

115 Über die Möglichkeiten der Steigerung der Hitzebeständigkeit von Chromleder für Arbeiterschutzzartikel (ASA-Leder) aus dem Jahre 1975

(Untersuchungen über Verfahren zur Beeinflussung von Ledereigenschaften VII)

Von H. Herfeld und O. Endisch

Aus der Abteilung Forschung und Entwicklung der Westdeutschen Gerberschule Reutlingen

Die durchführenden Untersuchungen hatten die Aufgabe, die Möglichkeiten zu untersuchen, die Hitzebeständigkeit von Leder im Hinblick auf dessen Einsatz für Arbeiterschutzzartikel weitestmöglich zu verbessern. Während Änderungen in der Zusammensetzung der Leder keinen genügenden Effekt ergaben, ist es gelungen, durch Einlagerungen bestimmter Stoffe die Hitzebeständigkeit von Leder so zu erhöhen, dass sie nach feuchter Klimalagerung Temperaturen bis zu 200 °C über 15 Minuten aushielten, ohne dass eine Flächenschrumpfung über 10% eintrat. Bei einer Kurzprüfung von 3 Minuten konnten die so behandelten Leder auch auf Temperaturen von 250 °C, in Einzelfällen auch von 300 °C, erhitzt werden. Die Wasserdampfdurchlässigkeit der Leder wird durch diese Behandlung nicht nennenswert vermindert.

Possible ways of increasing the heat resistance of chrome leather for workers' protective wear.

The object of the executed experiments was to investigate the possibilities of improving the heat resistance of leather as much as possible for use in workers' protective wear. Whilst changes in the composition of the leather produced an insufficient effect, the deposition of certain materials increased the heat resistance of leather, so that after humid climatic conditioning the leather withstood temperatures up to 200 °C for more than 15 minutes without an area shrinkage of over 10%. In a rapid 3 minute test the leather could be heated to 250 °C, and in individual cases the treated leather withstood even 300 °C. The water vapour permeability was not noticeably impaired by this impregnation treatment.

Für die Herstellung von Arbeiterschutzzartikeln werden die verschiedensten Materialien verwendet. Dabei nimmt neben Gummi, Textilien mit Kunststoffbeschichtung, Asbestgewebe, Neoprenhandschuhen usw. insbesondere Chromleder einen breiten Raum ein. Es hat sich für viele Arbeiterschutzzartikel, insbesondere Handschuhe, Handleder, Arm-, Bein- und Rückenschutz, Schutzjacken und -anzüge in vielen Fällen besonders bewährt. Eingehende Untersuchungen, die wir vergleichend über die Eigenschaften der unterschiedlichsten Materialien durchführten, haben für die Verarbeitung von Chromleder insbesondere die folgenden entscheidenden Vorteile ergeben:

1. Besonders hohe Strukturfestigkeit.
2. Gutes Dehnungsvermögen, insbesondere günstiger Anteil an bleibender Dehnung, so dass sich die daraus hergestellten Materialien der Körperform und den jeweiligen Dehnungsbeanspruchungen bei der Arbeit gut anpassen können.
3. Gute Scheuerfestigkeit.
4. Gute Weichheit und Geschmeidigkeit, so dass insbesondere bei Handschuhen das Gefühl der Hand nur wenig beeinträchtigt wird.

5. Gutes Saugvermögen für die feuchten Ausdünstungen des Körpers (Wasserdampfdurchlässigkeit und Wasserdampfaufnahme), so dass auch bei stärkerem Schwitzen die Hände bzw. sonstigen Körperteile trocken gehalten werden, was vom Träger als besonders angenehm empfunden wird.
6. Gutes Saugvermögen für Fett, wodurch z. B. bei Arbeitshandschuhen die Griff-Festigkeit beim Verarbeiten von fettigen, scharfkantigen Metallblechen besonders gefördert wird und Schnittverletzungen durch Abrutschen vermieden werden.

