

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **89101120.7**

51 Int. Cl.4: **C14C 1/06**

22 Anmeldetag: **23.01.89**

30 Priorität: **29.01.88 DE 3802640**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.08.89 Patentblatt 89/31

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

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

72 Erfinder: **Christner, Jürgen, Dr.**
Bahnhofstrasse 42
D-6101 Bickenbach(DE)
Erfinder: **Pfleiderer, Ernst**
Grimmelshausenstrasse 3
D-6100 Darmstadt-Arheilgen(DE)
Erfinder: **Taeger, Tilman, Dr.**
Breslauer Strasse 35
D-6104 Seeheim-Jugenheim(DE)

54 **Haarerhaltendes Äscherverfahren.**

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Äschern von Häuten und Fellen unter Haarerhaltung und Abtrennung der Haare, wobei man die Felle und Häute

a) in einer Weiche bestehend aus einer wäßrigen Flotte vom pH-Wert 7 - 10,5, mit einem Gehalt an mindestens einem Tensid während 4 - 48 Stunden behandelt, anschließend

b) in einem Inkubationsschritt die geweichten Felle und Häute mit einer wäßrigen Flotte enthaltend im wesentlichen von anorganischem Sulfid freies Enthaarungsmittel auf Basis reduzierend wirkender organischer Schwefelverbindungen und von Hydrotropika und während 30 bis 180, vorzugsweise 45 bis 90 Minuten bei einem pH-Wert von 9 - 11 behandelt und anschließend

c) in einer Immunisierungsphase auf die Felle und Häute, die durch Zusatz von Basen auf einen pH-Wert im Bereich von 10 - 14 gebrachte Flotte während 1 bis 12 Stunden, unter Bewegen zur Einwirkung gebracht und anschließend

d) in einem Haarlockerungsschritt auf die Felle und Häute die Flotte, der anorganisches Sulfid in Mengen entsprechend 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Salz- bzw. Frischgewicht

der Felle und Häute zugesetzt worden war, im pH-Bereich 10 - 14 während 30 - 180 Minuten zur Einwirkung gebracht wird und

e) Haare und Haut voneinander getrennt werden und

f) in einem Äscherschritt die so erhaltenen Blößen unter Zusatz von Wasser, Alkali und Äscherhilfsmitteln in AH durchgeäschert werden, mit der Maßgabe, daß die Flotte jeweils 50 - 500 Gew.-% des eingesetzten Haut- oder Fellmaterials ausmacht.

EP 0 326 059 A2

GEGENSTAND DER ERFINDUNG

Die Erfindung betrifft ein neuartiges haarerhaltendes Äscherverfahren von tierischen Häuten und Fellen unter Gewinnung der Haare, das ein Weich- und ein anschließendes Äscherverfahren unter Immunisierung der Haare durch kontrollierte Vorbehandlung mit Alkali einschließt.

STAND DER TECHNIK

In der gegenwärtigen Praxis der Lederherstellung wird die Enthaarung der Häute unter Verwendung von Kaikhydrat und anorganischen Sulfiden vorgenommen. (Vgl. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Ed. Vol. 14, pg. 209, J. Wiley, 1981; Ullmanns Enzyklopädie der Techn. Chemie, 4. Aufl., Bd. 16, S. 118, Verlag Chemie, 1978). Die haarzerstörenden Enthaarungsverfahren mit Sulfiden wirken sich belastend auf Abwasser und Luft aus und sind daher berechtigter Kritik ausgesetzt. Enzymatische Enthaarungsverfahren, die sich tryptischer Enzyme oder Pilz- oder Bakterienproteasen, z.T. auch Carbohydrolasen bedienen, sind immer wieder vorgeschlagen worden. Praktische Anwendung haben die enzymatischen Enthaarungsverfahren allerdings fast nur bei Kleintierfellen und auch da nur in beschränktem Maßstab erfahren.

Die enzymatische Enthaarung führt meistens nicht zu völlig grundhaarfreien Häuten bzw. Blößen. Andererseits beobachtet man teilweise, daß der Narben durch collagenolytisch wirksame Enzyme, wie sie in vielen technischen Enzympräparationen vorkommen, mehr oder weniger stark angegriffen wird.

Weichverfahren unter Anwendung von Hydro-tropica und gegebenenfalls Enzymen sind aus der DE-A 29 44 461 bzw. der US-A 4 344 762 bekannt. Ein enzymatisches Verfahren zur Haargewinnung und gleichzeitigem Hautaufschluß unter Verwendung von Disulfidbrücken-spaltenden Substanzen, u.a. Mercaptanen und Thio-Fettsäuren, ist in der DE-C 29 17 376 bzw. der US-A 4 294 087 beschrieben worden. In der DE-A 29 29 844 bzw. der US-A 4 278 432 wird ein saures Weichverfahren empfohlen, bei dem ebenfalls Mercaptane, Thiofettsäuren bzw. Verbindungen mit dem Strukturelement $H_2N-\dot{C} = S$ eingesetzt werden.

In jüngerer Zeit laufen die Bestrebungen einerseits auf eine Automatisierung der Arbeitsabläufe bei der Enthaarung, andererseits auf eine möglichst umweltschonende Technologie hinaus.

Auf dieser Linie liegt z.B. das "Darmstädter Durchlaufverfahren". (Vgl. E. Heidemann in "Das Leder" 35, 143-150 (1984) und der sogenannte

CSIRO-LIME-Process, den Cranston, Davis und Scroggie in Australien entwickelt haben. (Vgl. R.W. Cranston et.al., Leather 186, 229-231 (1984).

AUFGABE UND LÖSUNG

Es bestand daher die Aufgabe, ein haarerhaltendes Enthaarungsverfahren zur Verfügung zu stellen, bei dem die Haare weitgehend erhalten bleiben und abgetrennt werden können, welches das Abwasser möglichst wenig belastet und das zu qualitativ hochwertigen Ledern führt. Es wurde nun gefunden, daß das erfindungsgemäße Äscherverfahren der gestellten Aufgabe in hohem Maße gerecht wird. Das erfindungsgemäße Verfahren schließt vorteilhaft an die an sich bekannten Verfahrensschritte der Wasserwerkstatt an: Dem erfindungsgemäßen Verfahren geht üblicherweise eine Schmutzweiche voraus.

