



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8600918**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor het conserveren van ruwe huiden, vellen en pelzen.**
- ⑤1 Int.Cl⁴.: C14C 1/00, A01N 1/00.
- ⑦1 Aanvragers: Bor- es Cipoipari Kutato-Fejlesztó Vallalat en Budapesti Boripari Vallalat beide te Boedapest, Hongarije.
- ⑦4 Gem.: Drs. A. Kupecz c.s.
Octrooibureau Los en Stigter B.V.
Postbus 20052
1000 HB Amsterdam.

- ②1 Aanvraag Nr. 8600918.
- ②2 Ingediend 10 april 1986.
- ③2 Voorrang vanaf 10 april 1985.
- ③3 Land van voorrang: Hongarije (HU).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 131385 .
- ⑥2 - -

- ④3 Ter inzage gelegd 3 november 1986.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Werkwijze voor het conserveren van ruwe huiden, vellen en pelzen.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het conserveren van ruwe huiden, vellen en pelzen teneinde deze voor bederf te behoeden. De onderhavige methode kan als zodanig worden toegepast na het villen voor
5 een korte of langdurige conservering, of kan worden gecombineerd met de bekende conserveringsmethoden.

Bekend is, dat pasgevilde dierenhuiden en vellen in het algemeen door de looierijen niet onmiddellijk worden verwerkt. Bij omgevingstemperaturen beginnen de ruwe huiden
10 en vellen (die gunstige substraten zijn voor micro-organismen) te verrotten en worden spoedig onbruikbaar voor verwerking tot leer. Pasgevilde huiden en vellen dienen derhalve op de een of andere manier te worden behandeld teneinde bederf te voorkomen.

15 De conservering kan in beginsel op twee manieren plaatsvinden:

- door vernietiging van de micro-organismen of door tenminste aanzienlijk reduceren van hun populatie,
- door de omstandigheden ongunstig te maken voor het metabo-
20 lisme van de micro-organismen.

Een goede conserveringsmethode dien aan de volgende voorwaarden te voldoen:

- moet goedkoop zijn,
- moet eenvoudig zijn,
- 25 - moet reversibel zijn en
- moet vrij zijn van ongewenste neveneffecten.

De klassieke methoden voor het conserveren van ruwe huiden en vellen, namelijk zouten en drogen, zijn beide gebaseerd op dehydratatie. Het ruwe materiaal wordt beschermd
30 door reductie van zijn vochtgehalte, aangezien de micro-organismen voor hun activiteit een bepaalde hoeveelheid vocht nodig hebben.

Voor bevredigende harding dient het vochtgehalte tussen 40 en 48% te liggen, betrokken op het gewicht van de
35 huid, terwijl de rest van het water in opgeloste toestand

natriumchloride dient te bevatten in een hoeveelheid van ten-
minste 90% van de verzadiging. Huiden met 45% vocht-en 13%
zoutgehalte kunnen gedurende ca. een maand worden opgeslagen,
terwijl bij een 15% zoutgehalte de beschermingsduur verlengd
5 wordt tot ca. 6 maanden (B.M.Haines, JALCA, 79, 319 (1984)).
Teneinde de bovengenoemde zoutgehaltes voor deze behandelin-
gen te verkrijgen dient men twee of drie keer meer zout te
gebruiken. Het is opvallen, dat er niet veel verschil is tus-
sen de hoeveelheden zout voor korte (1 maand) dan wel voor
10 lange (meer dan 6 maanden) bescherming.

Tijdens de laatste 15 jaren was er een constant
groeiende behoefte voor nieuwe conserveringsmethoden, hetgeen
duidelijk valt af te leiden uit de literatuur. Het elimineren
of het beperken van de zoutbehandeling is om diverse redenen
15 belangrijk:

- het conserveren vereist een grote hoeveelheid zout (30-60%,
betrokken op het gewicht van de onbehandelde ruwe huiden en
vellen). Dit betekent, dat de opslagloodsen en looierij-
effluentsernstig zijn verontreinigd door het opgeloste zout,
20 dat vooralsnog niet op economische wijze kan worden terug-
gewonnen,
- het gebruikte zout wordt in diverse landen als "schadelijk
afval" aangemerkt,
- bij zoutgehaltes zelfs boven 50% verzadiging kunnen diverse
25 zouttolerante (halofiele) bacteriën overleven en schade aan
het ruwe materiaal aanbrengen,
- grote hoeveelheden ruwe huiden en vellen worden gewoonlijk
binnen enkele weken na het villen verwerkt, waarbij echter
de hoeveelheid zout, nodig voor de korte termijn-conser-
30 vering niet veel minder is dan die vereist voor de lange
termijn-bescherming.