Als Nachteil von Chromleder muss indessen angesprochen werden, dass dort, wo die Schutzhandschuhe bzw. Schutzkleidung höheren Temperaturen durch Kontakthitze (Anfassen heißer Gegenstände, Funkenflug, Metalltropfen beim Schweißen) oder durch strahlende Hitze (z. B. aus dem Schweißbogen) ausgesetzt sind, die Hitzebeständigkeit in vielen Fällen nicht ausreicht. Aufkaschierungen von Asbest- und Metallfolien oder Beschichtungen mit Metallbronze würden zwar einen besseren Hitzeschutz geben, doch wird durch die gleichzeitige Versteifung für viele Verwendungszwecke das feine Gefühl des Arbeitenden stark beeinträchtigt, so dass das Bestreben, trotz Hitzebeanstandung Leder ohne solche Beschichtungen einzusetzen, verständlich ist. Die Hitzeeinwirkung führt bei Leder zwar normalerweise nicht zu einem Verbrennen, da Leder im Vergleich zu vielen synthetischen Materialien erfahrungsgemäß nur schwer entflammbar ist und höchstens glimmt, aber nicht mit Flamme brennt, wohl aber zu einer Flächenschrumpfung und einem Verhärten und damit zu einem vorzeitigen Unbrauchbarwerden der Arbeiterschutzartikel aus Leder. Daher kommt es im vorliegenden Falle nicht so sehr auf eine Flammfestausrüstung als auf eine echte Steigerung der Hitzebeständigkeit des Leders an.

Aus den dargelegten Gründen wurden seitens der Fachausschüsse Technische Leder und ASA-Leder des Verbandes der Deutschen Lederindustrie angeregt, auf breiter Basis zu prüfen, wie es möglich ist, die Hitzebeständigkeit von Chromleder

zu erhöhen. Eine solche Verbesserung der Hitzebeständigkeit könnte auch für andere Lederarten von Interesse sein, z. B. für das Anvulkanisieren von Gummisohlen am Schuh, für die Hochfrequenzverschweißung von Leder usw., doch sollte bei den geplanten Untersuchungen die Steigerung der Hitzebeständigkeit bei ASA-Leder im Vordergrund stehen. Als Ausgangsmaterial kommt nur chromgegerbtes Leder infrage, da die Chromgerbung unter den verschiedenen Gerbarten schon die höchste Hitzebeständigkeit vermittelt. Eine Rundfrage bei einschlägigen Firmen hat ergeben, dass bei Schuhleder schon Steigerungen der Hitzebeständigkeit um 20-25° im Hinblick auf den Vulkanisationsprozess eine wesentlich verbesserte Sicherheit in der Durchführung dieses Arbeitsprozesses erbringen würde. Bei Arbeiterschutzartikeln wäre dagegen eine solche Erhöhung uninteressant. Wenn sich auch teilweise geforderte Steigerungen bis zu 400 °C kaum erreichen lassen dürften, so sollten doch möglichst beträchtlicher Verbesserungen der Hitzebeständigkeit angestrebt werden.

Die Möglichkeiten, die bei diesen Bestrebungen in der Verbesserung der Hitzebeständigkeit von Leder Erfolg bringen könnten, sind bisher nur wenig geklärt. Lasserre hat zwar bereits 1958 Untersuchungen über die Hitzebeständigkeit durchgeführt, aber im Hinblick auf die Herstellung von vulkanisiertem Schuhwerk nur bis 140 °C. Dabei wird insbesondere ein völliges Auftrocknen des Leders vor der Verarbeitung durch Erwärmen auf 95 °C empfohlen, was aber im Rahmen einer rationellen Schuhfertigung kaum durchzuführen ist, für die Problemstellung dieser Arbeit nicht weiter hilft. Del Pezzo und Simoncini haben Hitzebeständigkeit, thermische Leitfähigkeit, Feuerfestigkeit und Altersbeständigkeit von Ledern untersucht, allerdings keine Vorschläge für die Verbesserung dieser Eigenschaften gemacht. Die Farbwerk Hoechst haben in einem kurzen Artikel zur Verbesserung der Hitzebeständigkeit von Leder darauf hingewiesen, dass pflanzlich und chrompflanzlich gegerbte wasserfreie Leder weniger schrumpfen als Chromleder, dass synthetische Lederfettungsmittel die

Hitzebeständigkeit von Leder erhöhen und es schwerer entflammbar machen, und dass eine Verminderung der Schrumpfung und Entflammbarkeit von Chromleder durch Nachbehandlung mit Feliderm K erreicht werden könne. Sie empfehlen weiter für Leder, die erhöhte Hitzebeständigkeit aufweisen sollen, eine heiße Vorschrumpfung (30 Min.; 150 °C) vorzunehmen. Da dabei aber sekundäre Einflüsse auf die Lederqualität nicht auszuschließen sind, haben wir diese Gedanken nicht weiter verfolgt. Auch Plapper hat darauf hingewiesen, dass durch Anwendung größerer Mengen wenig extrahierbarer Fettstoffe die Hitzebeständigkeit von Leder im Hinblick auf den Vulkanisierungsprozess verbessert werden könnte, zumal sie nicht wie die ungebundenen Fette unter Hitzeeinfluss an die Lederoberfläche wandern. Zur Steigerung der Hitzebeständigkeit hat Booth eine kombinierte Gerbung mit Formaldehyd bei sehr hohem pH-Wert (9-10) und Mimosaextrakt empfohlen. Die Angabe, dass dabei ein Wert von 115 °C erreicht würde, bezieht sich aber wohl auf die Schrumpfungstemperatur im nassen Zustand.