Das erfindungsgemäße Verfahren zum Äschern von Häuten und Fellen unter Haarerhaltung und -gewinnung in einem Weich- und anschließenden Äscherverfahren unter Immunisierung der Haare durch kontrollierte Vorbehandlung mit Alkali besteht darin, daß man die Felle und Häute

a) in einer Weiche bestehend aus einer wäßrigen Flotte vom pH-Wert 7 - 10,5, vorzugsweise 8 - 10, besonders bevorzugt 9 - 10, enthaltend mindestens ein Tensid T während 4 - 48 Stunden behandelt, anschließend

b) in einem Inkubationsschritt die geweichten Felle und Häute mit einer wäßrigen Flotte enthaltend (im wesentlichen) von anorganischem Sulfid freies Enthaarungsmittel EM auf Basis reduzierend wirkender organischer Schwefelverbindungen RED-S während 30 bis 180, vorzugsweise 45 bis 90 Minuten bei einem pH-Wert von 9 - 11, vorzugsweise 9,5 - 10,5 behandelt und anschließend

c) in einer Immunisierungsphase auf die Felle und Häute, die durch Zusatz von Basen B auf einen pH-Wert im Bereich von 10 - 14, vorzugsweise 12 - 14, insbesondere 12,5 + 0,5 gebrachte Flotte während 1 bis 12 Stunden, vorzugsweise 1 bis 3 Stunden unter Bewegungen zur Einwirkung gebracht und anschließend

d) in einem Haarlockerungsschritt auf die Felle und Häute die Flotte, der anorganisches Sulfid AS in Mengen entsprechend 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Salz- bzw. Frischgewicht der Felle und Häute zugesetzt worden war, im pH-Bereich 10 -14, vorzugsweise 12-14, während 30 bis 180 Minuten zur Einwirkung gebracht wird und

e) Haare und Haut voneinander getrennt werden und

f) in einem Äscherschritt

die so erhaltenen Blößen unter Zusatz von Wasser, Alkali und Äscherhilfsmitteln AH durchgeäschert werden, mit der Maßgabe, daß die Flotte jeweils 50 - 500 Gew.-% des eingesetzten Haut- oder Fellmaterials ausmacht.

Im einzelnen kann das Verfahren wie folgt durchgeführt werden.

Zur Weiche a)

Die Einstellung des pH-Werts der wäßrigen Weichflotte geschieht in an sich bekannter Weise durch Verwendung von Alkali, insbesondere Natrium- oder weniger bevorzugt Kaliumhydroxid, -carbonat bzw. -bicarbonat, gegebenenfalls auch durch Ammoniumverbindungen wie Ammoniak bzw. durch Kombination von Alkalien.

Die Flottenlänge beträgt - in Anpassung an die verwendeten Gefäße - in der Regel 100 - 500, vorzugsweise 100 - 500 Gew.-%, bezogen auf die gesalzene Häute bzw. Felle. In Abwesenheit geeigneter Enzyme als Weichhilfsmittel ist mit verlängerter Weichdauer zu rechnen; praktisch gesehen führt man die Weiche zweckmäßig über Nacht durch, vorzugsweise im Temperaturbereich 25 - 28 Grad C. Bei einer bevorzugten Ausführungsart kann der Weichvorgang in einer Flotte durchgeführt werden, die für den Weichvorgang geeignete Enzyme enthält. Vorzugsweise handelt es sich dabei um proteolytische Enzyme [E. C.3.4.]. Besonders bevorzugt ist die Verwendung alkalischer Proteasen, mit einem Wirkungsoptimum, etwa im Bereich von pH 7,5 - 13. (Vgl. Kirk-Othmer, 3rd. Ed. loc.cit. Vol. 9, K. Aunstrup in B. Spencer Ed. "Industrial Aspects of Biochemistry", Vol. 30, (I), pp. 23-46; North Holland, 1974).

Im allgemeinen kommen in Frage:

- Proteasen tierischen Ursprungs, wie die pankreatischen Enzyme (Pancreatin, E.C. 3.4.23).

- Proteasen mikrobiellen Ursprungs (vgl. L. Keay in "Process Biochemistry" 1971, pp. 17-21).

α) aus Bacillus-Arten

wie B.subtilis, B.licheniformis, B.alkalophilus, B.cereus, B.natto, B.vulgatus, B.mycoides,

β) aus Streptococcus-Arten

γ) aus Streptomyces-Arten

wie Streptomyces fradiae, S.griseus, S.rectus

δ) aus Aspergillus-Arten

wie Aspergillus flavus-oryzae, A.niger, A.saitoi, A.usamii

ε) aus Mucor- und Rhizopus-Arten

wie Mucor pusillus, M.mietrei

ζ) Endothia-Arten

wie Endothia parasitica

η) aus Trametes-Arten

wie Trametes sanguinea

Mit Vorteil wird eine Kombination von Enzymen angewendet, wobei ein Anteil an Bakterienprotease zweckmäßig ist. Vorteilhaft liegt der Anteil der Bakterienprotease, z.B. vom Typ *) bei 20 - 70 % der enzymatischen Gesamtaktivität. Als weitere Enzymkomponenten sind z.B. Pilzproteasen, z.B. vom Typ **), etwa in Anteilen von 10 - 30 % und/oder Pankreasenzyme in Anteilen von 10 - 20 % der Gesamtaktivität gut geeignet.

Als Anhalt soll die Dosierung der proteolytischen Enzyme so erfolgen, daß Quantitäten in der Weiche vorliegen, die 2 000 bis 20 000 Löhlein-Volhard-Einheiten pro kg Salz- oder Frischgewicht der Häute und Felle entsprechen. Die proteolytische Wirksamkeit von Enzymen wird gebräuchlicherweise nach der Anson-Haemoglobin-Methode (M.L. Anson, J.Gen. Physiol. 22, 79 (1939) bzw. nach der Löhlein-Volhard-Methode (die Löhlein-Volhard'sche-Methode zur Bestimmung der proteolytischen Aktivität. Gerbereichem. Taschenbuch, Dresden-Leipzig, 1955) als "LVE" (Löhlein-Volhard-Einheit) bestimmt. Unter einer Löhlein-Volhard-Einheit ist diejenige Enzymmenge zu verstehen, die unter den spezifischen Bedingungen der Methode 1,725 mg Casein verdaut. Weiter werden im folgenden für die Aktivitätsbestimmung der im sauren Bereich wirksamen Enzyme Einheiten verwendet, die aus der Anson-Methode abgeleitet sind. Diese werden als "Proteinase-Units (Haemoglobin)" U_{Hb} bezeichnet. Eine U_{Hb} entspricht der Enzymmenge, welche die Freisetzung von trichloressigsäure-löslichen Bruchstücken aus Haemoglobin äquivalent 1 μ Mol Tyrosin pro Minute bei 37 Grad C (gemessen bei 280 nm) katalysiert. ($1 mU_{Hb} = 10^{-3} U_{Hb}$.)

Die Weiche wird in Gegenwart mindestens eines Tensids T durchgeführt. Als Tenside T werden vorzugsweise anionische und insbesondere neutrale Tenside, wie sie z.B. in der DE-A 33 12 840 bzw. der AU-C 558 447 beschrieben werden, bzw. Mischungen beider eingesetzt. (Vgl. F. Stather, Gerbereichemie und Gerbereitechnologie, Akademie-Verlag, Berlin, 1967). In der Regel werden 0,1 bis 1, vorzugsweise 0,1 bis 0,3 Gew.-%

* bacillus subtilis

** aspergillus parasiticus

der Tenside T bezogen auf das Salzwiecht der Häute und Felle angewendet. Besonders bevorzugt ist die gleichzeitige Anwendung neutraler und anionischer Tenside, wobei sich - als Anhalt - ein Verhältnis 3 : 1 bis 10 : 1 Gew.-Teile als zweckmäßig erwiesen hat.

