(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 326 059 B1**

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **28.09.94**

(51) Int. Cl.[5]: **C14C 1/06**

(21) Anmeldenummer: **89101120.7**

(22) Anmeldetag: **23.01.89**

(54) **Haarerhaltendes Äscherverfahren.**

(30) Priorität: **29.01.88 DE 3802640**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.08.89 Patentblatt 89/31

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
28.09.94 Patentblatt 94/39

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

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A- 2 053 016
DE-A- 3 617 448
GB-A- 922 271

LEDER, Band 35, Nr. 4, April 1984, Seiten 55-59, Darmstadt, DE; R.W. CRANSTONet al.: "Further report on the new CSIRO unhairing process"

(73) Patentinhaber: **Röhm GmbH**
Kirschenallee
D-64293 Darmstadt (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)

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).

EP 0 326 059 B1

Beschreibung

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 Kalkhydrat 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 Hydrotropica 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



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 konnen, 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 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, 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 gesalzenen 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 δ**), 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-

* bacillus subtilis

** aspergillus parasiticus

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 uMol 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.-% der Tenside T bezogen auf das Salzgewicht 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) Fettalkoholpolyglykolether (FORYL D®)
- γ) Alkylphenolpolyglykolether (EUMULGIN®) 286, (FLUIDOL W100®, IGEPAL C®
- δ) Fettsäureethanolamidpolyglykolether (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®)
- γ) Fettsäurekondensationsprodukte (IGEPON A®, IGEPON I®)
- δ) Petrolsulfonate (enthalten in: GRASSAN B®)
- ε) Sulfitierungsprodukte von ungesättigten fetten Ölen und Fettsäuren (CUTISAN BS®)
- ζ) kurzkettige Alkylbenzolsulfonate, z.B. des Cumols, Toluols oder Xylenols,

wobei der Rest R′ (falls nicht anders ausgewiesen) einen langkettigen Alkylrest, vorzugsweise mit 8 - 28 Kohlenstoffatomen bedeutet.

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, Gerbmaschine oder Haspel, durchgeführt werden.

b) Der Inkubationsschritt

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 50 - 80 Gew.-% bezogen auf die gesalzenen bzw. frischen Häute oder Felle aus.

Die Flotte enthält ein Enthaarungsmittel EM mit den folgenden Komponenten:
- mindestens eine, im vorliegenden System reduzierend wirkende, organische Schwefelverbindung RED-S in Mengen von 0,05 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Salzgewicht bzw. das Frischgewicht der Häute und Felle,
- mindestens ein Hydrotropikum HY in Mengen von 0,05 bis 2 Gew.-% auf das Salzgewicht 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 Salzgewicht bzw. das Frischgewicht der Häute und Felle,

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.

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.

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

R_1 SH I

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-amylamino)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



II

worin R für Wasserstoff, $-NH_2$, $-CH_3$ oder -NH-CN und X fur 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

$R_6 NR_7 R_8$ 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 Aminkomponente 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 Hydratform (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 Kalkyhydrat angewendet werden.

d) Der Haarlockerungsschritt

bedient sich anorganischen Sulfids als wirksames Agens, also der Sulfid- bzw. Hydrogensulfidanionen. Zweckmäßigerweise werden diese in Form von NaHS bzw. Na_2S 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 Einwirkungsdauer 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 (E_o = -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 Schlüpfrigkeit 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 Narbenspaltäscher gewöhnlich 6 - 36 Stunden weiterbehandelt. Die aus dem Narbenspaltäscher stammende Flotte wird zweckmäßig zur Weiterverwendung/Recycling im Tank aufbewahrt.

Die Fleischspalte werden - vorteilhafterweise in der aus dem Narbenspaltäscher stammenden Flotte unter Zubesserung 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 Fleischspaltäscher 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 Fleischspaltäscher 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 Entwasserbarkeit.
- 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)
270 Minuten laufen lassen, Dichte 3 Grad Be, pH 9 - 9,5. Flotte ablassen.

Inkubationsphase

50 % Wasser, 27 Grad C
1,2 % Ascherhilfsmittel bestehend aus
10 Gew.-% Triethanolamin, 20 Gew.-% Thioglycerin, 14 Gew.% Guanidinhydrochlorid, 66 Gew.-% Wasser
30 Minuten bewegen, 30 Minuten ruhen, pH 10 - 10,8.

Immunisierungsphase

+ 1 % Kalkhydrat, 60 Minuten bewegen.