De conservering via droging wordt in het algemeen
toegepast in de tropische landen en vaak zonder enige vooraf-
gaande behandeling. Tijdens de eerste dagen, terwijl de huiden
35 en vellen nog een hoog vochtgehalte hebben, zijn zij onder-
hevig aan aanzienlijk microbieel bederf tenzij zij voorbehan-
deld worden met een geschikt conserveringsmiddel.

In plaats van het verminderen van het vochtgehalte
heeft men zich thans toegelegd op de toepassing van diverse

chemicaliën, die toxisch zijn ten opzichte van de micro-organismen. Elliot, R.G.H. publiceerde diverse procedures voor het verminderen van de bacteriënpopulatie op ruwe huiden en vellen op de bovenbeschreven wijze (voordracht gepresenteerd tijdens het VIIde Congres van de Leerindustrie, Boedapest, 1982):

in Engeland werd het bederf van ruwe huiden en vellen vertraagd via het versproeien van een waterige oplossing van biguanidinehydrochloride over de vleeskant. Ongewassen ruwe huiden worden op die manier beschermd gedurende ca. 2 dagen, hetgeen kan worden verhoogd tot 7 dagen via een voorafgaande wasmethode;

in Nieuw-Zeeland wordt boorzuur gebruikt voor het conserveren gedurende korte periode, waarbij een verzadigde oplossing resulteert in een opslagduur van 5 dagen, terwijl door toevoeging van naftaleen de opslagduur kan worden verlengd met enkele dagen meer;

natriumsulfiet, natriumbisulfiet of hun mengsel met azijnzuur werden eveneens gebruikt voor conservering op grote schaal. Een behandeling met 1-5 gew.% natriumsulfiet resulteert in een opslagduur van ca. 7 dagen.

Een aantal neutrale of synthetische organische en anorganische chemicaliën werden beproefd op hun conserveringsvermogen. In de laatste vijf jaren zijn er diverse octrooien op dit gebied verleend:

het Duitse octrooischrift No. 3.016.875 beschrijft een werkwijze, waarbij ruwe huiden verder worden behandeld met natriumchlorideoplossingen, die aluminiumzouten en andere bekende conserveringsmiddelen bevatten; het Russische octrooischrift No. 819.172 beschrijft een methode, waarbij alkylmethylbenzylammoniumchloride wordt toegevoegd aan natriumchloride; het Duitse octrooischrift 3.022.849 beschrijft een werkwijze, waarbij een anorganisch zinkzout en chlooraceetamide in een eerste stap worden gebruikt, gevolgd door behandeling met natriumchloride en een tweewaardig carbonzuur; volgens het Amerikaanse octrooischrift 4.224.028 wordt gebruik gemaakt van een waterige oplossing van pH = 9-11 met daarin een fosfaatbuffer, een vetzuurzout en ethylalcohol, waarbij een opslagduur van 7 dagen kon worden bereikt.

Een langdurige bescherming kan alleen worden bereikt door toepassing van natriumchloride in hoeveelheden van dicht bij 50 gew.%, betrokken op het gewicht van de ruwe huiden en vellen. In het geval van andere conserveringsmiddelen - zonder
5 deze te combineren met natriumchloride - is de opslagduur slechts enkele dagen.

Ofschoon een enkele dagen durende bescherming zeer bruikbaar kan zijn - omdat ruwe huiden en vellen beginnen te bederven binnen zeer korte tijd na het villen - is een opslag-
10 duur van 2-6 weken noodzakelijk teneinde de ruwe huiden en vellen in gewichtscategorieën te sorteren en naar de looierijen te transporteren.

Volgens de uitvinding is thans gevonden, dat ruwe huiden, vellen en pelzen opgeslagen kunnen worden zonder enig
15 teken van bederf gedurende tenminste twee weken bij vochtige omgevingsomstandigheden, wanneer zij worden behandeld met een waterige oplossing van tenminste 0,1 gew.% cyanamide en desgewenst één of meer van de volgende stoffen:

- natriumchloride,
- 20 - polyalcoholen,
- fungiciden,
- zure buffersystemen, zouten, die zuurhydrolyse kunnen ondergaan, en zwakke zuren,
- oppervlakte-actieve stoffen.

25 Bepaalde componenten van het mengsel - zoals natriumchloride - kunnen oorspronkelijk in de te conserveren ruwe huiden en vellen aanwezig zijn.

Er kunnen diverse methoden worden toegepast voor het in contact brengen van het preparaat met het ruwe materiaal
30 (zoals weken, weken tezamen met mechanische bewerking, besproeien, besprenkelen met een poedervormig mengsel, etc.). Het conserveringspreparaat kan alleen of tezamen met een inerte drager (zoals zaagsel) worden aangebracht. De methode kan met voordeel worden gecombineerd met de bekende procedures: bij-
35 voorbeeld kan het geschikt zijn voor een voorafgaande conservering voor het drogen.