Genannt seien Tenside beispielsweise der folgenden Typen:

A. Polyglykolderivate (in Klammer beispielhafte Handelsprodukte)

- α) Fettsäurepolyglykolen (EMULPHOR®)
- β) Fettalkoholpolyglykoether (FORYL D®)
- γ) Alkylphenolpolyglykoether (EUMULGIN®) 286, (FLUIDOL W100®, IGEPAL C®)
- δ) Fettsäureethanolamidpolyglykoether (C®, FORYL KW®) EUMULGIN

B. Glycerinderivate

- α) Fettsäuremonoglyceride (TEGOMOL S®)
 - β) Fettsäurepolyglycerinester
- Weiter anionische Emulgatoren beispielsweise der folgenden Typen:

C. Sulfate $R'-OSO_3Na$

- α) Fettalkoholsulfate, primäre EPPOL DL conc.®, PERAMIT ML® und sekundäre TEEPOL®
- β) Fettalkohol-ethoxyliert-Sulfate - (TEXAPON Q®)
- γ) Monoglyceridsulfate (VEL®)
- δ) Sulfatierungsprodukte von ungesättigten Ölen und Fettsäuren (LEDEROLINOR DKMS®)

D. Sulfonate $R SO_3Na$

- α) Alkylbenzolsulfonate (ABS, TPS) - (MARLOPON®, MARLON®)
- β) Alkylsulfonat (MERSOLAT®) 45
- γ) Fettsäurekondensationsprodukte - (IGEPON A®, IGEPON I®)
- δ) Petrosulfonate (enthalten in: GRASSAN B®)
- ϵ) Sulfatierungsprodukte von ungesättigten fetten Ölen und Fettsäuren (CUTISAN BS®) 50
- ζ) kurzkettige Alkylbenzolsulfonate, z.B. des Cumois, Toluols oder Xylenols, wobei der Rest R' (falls nicht anders ausgewiesen) einen langkettigen Alkylrest, vorzugsweise mit 8 - 28 Kohlenstoffatomen bedeutet. 55

Die Weiche kann - innerhalb des erfindungsgemäßen Verfahrens - beispielsweise so durchgeführt

werden, daß man das gesalzene Hautmaterial in das Weichwasser einlegt, dem eine oder mehrere Tenside T, vorzugsweise in den angegebenen Konzentrationen, zugefügt sind oder im Verlauf des Weichverfahrens zugefügt werden. Das Weichverfahren kann in den für solche Verfahren üblichen Geräten, beispielsweise im Mischer, Faß, Gerbmachine oder Haspel, durchgeführt werden.

b) Der Inkubationsschritt

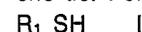
10 wird vorzugsweise mit einer frischen, wäßrigen Flotte durchgeführt, unter anderem um die Konstanz der Reaktionsbedingungen sicherzustellen. Die Flotte, in der die geweichten Häute oder Felle inkubiert werden, ist im wesentlichen frei von **anorganischem** Sulfid. Vorzugsweise macht die Flotte 15 50 - 80 Gew.-% bezogen auf die gesalzene bzw. frischen Häute oder Felle aus. Die Flotte enthält ein Enthaarungsmittel EM mit den folgenden Komponenten:

- 20 - mindestens eine, im vorliegenden System reduzierend wirkende, organische Schwefelverbindung RED-S in Mengen von 0,05 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Salzwiecht bzw. das Frischgewicht der Häute und Felle,
- 25 - mindestens ein Hydrotropikum HY in Mengen von 0,05 bis 2 Gew.-% auf das Salzwiecht bzw. das Frischgewicht der Häute und Felle,
- ein oder mehrere Amine A in Mengen von 0 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 2 Gew.-% bezogen auf das Salzwiecht bzw. das Frischgewicht der Häute und Felle, 30 die im Sinne der gestellten Aufgabe synergistisch zusammenwirken.

Der pH-Wert der Flotte beim Inkubationsschritt liegt bei 9 - 11, vorzugsweise bei 9,5 - 10,5; dieser pH-Wert kommt teils durch das Amin A, teils durch eingesetztes Alkali, beispielsweise in Form von Alkalimercaptiden zustande. 35

Die Wirksamkeit der reduzierend wirkenden, organischen Schwefelverbindungen RED-S kann dahingehend gedeutet werden, daß sie bei pH 10 - 12,5 imstande sind die Disulfidbrücken des Präkeratins zu spalten, jedoch jene des äußeren Haarkeratins weitgehend intakt zu lassen. In anderen Worten, das (pH-abhängige) Redoxpotential der organischen Schwefelverbindung RED-S kann im System EM höher sein als das des Keratins ($E_0 = -420$ mV). Ohne sich notwendig auf diese Modellvorstellung festzulegen, erlaubt diese doch die Auswahl geeigneter organischer Schwefelverbindungen. 40

Vorzugsweise kommen als reduzierend wirkende, organische Schwefelverbindungen RED-S solche der Formel I



55 worin R_1 für einen gegebenenfalls verzweigten, gegebenenfalls cyclischen Alkylrest mit 2 bis 24 Kohlenstoffatomen, insbesondere 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, speziell 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei

der Alkylrest hydroxy-oder thiol-substituiert sein kann, oder für einen Rest $-(CH_2)_p-NR_2 R_3$ worin R_2 und R_3 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, oder unter Einbeziehung eines weiteren Stickstoff-, eines Sauerstoff-oder eines Schwefelatoms einen (vorzugsweise gesättigten) Heterocyclus bilden und p für eine ganze Zahl von 2 bis 6 steht oder für einen Rest $-R_4-COOR_5$, worin R_4 für einen, gegebenenfalls verzweigten, gegebenenfalls mit einer weiteren $COOR_5$ -Gruppe substituierten Alkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wobei $-SH$ an einem primären, sekundären oder tertiären Kohlenstoffatom gebunden sein kann und worin R_5 für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht oder die Formamidinsulfonsäure in Frage.

Besonders genannt seien als Verbindungen der Formel I Mercaptane, speziell n-Alkylmercaptane, wie n-Butylmercaptan, n-Amylmercaptan, n-Dodecylmercaptan, Mercaptane aus LOROL®-Typen, n-Tetradecylmercaptan sowie hydroxy substituierte Alkylmercaptane wie 2-Mercaptoethanol, 3-Mercapto-1,2-propandiol, weiter Amin-substituierte Alkylmercaptane wie das β -(Di-n-amyldi-amino)-ethylmercaptan, wobei diese Verbindungen dem pH-Wert gemäß vorwiegend in Form ihrer Salze vorliegen werden.