Haarlockerungsphase

+ 0,7 % Natrium-sulfhydrat (72 %).
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
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 0_2/l

zum Vergleich

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

Sulfidgehalt	1260 mg/l
CSB-Wert[1)]	31 700 mg O_2/l

[1)] CSB-Werte erhöhen sich durch erforderlichen Nachäscher um ca. 16 000 - 18 000 mg 0_2/l (150 % Wasser, 3,5 Kalkhydrat, 8 Stunden).

Waschen

Zweimal wird mit je
200 % Wasser
0,1 % 1,1-Hydroxyethan-diphosphonsäure, 60 %
jeweils 15 Minuten lang gewaschen.

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 Narbenspaltäscher unter Zubesserung von Kalkhydrat durchgeäschert. Im Äscher der Fleischspalte wird unter Zusatz von Mangan-II-sulfat und bei starker Bewegung (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 Weiterverwendung aufbewahren.

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

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

Abwasserwerte der Äscherflotte

Sulfidgehalt	1010 mg/l
CSB-Wert [1)]	21 350 mg O^2/l

[1)] Bei Verfahrensvariante mit Zwischenspalten der Häute ist kein Nachäscher von ca. 8 Stunden erforderlich.

Waschen der Narbenspalte

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

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

Der Äscher der Fleischspalte wird unter Zubesserung von Kalk in der Flotte des Narbenspaltäschers durchgeführt. Durch Zusatz von Mangan-II-sulfat und reichliches Bewegen im Faß, der Haspel oder dem Mischer, d.h. durch Luftzirkulation bewirkt man gleichzeitig die Oxidation entstandenen Sulfids.
Fleischspalte in einen Mixer geben, welcher mit einer Ausrüstung zum Umpumpen der Flotte ausgestattet.
+ Flotte aus Tank C
+ 3,0 % Kalkydrat
+ 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.

Abwasserwerte:

Sufid	75 mg/l
CSB	17 450 mg O_2/l

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

Waschen der Fleischspalte:

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

Beispiel 3

Haarerhaltendes Äscherverfahren von gesalzenen 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:
15 Minuten bewegen, 120 Minuten ruhen; pH 12,2 - 12,6. Flotte ablassen.

Waschen:

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

Beispiel 4

Haarerhaltendes Äscherverfahren von getrockneten Ziegenfellen.

Ausgangsmaterial:

Getrocknete Ziegenfelle, Prozentangaben beziehen sich auf Trockengewicht.

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 walken.

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.

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.

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, jedoch wird für den Inkubationsschritt 1,5 Gew.-% eines Äscherhilfsmittels der folgenden Zusammensetzung 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 folgenden 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 Salzgewicht) nichtionische Tenside der folgenden Zusammensetzung eingesetzt:

40 Gew.-% C_{11}-C_{15}-Oxoalkohol mit 6 Mol Ethylenoxid
20 Gew.-% C_{11}-C_{15}-Oxoalkohol mit 9 Mol Ethylenoxid
20 Gew.-% C_{11}-C_{15}-Oxoalkohol mit 12 Mol Ethylenoxid.

Beispiel 9

Durchführung analog Beispiel 1, jedoch wurde in der Weiche 0,2 Gew.-% (bezogen auf das Salzgewicht eines Tensids folgender Zusammensetzung eingesetzt:
20 Gew.-% Natrium-Dodecylbenzolsulfonat
40 Gew.-% Natriumsalz des C_9-C_{18} Fettalkoholethersulfats
ad 100 Gew.-% Wasser

Beispiel 10

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

Patentansprüche

1. Verfahren zum Äschern von Häuten und Fellen unter Haarerhaltung und Abtrennung der Haare, das ein Weich- und anschließendes Äscherverfahren 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 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 und von Hydrotropika HY 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 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

R_1 SH I

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 Formamidinsulfinsäure verwendet werden.

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



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 verwendet werden.

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

$R_6 NR_7 R_8$ 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 Sauerstoffatom einen 5- oder sechsgliedrigen Heterocyclus bilden mit der Maßgabe, daß beim Vorliegen eines Heterocyclus R_6 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.

* wie z.B aus Bac subtilis

** wie z.B. aus aspergillus parasiticus

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.

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.

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.

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.

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.

17. Verfahren gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die beim Narbenspalt-Äscher gebildete Flotte zur Weiterverwendung aufbewahrt wird.

