkhydrat (5%) und 0,8% Natriumhydrogensulfid, geäschert.

Nach dem Entfleischen und Spalten wird sowohl der Fleisch- als auch der Narbenspalt von 2 Blößen aus der Produktionsmenge entnommen und folgendem Nachäscher unterworfen :

a) Faß: 200% Wasser, 30°C

0,5% Kalkhydrat

0,3% Formamidinsulfinsäure

0,1% Natronlauge 50%ig

0,2% Mecaptoessigsäure-Na-Salz (Thioglykolsäure-Na-Salz)

Der pH-Wert der Flotte beträgt 9,5. Die Flotte wird zur Durchmischung der Chemikalien und der Spalte 15 min bewegt. Dann wird auf Automatik gestellt, indem 5 min pro Stunde das Faß mit 10 Umdrehungen pro Minute bewegt wird. Die gesamte Behandlungsdauer im Nachäscher beträgt 10 Stunden.

Die anderen Narbenspalte der Produktionsmenge werden folgendem betriebsüblichen Nachäscher unterworfen :

b) Faß: 200% Wasser, 30°C

0,5% Kalkhydrat

0,2% Natriumhydrogensulfid

0,2% Mecaptoessigsäure-Na-Salz (Thioglykolsäure-Na-Salz)

Der pH-Wert der Flotte beträgt 11,0. Die Dauer dieses Nachäschers beläuft sich auf 10 Stunden. Die Flotte wird 5 min pro Stunde bewegt.

Ein Vergleich der Spalte ergibt, daß beim erfindungsgemäßen Nachäscher die Spalte sehr hell, völlig frei von Grund und Gneist und vollständig befreit von Haarwurzeln und Feinhaaren sind. Die konventionell nachgeäscherten Spalte sind dunkel, haben eine grau-grünliche Farbe und bekommen beim Kontakt mit Eisen schwarze Flecke. Fallweise sind immunisierte Feinhaare feststellbar.

Das Abwasser des erfindungsgemäßen, nach Teil a) dieses Beispiels verwendeten Nachäschers ist frei von Sulfiden und kann ohne Freisetzen von übelriechendem Schwefelwasserstoff neutralisiert werden. Die Weiterverarbeitung zeigt, daß die nach a) nachgeäscherten Spalte sowohl im wet-blue-Zustand als auch als fertige Leder deutlich heller sind. Die Färbung ist gleichmäßiger und brillanter. In den chemischen (Asche, Chromgehalt, Fett) und physikalischen (Festigkeiten, Wasseraufnahme usw.) Werten sind keine Unterschiede feststellbar.

Ansprüche

1. Verfahren zum Nachäschern enthaarter Blößen oder Spalte, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Blößen oder Spalte eine wäßrige alkalische Flotte einwirken läßt, in der Formamidinsulfinsäure (Thiohamstoffdioxid) in Kombination mit Calciumhydroxid und/oder Alkalien sowie gegebenenfalls mit quellungshemmenden Mitteln vorliegt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Calciumhydroxid, Natronlauge, Ätznatron, Kalilauge, Magnesiumhydroxid oder Soda einsetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als quellungshemmende Mittel organische Amine einsetzt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als organisches Amin Dimethylaminsulfat einsetzt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man zusätzlich eine oder

mehrere reduzierende Schwefelverbindungen zusetzt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als reduzierende Schwefelverbindung Natrium-, Ammonium- oder Calciumsulfid einsetzt.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als reduzierende Schwefelverbindung ein Thiol einsetzt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Thiol Thiolglykolsäure bzw. Salze dieser Säure einsetzt.

10 Claims

1. A process for post-liming depilated skins or slit hides, characterised in that an aqueous alkaline liquor is allowed to act on the skins or slit hides, in which formamidinesulphinic acid (thiourea dioxide) is present in combination with calcium hydroxide and/or alkalis as well as, optionally, swelling-inhibiting agents.

2. A process according to claim 1, characterised in that calcium hydroxide, soda lye, caustic soda, potassium lye, magnesium hydroxide or soda is used.

3. A process according to claim 1, characterised in that organic amines are used as swelling-inhibiting agents.

4. A process according to claim 3, characterised in that dimethylamine sulphate is used as organic amine.

5. A process according to one of claims 1 to 4, characterised in that one or more reducing sulphur compounds are present in addition.

6. A process according to claim 5, characterised in that sodium, ammonium or calcium sulphide is used as reducing sulphur compound.

7. A process according to claim 5, characterised in that a thiol is used as reducing sulphur compound.

8. A process according to claim 7, characterised in that thioglycolic acid or salts of this acid are used as thiol.

Revendications

1. Procédé de pelanage de parties découvertes ou de crevasses ébourrées, caractérisé en ce que l'on laisse également agir sur les parties découvertes ou crevasses une lessive alcaline dans laquelle est présent de l'acide de formamidine-sulfinique (bioxyde de thio-urée) en combinaison avec de l'hydrate de calcium et/ou des alcalis, ainsi qu'éventuellement des agents inhibiteurs de gonflement.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on introduit de l'hydroxyde de calcium, une lessive de sodium, de la soude caustique, une lessive de potassium, de l'hydroxyde de magnésium ou des cristaux de soude.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise comme agents inhibiteurs de gonflement des amines organiques.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'on utilise comme organique le sulfate de diméthylamine.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on ajoute en outre une ou plusieurs combinaisons réductrices de soufre.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'on utilise comme combinaisons réductrices de soufre un sulfure de sodium, d'ammonium ou de calcium.

7. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'on utilise comme combinaisons réductrices de soufre un thiol.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'on utilise comme thiol de l'acide thioglycolique ou des sels de ce dernier.