Desweiteren seien genannt die Mercapto-mono- und die -Dicarbonsäuren bzw. deren Salze wie die Mercaptoessigsäure, die 2-Mercaptopropionsäure, die 3-Mercaptopropionsäure, die Mercaptobernsteinsäure. Ferner sei genannt die Formamidinsulfinsäure (Thioharnstoffdioxid).

Geeignete Hydrotropika HY sind z.B. in der Literaturstelle H. Rath et al. Melliands Textilbericht 43 (7) 718 (1962) bezeichnet worden.

Vorzugsweise finden Hydrotropica der Formel II

$$H_2N - \underset{\substack{| \\ R}}{C} = X \quad II$$

worin R für Wasserstoff, $-NH_2$, $-CH_3$ oder $-NH-CN$ und X für Sauerstoff, Schwefel oder NH steht oder X zusammen mit R ein heterocyclisches System bildet mit der Maßgabe, daß das heterocyclische System nur Stickstoff-Heteroatome aufweist und/oder die davon abgeleiteten Säureadditionssalze z.B. Hydrochloride, Sulfate, Phosphate sowie Rhodanide, Anwendung.

Genannt seien insbesondere Harnstoff, Thioharnstoff, Acetamid, Formamid, Guanidin, Melamin, Dicyandiamid. Apparativ kann wie bei der Weiche verfahren werden. Auch hier beträgt die Verfahrenstemperatur vorzugsweise 25 - 28 Grad C.

Als weitere Komponente des Enthaarungsmittels EM kann gegebenenfalls ein geeignetes Amin A anwesend sein. Zweckmäßig handelt es sich dabei um ein toxikologisch bzw. ökologisch unbedenkliches Amin, beispielsweise ein nicht stark

flüchtiges.

Vorzugsweise werden die Amine A durch die Formel III



worin R_6 für einen gegebenenfalls mit einer OH-Gruppe substituierten, gegebenenfalls cyclischen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und R_7 und R_8 für Wasserstoff stehen oder die gleichen Bedeutungen wie R_1 besitzen oder worin R_2 und R_3 zusammen mit dem Stickstoff und gegebenenfalls einem weiteren Stickstoff- oder Sauerstoffatomen einen 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus bilden mit der Maßgabe, daß beim Vorliegen eines Heterocyclus R_6 auch für Wasserstoff stehen kann.

Definitionsgemäß kann es sich bei der Amin-komponente A um ein primäres, sekundäres oder tertiäres Amin handeln, bzw. auch um Mischungen mehrerer Amine. Günstig ist beispielsweise die Anwendung hydroxyl-substituierter Alkylamine wie z.B. des Ethanolamins, des Diethanolamins und des Triethanolamins.

Weiter seien das Dimethylamin, das Diethylamin, das Cyclohexylamin und das Piperidin genannt.

c) Die Immunisierungsphase

ist gleichbedeutend mit der Alkali-Aktivierung des Systems EM (während der Inkubationsschritt technisch gesehen ein Vorlaufen des Reduktionsmittels bei niedrigerem pH bedeutet). Sie ist gekennzeichnet durch den Zusatz bzw. die Anwesenheit von Basen B zu der Flotte, wodurch ein pH-Wert von 10 - 14, vorzugsweise 12 - 14, eingestellt wird. Im allgemeinen liegt der pH-Wert der Immunisierungsphase somit oberhalb des pH-Werts des Inkubationsschritts, beispielsweise um mindestens 0,5 - 1 pH-Einheiten. Es liegt die mechanistische Deutung nahe, daß in der Immunisierungsphase beim Keratin eine Umwandlung des Cysteins in Lanthionin eintritt.

In diesem Zusammenhang muß die durch die pH-Erhöhung herbeigeführte Erhöhung des Redoxpotentials des Systems EM mit der reduzierend wirkenden, organischen Schwefelverbindung RED-S gesehen werden. Die Dauer der Immunisierungsphase beträgt in der Regel ca. 1 bis 5 Stunden, insbesondere 1 - 3 Stunden, vorzugsweise näher bei 1 Stunde. Als zweckmäßig hat sich das Arbeiten im Gerbfaß bzw. der Haspel erwiesen, wobei - vorzugsweise diskontinuierliches - Bewegen Vorteile mit sich bringt. Als Faustregel kann gelten, daß die Hälfte der Zeit bewegt wird, in etwa 10 minütigem Rhythmus. Vorzugsweise wird bei 25 - 28 Grad C gearbeitet. Prinzipiell können als Basen B vorwiegend anorganische Basen wie sie z.B. im Äscher Verwendung finden, angewendet werden, wie z.B. Alkalien. Besonders bewährt hat sich aber die Verwendung von Calciumoxid in der beim Äscher üblichen Hydraform (Äscherkalk bzw. Kalkhydrat: Vgl. F. Stather, Gerbereichemie und

Gerbereitechnologie, Akademie-Verlag, Berlin, 1967, S. 169. Der Zusatz von Kalkhydrat zur Flotte liegt gewöhnlich bei 0,5 - 5 Gew.% bezogen auf das Gewicht der Felle bzw. Häute. Allerdings können der Inkubationsschritt und die Immunisierungsphase auch ineinander übergehen, in dem z.B. die Bestandteile des Enthaarungsmittels EM gleichzeitig mit der Base B, speziell mit dem Kalkhydrat angewendet werden.

d) Der Haarlockerungsschritt bedient sich anorganischen Sulfids als wirksames Agens, also der Sulfid- bzw. Hydrogensulfidionen. Zweckmäßigerweise werden diese in Form von NaHS bzw. Na₂S zugesetzt, wobei im ersten Fall ca. 0,7 bis 1,2 Gew.-% Natriumhydrogensulfid (gewöhnlich 72 %ig), im letzteren Fall 1 - 2 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Felle bzw. Häute eingesetzt werden. Der pH-Wert soll im Bereich 10 - 14, vorzugsweise 12 - 14, sein. Die Einwirkungs-dauer liegt bei 20 - 30 Minuten im Minimum und bis zu 1 bis 3 Stunden. Die Temperatur liegt auch hier vorteilhaft bei 25 bis 28 Grad C. Es kann vermutet werden, daß für die Haarlockerung das unter den angewandten Bedingungen beträchtlich hohe Redoxpotential der sulfidhaltigen Lösung (E₀ = -500 bis -550 mV) verantwortlich ist, welches zur mehr oder weniger vollständigen Reduktion des Präkeratins ausreicht, ohne das immunisierte äußere Haarkeratin zu zerstören.

e) Die Haarabtrennung

Durch die Behandlung kommt es zur Trennung von Haar und Haut. Durch Umpumpen der Enthaarungsflotte über ein extern angebrachtes Sieb kann das Haar vollständig entfernt und anschließend gewaschen und entwässert werden. Es kann aber auch das Haar in der Flotte belassen und anschließend der Äscher bzw. Hautaufschluß durchgeführt werden. Die Haarabtrennung erfolgt dann nachträglich im Sinne einer mechanischen Vorklärung.