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.

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.

20. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren bei Temperaturen im Bereich 20 - 30 Grad C durchgeführt wird.

Claims

1. A process for liming skins and hides, while maintaining and separating the hair, which comprises a soaking and subsequent liming process, the hair being immunised by a controlled pre-treatment with alkali, characterised in that the skins and hides are

a) treated for 4 to 48 hours in a soak which consists of an aqueous float having a pH value of 7 to 10.5 containing at least one Tenside T, then,

b) in an incubation step,
the soaked skins and hides are treated at a pH value of 9 to 11 for 30 to 180, preferably 45 to 90 minutes, with an aqueous float which largely contains inorganic sulphide-free depilatory EM based on reductively active organic sulphur compounds RED-S, and hydrotropics HY, and then,

c) in an immunisation phase,
the float, having a pH value within the range of from 10 to 14 as a result of the addition of bases B, is allowed to act for 1 to 12 hours on the skins and hides, while being stirred, and then,

d) in a hair-loosening step,
the float, to which inorganic sulphide AS has been added in amounts of 0.5 to 3 weight %, based on the salted or fresh weight of the skins and hides, is allowed, within the pH range of from 10 to 14, to act on the skins and hides for 30 to 180 minutes and

e) hair and skin are separated from one another and,

f) in a liming step,
the skins thus obtained are limed-through while adding water, alkali and liming auxiliaries AH, with

the proviso that each float represents 50 to 500 weight % of the skin or hide material used.

2. A process according to claim 1, characterised in that the Tenside T is used in amounts of 0.1 to 1.0, preferably 0.1 to 0.3 weight %, based on the salted or fresh weight of the skins and hides.

3. A process according to claims 1 and 2, characterised in that the Tenside T is a neutral and/or an anionic Tenside.

4. A process according to claims 1 to 3, characterised in that the soak contains at least one proteolytic enzyme in amounts corresponding to 2,000 to 20,0000 Löhlein-Volbard-Units per kg of salted or fresh weight of the skins and hides.

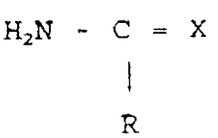
5. A process according to claim 4, characterised in that a mixture of bacterial protease such as Bac. subtilis, fungus protease such as aspergillus parasiticus and pancreas protease is used, the amount of the bacterial protease being 20 to 70% of the total activity.

6. A process according to claims 1 to 5, characterised in that the reductive, organic sulphur compounds RED-S used are those of Formula I

R_1 SH I

wherein R_1 represents an optionally branched, optionally cyclic alkyl group having 2 to 24 carbon atoms, in particular 2 to 18 carbon atoms, especially 2 to 12 carbon atoms, in which the alkyl group may be hydroxy or thiol-substituted, or a group $-(CH_2)_p-NR_2R_3$,
wherein R_2 and R_3 independently represent hydrogen or an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms, or by inclusion of a further nitrogen, oxygen or sulphur atom, form a (preferably saturated) heterocyclic group and p represents an integer of 2 to 6 or a group $-R_4-COOR_5$, wherein R_4 denotes an optionally branched alkyl group with 2 to 6 carbon atoms, which may optionally be substituted by a further $-COOR_5$ group, wherein
-SH may be bonded to a primary, secondary or tertiary carbon atom, and wherein R_5 represents hydrogen or an alkyl group with 1 to 6 carbon atoms,
or formamidine sulphinic acid.

7. A process according to claims 1 to 6, characterised in that the hydrotropics HY used are those of Formula II



II

wherein R represents hydrogen, $-NH_2$, $-CH_3$ or -NH-CN and X represents oxygen, sulphur or NH, or X, together with R, forms a heterocyclic system with the proviso that the heterocyclic system only has nitrogen heteroatoms and/or the acid addition salts derived therefrom are used.

8. A process according to claims 1 to 7, characterised in that the depilatory EM additionally contains amines A of Formula III

$R_6NR_7R_8$ III

wherein R_6 represents an optionally cyclic alkyl group with 1 to 8 carbon atoms, which is optionally substituted by an OH group, and R_7 and R_8 represent hydrogen or have the same meanings as R_1 or wherein R_2 and R_3, together with the nitrogen and optionally a further nitrogen or oxygen atom, form a 5- or 6-membered heterocyclic group with the proviso that R_6 may also represent hydrogen if a heterocyclic group is present.