De aldus behandelde ruwe huiden en vellen kunnen in de looierijen worden verwerkt onder toepassing van de gebruikelijke technologieën tot eindproducten met de vereiste kwali-

teit.

De volgende voorbeelden dienen voor een beter begrip van de uitvinding zonder de uitvinding daartoe te beperken.

VOORBEELD I

5 Pasgevilde, gewassen runderhuidstukken (totaal gewicht: 500 g) werden overgebracht in een laboratorium Wacker-trommel tezamen met 125 cm³ leidingwater, 5 g cyanamide en 50 g natriumchloride. Na 2 uur ronddraaien in de trommel bij omgevingstemperatuur werd de overmaat vloeistof afgedruppeld, 10 waarna de stukken werden opgeslagen bij 20-30°C in een op de juiste manier opgevouwen toestand teneinde uitdroging te voorkomen. Op de 50ste dag kon een lichte haaruitval worden waargenomen, terwijl op de 65ste dag de karakteristieke geur van verrotting waarneembaar was.

15 Onder toepassing van dezelfde procedure, doch bij weglating van het cyanamide konden de huidstukken slechts gedurende 14 dagen worden opgeslagen.

VOORBEELD II

Een pasgevild, ongewassen, met mest verontreinigd 20 runderhuidstuk werd gedurende 5 min in een waterige oplossing van 5 gew.% cyanamide, 2 gew.% boorzuur, 0,1 gew.% Preventol CMK⁺ en 0,5 gew.% nonylfenolpolyglycolether geweekt. Na het af laten druppelen van de overmaat oplossing werd het huidstuk opgeslagen zoals in voorbeeld I. Op de 54ste dag was een 25 lichte haaruitval waarneembaar, terwijl de geur van verrotting kon worden waargenomen op de 70ste dag.

⁺ De Preventol CMK is p-chloor-m-cresol.

VOORBEELD III

Beide zijden van een pasgevild, ongewassen runder- 30 huidstuk werden besproeid met een waterig mengsel van 10 gew.% cyanamide, 0,1 gew.% Preventol CMK en 40 gew.% glycerol. Het huidstuk werd op dezelfde wijze als in voorbeeld I opgeslagen. Een lichte haaruitval kon worden waargenomen op de 180ste dag, terwijl de geur van verrotting waarneembaar werd op de 205ste 35 dag.

VOORBEELD IV

Een pasgevild, ongewassen runderhuidstuk werd geweekt gedurende 5 min in een waterig mengsel van 25 gew.% cyanamide, 2 gew.% natriumwaterstoffsfaat en 0,1 gew.% Preventol CMK.

- 5 Na afdruipe van de overmaat oplossing werd het huidstuk opgeslagen onder dezelfde omstandigheden als in voorbeeld I. Een lichte haaruitval kon worden waargenomen na de 200ste dag, terwijl de geur van verrotting waarneembaar was na de 230ste dag.

10

VOORBEELD V

Een stuk pasgevilde runderhuid werd gedurende 5 min geweekt in een 0,1 gew.% cyanamideoplossing, waarna de huid bij omgevingstemperatuur gedurende 2 dagen werd gedroogd, tot dat de huid 40% van zijn oorspronkelijke vochtgehalte had ver-

- 15 loren. Dan werd het huidstuk overgebracht in een plastic zak en daarin bij omgevingstemperatuur bewaard. Gedurende de eerste twee maanden van de opslag waren er geen tekenen van verrotting. Een andere huid, behandeld met een 0,5 gew.% cyanamideoplossing, bleek in goede conditie te zijn zelfs na 10 maanden.
20 den.

VOORBEELD VI

Fijn zaagsel werd geïmpregneerd met een oplossing van 15 gew.% cyanamide. Pasgevilde runderhuidstukken werden bedekt met het aldus behandelde zaagsel, en vervolgens gedurende 48 dagen bij omgevingstemperatuur bewaard zonder enig teken van bederf.

- 25

C O N C L U S I E

Werkwijze voor het conserveren van dierenhuiden, vellen en pelzen, m e t h e t k e n m e r k, dat de huiden, vellen en pelzen worden behandeld met een waterige oplossing van tenminste 0,1 gew.% cyanamide en desgewenst één of meer
5 van de volgende stoffen: polyalcohol, fungicide, natrium-chloride, buffersysteem met bufferende werking in zuur milieu, zouten die zuurhydrolyse kunnen ondergaan, zwakke zuren en oppervlakte-actieve stoffen.