f) Der Äscherschritt

Zur Entfernung des Grundhaars sowie zur Vervollständigung des Hautaufschlusses dient der Äscherschritt. Nach den vorausgegangenen Operationen sind die Blößen nicht vollständig, als Anhaltspunkt zu 1/3 bis allenfalls 1/2 der Blößenstärken durchgeäschert. Die vollständige Äscherung der Häute geschieht im allgemeinen unter Aufbesserung von Wasser, Alkali und Äscherhilfsmitteln AH. Im einzelnen bestehen verschiedene Möglichkeiten der Durchführung des Äschers. So können nochmals Äscherhilfsmittel AH und Kalk, vorzugsweise in Mengen von 1 - 4 Gew.-% bezogen auf

die Häute und anorganische Sulfide in Mengen von 0,3 - 0,6 Gew.-% bezogen auf die Häute der Flotte zugesetzt werden. Die Äscherdauer liegt im allgemeinen bei 20 - 24 Stunden (Verfahrensvariante 5A).

Man erhält Blößen von wünschenswerter Glätte, und Grundreinheit und beobachtet wenig Zug. Insgesamt läßt sich auch ein Maßgewinn erzielen.

Bei einer anderen Variante wird, ausgehend von einer (durchschnittlich zu 1/3 durchgeäscherten) Haut, wie folgt verfahren:

Man läßt zunächst die Flotte ab, entnimmt die Häute und wäscht sie vorzugsweise unter Verwendung von unter gerberischen Gesichtspunkten vertretbaren Säuren, wie z.B. organische Säuren wie z.B. Essigsäure oder Phosphonsäuren (vgl. DE-A 35 33 203) oder sauren Polyphosphaten, um die Schlüpfbarkeit der Häute herabzusetzen und die Handhabung zu verbessern. Anschließend wird in an sich bekannter Weise entfleischt und gespalten. (Vgl. F. Stather, Gerbereichemie und Gerbereitechnologie, Akademie-Verlag, Berlin, 1967).

Die Narbenspalte werden, vorzugsweise im Faß, zweckmäßigerweise mit der Immunisierungsflotte (die aus dem Immunisierungsschritt c) stammend aufbewahrt wird) unter Zusatz von Äscherkalk und Sulfid in Analogie zur Verfahrensvariante 5A) siehe oben, im Narbenspaltäschler gewöhnlich 6 - 36 Stunden weiterbehandelt. Die aus dem Narbenspaltäschler stammende Flotte wird zweckmäßig zur Weiterverwendung/Recycling im Tank aufbewahrt.

Die Fleischspalte werden - vorteilhafterweise in der aus dem Narbenspaltäschler stammenden Flotte unter Zubereitung von Äscherkalk und Wasser geäschert; es wird also ein "offenes" Recycling praktiziert. Auch hier empfiehlt sich eine Äscherdauer von 6 - 36 Stunden, vorzugsweise bei 25 -28 Grad C.

Vorteilhafterweise wird dem Fleischspaltäschler ein zur Aufoxidation von Schwefel in der Sulfidstufe geeignetes Oxidationsmittel zugesetzt, vorzugsweise aus der Gruppe bestehend aus Perverbindungen wie Peroxiden, oder Eisen-II-salzen, Mn-II-Salzen, Permanganaten, Chinonen, in der Regel in Mengen von 0,001 bis 1 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Fleischspaltes.

Der Fleischspaltäschler mit Sulfid-Oxidation wird beispielsweise in einem Mixer unter Umpumpen der Flotte durchgeführt. Man mischt als Anhaltspunkt etwa 50 -150 ppm eines Mn-II-Salzes, beispielsweise Mangansulfat zu. Unter der Wirkung der Oxidationsmittel scheidet sich elementarer Schwefel, meist in kolloidaler Form ab. Auf diese Weise läßt sich der Sulfidgehalt der Flotten um 70 bis 95 % verringern.

VORTEILHAFTE WIRKUNGEN

Das erfindungsgemäße Verfahren in der vorgesehenen Abfolge von technologischen Maßnahmen bietet eine Reihe von unerwarteten Vorteilen, die sich insbesondere auch vorteilhaft auf die Ökologie auswirken, z.B.:

- Reduzierung der Abwasserfracht im Äscher bezüglich CSB um ca. 30 - 50 %, Sulfid von 40 - 60 %, Stickstoff um 30 - 40 % sowie der Feststoffe um 60 - 70 %.

- Gute Erhaltung der Haarstruktur und dadurch verbesserte Entwässerbarkeit.

- Die Möglichkeit des Spaltens im nativen Zustand der Haut, da nach der Haarentfernung lediglich 20 - 25 % der Haut durchgeäschert sind. Spalten in diesem Zustand ergibt sehr glatte Leder.

- Ein hohes Maß an Betriebssicherheit, da Gefahr der Immunisierung in den Haarwurzeln bei zu langer Behandlung mit Kalkhydrat ausgeschlossen ist.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die Bestimmung des chemischen Sauerstoff-Bedarfs (CSB) geschieht nach Ullmann, 4. Auflage, loc.cit., Bd. 6, S. 376 (1981).

BEISPIELE

Falls nicht anders vermerkt, bedeuten die Prozentangaben Gewichtsprozente bezogen auf das Gewicht der verwendeten Felle und Häute.

Beispiel 1

Haarerhaltendes Äscherverfahren von Rindshäuten im Gerbfaß zur Herstellung von Schuhoberledern; Verfahren ohne Zwischenspalten der Häute.

Ausgangsmaterial:

Schmutzgeweichte deutsche Rindshäute (25 - 29 kg); Prozentangaben beziehen sich auf Salzgewicht oder Grüngewicht.

Hauptweiche

150 % Wasser, 28 Grad C
0,25 % proteolytisches Enzym auf der Basis Bakterienproteasen, Aktivität 4500 LVE/g
0,2 % Natronlauge, 50 %
0,3 % nichtionisches Tensid (Nonylphenol mit 8 - 9 Mol Ethylenoxid)

1) CSB-Werte erhöhen sich durch erforderlichen (150 % Wasser, 3,5 Kalkhydrat, 8 Stunden).

270 Minuten laufen lassen, Dichte 3 Grad Be, pH 9 - 9,5. Flotte ablassen.

Inkubationsphase

5 50 % Wasser, 27 Grad C

1,2 % Äscherhilfsmittel bestehend aus 10 Gew.-% Triethanolamin, 20 Gew.-% Thioglycerin, 14 Gew.-% Guanidinhydrochlorid, 66 Gew.-% Wasser
10 30 Minuten bewegen, 30 Minuten ruhen, pH 10 - 10,8.

Immunisierungsphase

15 + 1 % Kalkhydrat, 60 Minuten bewegen.