9. A process according to claims 1 to 8, characterised in that a new float is used for the incubation step.

10. A process according to claims 1 to 9, characterised in that calcium hydrate is used as a base B in the immunisation phase.

11. A process according to claim 1, characterised in that the liming is carried out for 12 to 36 hours, while maintaining the float, under the addition of water, alkali, inorganic sulphides and liming auxiliaries.

12. A process according to claims 1 to 10, characterised in that after depilation and removal of the hair the float is stored separately from the skins for re-use.

13. A process according to claim 12, characterised in that the skins separated from the float are treated for 10 to 30 minutes with fresh water while an agent is added which has been neutralised with alkali.

14. A process according to claims 12 and 13, characterised in that the washing float is collected for re-use and stored.

15. A process according to claims 12 and 13, characterised in that the resultant skins, only partially limed-through, are fleshed and split.

16. A process according to claims 12 and 15, characterised in that the resultant split leather is limed for 6 to 36 hours in the float, according to claim 12, to be re-used, while adding fresh water or the washing float according to claim 14, alkali, inorganic sulphides and liming auxiliaries.

17. A process according to claim 16, characterised in that the float formed in the liming of the split leather is stored for re-use.

18. A process according to claim 15, characterised in that the flesh split obtained during splitting in the float produced according to claim 17 is limed for 6 to 36 hours, while adding alkali, optionally water and oxidation agents known per se.

19. A process according to claim 18, characterised in that the oxidation agents are chosen from the group consisting of per compounds, more particularly peroxides, iron-III-salts, Mn-II-salts, permanganates, quinones, in amounts of 0.001 to 1 weight %, based on the weight of the split flesh.

20. A process according to claims 1 to 19, characterised in that the process is carried out at temperatures within the range of 20 to 30 °C.

Revendications

1. Procédé de pelanage de dépouilles et de peaux brutes en conservant les poils et en les détachant, comprenant une opération de trempe suivie d'une opération de pelanage avec immunisation des poils par prétraitement contrôlé par une substance alcaline,

caractérisé en ce que

a) on traite les dépouilles et peaux brutes, pendant 4 à 48 h, dans un bain de trempe constitué par un liquide aqueux ayant un pH de 7 à 10,5 et contenant au moins un tenside T, puis

b) dans une étape d'incubation, on traite les dépouilles et peaux brutes trempées par un liquide aqueux contenant des agents d'épilage EM pratiquement dépourvus de sulfure inorganique et à base de composés organiques du soufre à action réductrice RED-S et d'imprégnants HY, pendant 30 à 180 mn, de préférence pendant 45 à 90 mn, a un pH de 9 à 11, puis

c) dans une phase d'immunisation, on fait agir sur les dépouilles et peaux brutes, pendant 1 à 12 h sous agitation, le liquide qui a été porté à un pH dans la gamme de 10 à 14 par addition de bases B, puis

d) dans une étape de relâchement du poil, on fait agir sur les dépouilles et peaux brutes, pendant 30 à 180 mn dans la gamme de pH de 10 à 14, le liquide auquel a été ajouté du sulfure inorganique AS dans des proportions correspondant à 0,5-3% en poids par rapport au poids salé ou frais des dépouilles et peaux brutes, et

e) le poil et la peau sont séparés l'un de l'autre et

f) dans une étape de pelanage, les peaux nues ainsi obtenues sont pelanées à fond, avec addition d'eau, de substances alcalines et de produits auxiliaires de pelanage AH,

étant spécifié que le liquide constitue chaque fois 50 à 500% en poids de la matière des dépouilles ou peaux brutes soumise au traitement.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le tenside T est utilisé dans des proportions de 0,1 à 1,0, de préférence de 0,1 à 0,3% en poids, par rapport au poids salé ou frais des dépouilles et peaux brutes.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le tenside T est un tenside neutre et/ou anionique.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le bain de trempe contient au moins une enzyme protéolytique dans des proportions qui correspondent à 2000-20 000 unités Löhlein-Volhard par kg de poids salé ou frais des dépouilles et peaux brutes.

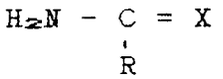
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'on utilise un mélange de protéases bactériennes (par exemple de Bacillus subtilis), de protéases de champignons (par exemple d'Aspergillus parasiticus) et de protéases pancréatiques, la part des protéases bactériennes se situant entre 20 et 70% de l'activité totale.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on utilise, comme composés organiques du soufre à action réductrice RED-S, des composés de formule I

R_1 SH I

dans laquelle
R_1 est mis pour un reste alkyle éventuellement ramifié, éventuellement cyclique, à 2-24 atomes de carbone, en particulier à 2-18 atomes de carbone et notamment à 2-12 atomes de carbone, le reste alkyle pouvant être substitué par un groupement hydroxy ou thiol, ou pour un reste $-(CH_2)_p-NR_2$ R_3,
où R_2 et R_3 sont mis chacun, indépendamment l'un de l'autre, pour un atome d'hydrogène ou un reste alkyle à 1-6 atomes de carbone ou forment ensemble, avec inclusion d'un autre atome d'azote, d'un atome d'oxygène ou d'un atome de soufre, un hérétocycle (de préférence saturé), et p est mis pour un nombre entier de 2 à 6,
ou pour un reste $-R_4-COOR_5$,
où R_4 est mis pour un reste alkyle à 2-6 atomes de carbone, éventuellement ramifié et éventuellement substitué par un autre groupement $COOR_5$,
-SH pouvant être relié à un atome de carbone primaire, secondaire ou tertiaire, et où
R_5 est mis pour un atome d'hydrogène ou un reste alkyle à 1-6 atomes de carbone,
ou l'acide formamidinesulfinique.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on utilise, comme imprégnant HY, un composé de formule II



II

dans laquelle R est mis pour un atome d'hydrogène, $-NH_2$, $-CH_3$ ou -NH-CN et X est mis pour un atome d'oxygène, de soufre ou NH, ou bien X forme avec R un système hétérocyclique, étant spécifié que le système hétérocyclique ne comporte que des hétéroatomes d'azote, et/ou les sels d'addition d'acide dérivés de ces composés.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'agent d'épilage EM contient en plus des amines de formule III

$R_6 NR_7 R_8$ III

dans laquelle R_6 est mis poour un reste alkyle à 1-8 atomes de carbone, éventuellement substitué par

un groupement OH et éventuellement cyclique, et R_7 et R_8 sont mis chacun pour un atome d'hydrogène ou ont la même signification que R_1, ou dans laquelle R_7 et R_8 forment ensemble, avec l'atome d'azote et éventuellement avec un autre atome d'azote ou un atome d'oxygène, un hétérocycle à 5 ou 6 termes, étant spécifié qu'en présence d'un hétérocycle, R_6 peut être également mis pour un atome d'hydrogène.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que, dans l'étape d'incubation, on procède avec un nouveau liquide.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'on utilise, comme base B dans la phase d'immunisation, de la chaux hydratée.

11. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le pelanage est effectué pendant 12 à 36 h en conservant le liquide et en y ajoutant de l'eau, une substance alcaline, des sulfures inorganiques et des produits auxiliaires de pelanage.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'après l'achèvement de l'épilage et l'élimination du poil, le liquide est séparé des peaux nues et stocké pour être réutilisé.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que les peaux nues, débarrassées du liquide, sont traitées pendant 10 à 30 mn par de l'eau fraîche avec addition d'un agent neutralisant les substances alcalines.

14. Procédé selon les revendications 12 et 13, caractérisé en ce que le liquide de lavage est recueilli et conservé pour être réutilisé.

15. Procédé selon les revendications 12 et 13, caractérisé en ce que les peaux ainsi obtenues, qui ne sont que partiellement pelanées, sont écharnées et refendues.

16. Procédé selon la revendication 12 ou 15, caractérisé en ce que la fleur obtenue par refendage est pelanée pendant 6 à 36 h dans le liquide à réutiliser selon la revendication 12, avec addition d'eau fraîche ou du liquide de lavage selon la revendication 14, de substance alcaline, de sulfures inorganiques et de produits auxiliaires de pelanage.

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que le liquide formé au pelanage de la fleur de refendage est conservé pour être réutilisé.

18. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que la croûte obtenue au refendage est pelanée pendant 6 à 36 h dans le liquide obtenu selon la revendication 17, avec addition de substances alcalines, éventuellement d'eau et d'oxydants en soi connus.

19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que les oxydants sont choisis dans le groupe constitué par les composés per, en particulier des peroxydes, les sels de fer (III), les sels de manganèse (II), les permanganates, les quinones, dans des proportions de 0,001 à 1% en poids, par rapport au poids de la croûte de refendage.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisé en ce que le procédé est exécuté à des températures dans la gamme de 20 à 30 °C.