Haarlockerungsphase

+ 0,7 % Natrium-sulfhydrat (72 %).

20 Nach 20 Minuten Beginn der Haarlockerung; Haare werden über externes Sieb kontinuierlich abgetrennt. Häute sind nach ca. 90 - 120 Minuten haarfrei. Die Flotte ist ebenfalls weitgehend frei von Haaren.

Hauptäscher

+ 100 % Wasser, 26 Grad C

0,3 % Natrium-sulfhydrat

30 2,5 % Kalkhydrat

15 Minuten bewegen.

0,2 % Natronlauge 50 %

für 14 Stunden: 1 Minute pro Stunde bewegen; Flotte ablassen.

Abwasserwerte der Äscherrestflotte

Sulfidgehalt: 1150 mg/l

CSB-Gehalt : 20 300 mg O₂/l

zum Vergleich

45 Konventioneller haarzerstörender Äscher mit gleichem Sulfidangebot und gleicher Äscherdauer (ohne Nachäscher):

Sulfidgehalt: 1260 mg/l

CSB-Wert 1) : 31 700 mg O₂/l

Waschen

50 Zweimal wird mit je

200 % Wasser

0,1 % 1,1-Hydroxyethan-diphosphonsäure, 60 %

55 jeweils 15 Minuten lang gewaschen.

Nachäscher um ca. 16000- 18 000 mg O₂/l

Beispiel 2

Haarerhaltendes Äscherverfahren von Rindshäuten im Gerbfaß zur Herstellung von Schuhoberleder; Verfahren mit "Zwischenspalten" der Häute.

"Zwischenspalten" bedeutet, daß die Häute nach der Enthaarung gewaschen und in einem nicht geschwellten, nur teilweise geäscherten Zustand entfleischt und gespalten werden.

Die Narbenspalten werden in der Enthaarungsflotte unter Aufbesserung von Waschwasser (siehe oben) Kalk und Sulfiden zu Ende durchgeäschert. Die Fleischspalte wurde in der Flotte aus Narbenspaltä-scher unter Zubesserung von Kalkhydrat durchgeä-schert. Im Äscher der Fleischspalte wird unter Zu-satz von Mangan-II-sulfat und bei starker Bewe-gung (Sauerstoffeintrag) gleichzeitig eine Oxidation von restlichem Sulfid durchgeführt.

Ausgangsmaterial:

Schmutzgeweichte deutsche, gesalzene oder frische Rindshäute (25 - 29 kg); Prozentangaben beziehen sich auf Salz- bzw. auf Frischgewicht. Die Schmutzgeweichten Häute werden geweicht und enthaart analog Beispiel 1.

Nach Beendigung der Haarabtrennung wird die Flotte abgelassen und in einem Tank A aufbewahrt. Anschließend werden die Häute gewaschen.

Waschen:

200,0 % Wasser
0,1 % Hydroxyethyl-diphosphonsäure (60 %)
20 Minuten bewegen.
Flotte ablassen und in Tank B zur Weiterverwen-dung aufbewahren.

Häute werden aus dem Faß entladen, ent-fleischt und auf 2,5 - 3,5 mm Dicke gespalten. Anfallende Narben- und Fleischspalte sind partiell durchgeäschert und werden wie folgt getrennt wei-terverarbeitet.

Äscher des Narbenspaltes

(Prozentangaben beziehen sich auf das Gewichts des Narbenspaltes).

100,0 % Waschwasserflotte aus Tank B
+ ganze Enthaarungsflotte aus Tank A

+ 3,0 % Kalkhydrat
0,3 % Natriumsulfhydrat (72 %)
5 Minuten bewegen.

5 + 0,2 % Natronlauge, 50 %
für 20 Stunden: pro Stunde 1 Minute bewegen, Flotte ablassen und in Tank C aufbewahren.

Abwasserwerte der Äscherflotte

10 Sulfidgehalt: 1010 mg/l CSB-Wert: 1) 21 350 mg O₂/l

Waschen der Narbenspalte

15 2 x 15 Minuten waschen mit je
200,0 % Wasser
0,1 % 1,1-Hydroxyethandiphosphonsäure, 60 %

Äscher der Fleischspalte

20 (Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht der Fleischspalte).

Der Äscher der Fleischspalte wird unter Zubes-erung von Kalk in der Flotte des Narbenspaltä-schers durchgeführt. Durch Zusatz von Mangan-II-sulfat und reichliches Bewegen im Faß, der Haspel oder dem Mischer, d.h. durch Luftzirkulation be-wirkt man gleichzeitig die Oxidation entstandenen Sulfids.

30 Fleischspalte in einen Mixer geben, welcher mit einer Ausrüstung zum Umpumpen der Flotte aus-gestattet.

35 + Flotte aus Tank C
+ 3,0 % Kalkhydrat
+ 0,2 % Natronlauge
+ 100 ppm Mn(II)-sulfat (1:20 in Wasser verdünnt zugeben) (Dosierung des Mn(II)-sulfats bezieht sich auf Flottenlänge).
14 Stunden bewegen.

40

Abwasserwerte:

45 Sulfid : 75 mg/l
CSB : 17 450 mg O₂/l

Diese Werte sind mit denen eines konventio-nellen haarzerstörenden Verfahrens zu vergleichen (siehe unter Beispiel 1).

50

Waschen der Fleischspalte:

55 2 x 15 Minuten waschen mit je
200,0 % Wasser

1) Bei Verfahrensvariante mit Zwischenspalten Stunden erforderlich.

der Häute ist kein Nachä-scher von ca. 8

0,1 % 1,1-Hydroxyethandiphosphonsäure, (60 %)

Beispiel 3

Haarerhaltendes Äscherverfahren von gesalzene Kalbfellen im Haspel.

Ausgangsmaterial:

Schmutzgeweichte gesalzene Kalbfelle (20 - 24 kg); Prozentangaben beziehen sich auf Salzgewicht.

Hauptweiche:

240,0 % Wasser, 22 Grad C
0,2 % nichtionisches Tensid (Nonylphenol mit 8 - 9 Mol Ethylenoxid)
0,1 % Konservierungsmittel (Chloracetamid)
15 Minuten bewegen, 120 Minuten ruhen lassen.
Gesamtweichzeit: 20 - 22 Stunden, Flotte ablassen.

Enzymweiche:

240,0 % Wasser
0,2 % proteolytisches Enzym auf der Basis einer Bakterienprotease aus Bacillus subtilis, Aktivität 3 200 LVE/g
0,8 % Soda
3 Stunden bewegen; pH 9,3 - 9,7. Flotte ablassen.

Inkubationsphase:

240,0 % Wasser
1,4 % einer Mischung bestehend aus 10 Gew.-% Triethanolamin, 20 Gew.-% Thioglycerin,
14,0 Gew.-% Guanidinhydrochlorid, 66 % Wasser
30 Minuten bewegen, 30 Minuten stehenlassen

Immunisierungsphase:

+ 2 % Kalkhydrat
30 Minuten bewegen, 30 Minuten ruhen, 30 Minuten bewegen.

Haarlockerungsphase

+ 0,8 % Natriumsulfhydrat (72 %)
10 Minuten bewegen
+ 0,8 % Natriumsulfhydrat (72 %)
90 Minuten bewegen bis Häute haarfrei sind, Haare durch Recycling abtrennen.

Äscher:

+ 2,0 % Kalkhydrat

30 Minuten bewegen

0,6 % Natriumsulfid (60 %)

30 Minuten bewegen,
dann für 16 - 20 Stunden:

5 15 Minuten bewegen, 120 Minuten ruhen; pH 12,2 - 12,6. Flotte ablassen.

Waschen:

10

2 x 15 Minuten mit je
250,0 % Wasser
0,1 % 1,1-Hydroxyethandiphosphonsäure, 60 %

15

Beispiel 4

Haarerhaltendes Äscherverfahren von getrockneten Ziegenfellen.

20

Ausgangsmaterial:

Getrocknete Ziegenfelle, Prozentangaben beziehen sich auf Trockengewicht.

25

Weiche:

800,0 % Wasser, 28 Grad C
1,3 % proteolytisches Enzym auf Basis Bakterienproteasen, Aktivität 4 500 LVE/kg
1,0 % nichtionisches Tensid (Nonylphenol mit 8 - 9 Mol Ethylenoxid)
0,2 % Konservierungsmittel auf der Basis Chloracetamid
4,5 % Soda
10 Minuten bewegen
für 22 - 24 Stunden:
2 Minuten bewegen, 30 Minuten stehen lassen, pH 9,3 - 9,8 Flotte ablassen, 30 Minuten trocken walzen.

30

35

40

Inkubations- und Immunisierungsphase:

250,0 % Wasser, 28 Grad C
5,0 % Äscherhilfsmittel bestehend aus 10 Gew.-% Triethanolamin, 20 Gew.-% Thioglycerin, 14 Gew.-% Guanidinhydrochlorid, 66 Gew.-% Wasser
3,5 % Kalkhydrat
60 Minuten bewegen.

45

50

Haarlockerungsphase:

+ 50,0 % Wasser, 28 Grad C
5,0 % Natriumsulfhydrat (72 %)
3,5 % Sodalösung, 33 %, 1 : 5 verdünnt zugeben.
90 - 120 Minuten bewegen bis Häute haarfrei sind, Haare durch Recycling abtrennen.

55

Äscher:

+ 100,0 % Wasser, 28 Grad C
 4,0 % Kalkhydrat
 0,7 % Natriumsulfhydrat, 72 %
 60 Minuten bewegen,
 dann für 18 - 22 Stunden:
 5 Minuten bewegen, 50 Minuten ruhen, pH 12,3 -
 12,6. Flotte ablassen.

Waschen:

2 x 15 Minuten waschen mit je
 400,0 % Wasser, 26 Grad C
 0,1 % 1,1-Hydroxyethandiphosphonsäure, 60 %

Beispiel 5

Wird analog Beispiel 1 ausgeführt, jedoch setzt
 man für die Inkubationsphase 1,8 Gew.-% (bezogen
 auf das Salzgewicht) der folgenden Mischung ein:
 15 Gew.-% Diethanolamin
 10 Gew.-% Thioglycolsäure
 17 Gew.-% Harnstoff
 ad 100 Gew.-% Wasser
 Sulfidgehalt und CSB-Wert der Ascherflotte sind
 nahezu identisch mit Beispiel 1

Beispiel 6

Verfahrensdurchführung analog Beispiel 1, je-
 doch wird für den Inkubationsschritt 1,5 Gew.-%
 eines Äscherhilfsmittels der folgenden Zusammen-
 setzung verwendet:
 22 Gew.-% einer 5 %-igen wäßrigen Lösung des
 Natriumsalzes von Mercaptoethanol
 5 Gew.-% Dimethylamin
 10 Gew.-% Ammoniumcumolsulfonat
 ad 100 Gew.-% Wasser

Beispiel 7

Durchführung analog Beispiel 1, jedoch wird in
 der Inkubationsphase 1,0 Gew.-% (bezogen auf
 das Salzgewicht) ein Äscherhilfsmittel der folgen-
 den Zusammensetzung angewendet:
 25 Gew.-% Harnstoff
 75 Gew.-% Thioharnstoff-S,S-dioxid
 Die Mischungen gemäß den Beispielen 5-7 können
 mit gleich gutem Erfolg in der Verfahrensvariante
 nach Beispiel 2 eingesetzt werden.

Beispiel 8

Durchführung analog Beispiel 1, jedoch werden

zur Weiche 0,25 Gew.-% (bezogen auf das Salzge-
 wicht) nichtionische Tenside der folgenden Zusam-
 mensetzung eingesetzt:

40 Gew.-% C₁₁-C₁₅-Oxoalkohol mit 6 Mol Ethylen-
 oxid
 20 Gew.-% C₁₁-C₁₅-Oxoalkohol mit 9 Mol Ethylen-
 oxid
 20 Gew.-% C₁₁-C₁₅-Oxoalkohol mit 12 Mol Eth-
 ylenoxid.

10

Beispiel 9

Durchführung analog Beispiel 1, jedoch wurde
 in der Weiche 0,2 Gew.-% (bezogen auf das Salz-
 gewicht eines Tensids folgender Zusammenset-
 zung eingesetzt:
 20 Gew.-% Natrium-Dodecylbenzolsulfonat
 40 Gew.-% Natriumsalz des C₉-C₁₈ Fettalkohole-
 thersulfats
 ad 100 Gew.-% Wasser

20

Beispiel 10

Verfahrensverlauf entsprechend Beispiel 1, je-
 doch zur Weiche 0,2 Gew.-% eines Enzymprodukts
 auf der Basis Bakterienprotease, Pilzprotease und
 Pankreasprotease der folgenden Zusammenset-
 zung angewendet:
 2 500 LVE/g Bakterienprotease, gewonnen aus ei-
 nem Bacillus licheniformis-Stamm
 1 000 LVE Pilzprotease gewonnen aus Aspergillus
 parasiticus
 1 000 LVE Pankreasprotease

35

Ansprüche

1. Verfahren zum Äschern von Häuten und
 Fellen unter Haarerhaltung und Abtrennung der
 Haare, das ein Weich- und anschließendes Äscher-
 verfahren unter Immunisierung der Haare durch
 kontrollierte Vorbehandlung mit Alkali einschließt,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß man die Felle und Häute
 a) in einer Weiche bestehend aus einer wäßrigen
 Flotte vom pH-Wert 7 - 10,5, mit einem Gehalt an
 mindestens einem Tensid T während 4 - 48 Stun-
 den behandelt, anschließend
 b) in einem Inkubationsschritt
 die geweichten Felle und Häute mit einer wäßrigen
 Flotte enthaltend im wesentlichen von anorgani-
 schem Sulfid freies Enthaarungsmittel EM auf Ba-
 sis reduzierend wirkender organischer Schwefelver-
 bindungen RED-S und von Hydrotropika HY und
 während 30 bis 180, vorzugsweise 45 bis 90 Minu-
 ten bei einem pH-Wert von 9 - 11 behandelt und

10

anschließend

c) in einer Immunisierungsphase

auf die Felle und Häute, die durch Zusatz von Basen B auf einen pH-Wert im Bereich von 10 - 14 gebrachte Flotte während 1 bis 12 Stunden, unter

Bewegen zur Einwirkung gebracht und anschließend

d) in einem Haarlockerungsschritt auf die Felle und Häute die Flotte, der anorganisches Sulfid AS in Mengen entsprechend 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Salz- bzw. Frischgewicht der Felle und Häute zugesetzt worden war, im pH-Bereich 10-14 während 30 - 180 Minuten zur Einwirkung gebracht wird und

e) Haare und Haut voneinander getrennt werden und

f) in einem Äscherschritt

die so erhaltenen Blößen unter Zusatz von Wasser, Alkali und Äscherhilfsmitteln AH durchgeäschert werden, mit der Maßgabe, daß die Flotte jeweils 50 -500 Gew.-% des eingesetzten Haut- oder Fellmaterials ausmacht.

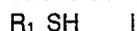
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Tensid T in Mengen von 0,1 bis 1,0, vorzugsweise 0,1 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf das Salz- oder Frischgewicht der Häute und Felle, angewendet wird.

3. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Tensid T ein neutrales und/oder ein anionisches Tensid darstellt.

4. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Weiche mindestens ein proteolytisches Enzym in Mengen, die 2 000 bis 20 000 Löhlein-Volhard-Einheiten pro kg Salz- oder Frischgewicht der Häute und Felle entsprechen, enthält.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß eine Mischung aus Bakterienprotease *, Pilzprotease ** und Pankreasprotease angewendet wird, wobei der Anteil der Bakterienprotease bei 20 - 70 % der Gesamtaktivität liegt.

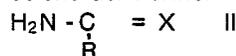
6. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als reduzierend wirkende, organische Schwefelverbindungen RED-S solche der Formel I



worin R₁ für einen gegebenenfalls verzweigten, gegebenenfalls cyclischen Alkylrest mit 2 bis 24 Kohlenstoffatomen, insbesondere 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, speziell 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei der Alkylrest hydroxy-oder thiol-substituiert sein kann oder für einen Rest -(CH₂)_p -NR₂ R₃, worin R₂ und R₃ unabhängig voneinander für Was-

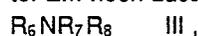
serstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, oder unter Einbeziehung eines weiteren Stickstoff-, eines Sauerstoff- oder eines Schwefelatoms einen (vorzugsweise gesättigten) Heterocyclus bilden und p für eine ganze Zahl von 2 bis 6 steht oder für einen Rest -R₄-COOR₅, worin R₄ für einen, gegebenenfalls verzweigten, gegebenenfalls mit einer weiteren COOR₅-Gruppe substituierten Alkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wobei -SH an einem primären, sekundären oder tertiären Kohlenstoffatom gebunden sein kann und worin R₅ für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, oder die Formamidinsulfinsäure verwendet werden.

7. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Hydrotropika HY solche der Formel II



worin R für Wasserstoff, -NH₂, -CH₃ oder -NH-CN und X für Sauerstoff, Schwefel oder NH steht oder X zusammen mit R ein heterocyclisches System bildet mit der Maßgabe, daß das heterocyclische System nur Stickstoff-Heteroatome aufweist und/oder die davon abgeleiteten Säureadditionssalze verwendet werden.

8. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Enthaarungsmittel EM noch zusätzlich Amine A der Formel III



worin R₆ für einen gegebenenfalls mit einer OH-Gruppe substituierten, gegebenenfalls cyclischen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und R₇ und R₈ für Wasserstoff stehen oder die gleichen Bedeutungen wie R₁ besitzen oder worin R₂ und R₃ zusammen mit dem Stickstoff und gegebenenfalls einem weiteren Stickstoff- oder Sauerstoffatom einen 5- oder sechsgliedrigen Heterocyclus bilden mit der Maßgabe, daß beim Vorliegen eines Heterocyclus R₆ auch für Wasserstoff stehen kann, enthält.

9. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß im Inkubationsschritt mit einer neuen Flotte gearbeitet wird.

10. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Base B in der Immunisierungsphase Kalkhydrat verwendet wird.

11. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Äscher unter Beibehaltung der Flotte unter Zusatz von Wasser, Alkali, anorganischen Sulfiden und Äscherhilfsmitteln während 12 bis 36 Stunden durchgeführt wird.

* wie z.B. aus *Bac subtilis*

** wie z.B. aus *aspergillus parasiticus*

12. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß nach erfolgter Enthaarung und Entfernung der Haare die Flotte von den Blößen abgetrennt und zur Weiterverwendung gelagert wird. 5
13. Verfahren gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die von der Flotte befreiten Blößen mit frischem Wasser unter Zusatz eines alkalineutralisierenden Mittels 10 bis 30 Minuten behandelt werden. 10
14. Verfahren gemäß den Ansprüchen 12 und 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Waschflotte zur Weiterverwendung aufgefangen und aufbewahrt wird.
15. Verfahren gemäß den Ansprüchen 12 und 13, dadurch gekennzeichnet, daß die so erhaltenen, nur partiell durchgeäscherten Blößen entfleischt und gespalten werden. 15
16. Verfahren gemäß Anspruch 12 und 15, dadurch gekennzeichnet, daß der erhaltene Narbenspalt in der wiederzuverwendenden Flotte gemäß Anspruch 12 unter Zusatz von frischem Wasser oder der Waschflotte gemäß Anspruch 14, Alkali, anorganischen Sulfiden und Ascherhilfsmitteln 6 bis 36 Stunden geäschert wird. 20
17. Verfahren gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die beim Narbenspalt-Äscher gebildete Flotte zur Weiterverwendung aufbewahrt wird. 25
18. Verfahren gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die beim Spalten erhaltenen Fleischspalte in der gemäß Anspruch 17 anfallenden Flotte unter Zusatz von Alkali, gegebenenfalls Wasser und an sich bekannten Oxidationsmitteln 6 bis 36 Stunden lang geäschert werden. 30
19. Verfahren gemäß Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidationsmittel ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Perverbindungen, insbesondere Peroxiden, Eisen-III-salzen, Mn-II-salzen, Permanganaten, Chinonen, in Mengen von 0,001 bis 1 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Fleischspaltes. 35
20. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren bei Temperaturen im Bereich 20 - 30 Grad C durchgeführt wird. 40
- 45
- 50
- 55