Das gleiche gilt sicher auch für die wiederholten Empfehlungen, für ASA-Leder Glutaraldehyd vor, während oder nach der Chromgerbung einsetzen, da dadurch neben der für diese Lederart wünschenswerten Verbesserung der Weichheit, Schweiß- und Alkaliresistenz auch eine Steigerung der Schrumpfungstemperatur erreicht würde, wobei Happich, Naghski und Windus einen Wert von 91-102 °C, Cafer eine Steigerung um 10 °C angeben. Ob sich diese Steigerungen der Schrumpfungstemperatur auch auf das Hitzeverhalten der fertigen Leder übertragen, wird nicht angegeben.

Alle bisher vorliegenden Angaben der Fachliteratur lassen höchstens gewisse Entwicklungsrichtungen erkennen, sie geben aber keine praktischen Hinweise, ob damit eine so weitgehende Verbesserung der Hitzebeständigkeit von Chromleder erreicht werden kann, wie sie die Industrie fordert. Daher war dem Forschungsvorhaben, über dessen Ergebnisse wir nachstehend berichten, die Aufgabe gestellt, systematische Untersuchungen zur Verbesserung der Hitzebeständigkeit von Chromleder durchzuführen. Die hohe wirtschaftliche Bedeutung, die solchen Untersuchungen einmal für die Lederindustrie, aber auch für alle Industrien, die an qualitativ hochwertigen Arbeiterschutzartikeln interessiert sind, zukommt, liegt auf der Hand.

I. Versuchsmethodik

Wie bereits oben dargelegt, kam für die durchzuführenden Untersuchungen nur chromgegerbtes Leder in Betracht, da die Chromgerbung unter den verschiedenen Gerbarten schon die höchste Hitzebeständigkeit vermittelt. Chromleder ist bei sachgemäßer Gerbung kochgar, kann also im feuchten Zustand 1 Minute in kochendes Wasser eingetaucht werden, ohne zu schrumpfen. Kochgare muss jedes Chromleder aufweisen, das für ASA-Zwecke eingesetzt werden soll. Solche Leder halten im fertigen, klimatisierten und damit luftfeuchten Zustand bis zu höchstens 130 °C aus und können, wenn sie völlig ausgetrocknet sind, bis zu 180-200 °C erhitzt werden, ohne dass sie ihre äußere Beschaffenheit verändern. Es ist bekannt, dass völlig trockenes Leder hohe Hitzebeständigkeit besitzt, aber diese Feststellung ist im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen uninteressant, da Leder beim Gebrauch - je nach dem Feuchtigkeitsgehalt der umgebenden Luft - stets einen gewissen Wassergehalt aufweist und bei vielen Verwendungszwecken bei Berührung mit der menschlichen Haut zusätzlich gewisse Schweißmengen aufnimmt, so dass für unsere Untersuchungen nur das Verhalten in mehr oder weniger durchfeuchtetem Zustand von Interesse war, bei dem die Hitzebeständigkeit normaler Chromleder erfahrungsgemäß wesentlich niedriger liegt.

Bei der Herstellung der Versuchsleder gingen wir von einer Standardtechnologie für die Arbeiten der Wasserwerkstatt und der Gerbung aus. Diese Technologie wurde bereits in früheren

Veröffentlichungen mehrfach ausführlich beschrieben, so dass hier auf eine Wiederholung verzichtet werden kann und auf frühere Mitteilungen verwiesen sei. Unsere Variationen erfolgten in zweierlei Richtungen. Einmal wurde die Zusammensetzung der Leder durch Änderungen in Fettgehalt, Art und Intensität der Chromgerbung und Nachbehandlungen mit den verschiedenen Nachgerbungen variiert. Zum anderen wurden in das Chromleder Einlagerungen der verschiedensten Art eingebracht, von denen wir in Analogie zu anderen Einsatzbereichen annehmen konnten, dass sie die Hitzebeständigkeit des Leders beeinflussen könnten. Die so hergestellten Leder wurden nun im Vergleich mit dem ursprünglichen Leder hinsichtlich Hitzebeständigkeit untersucht. Für diese Prüfung wurden Lederproben von 100 X 40 mm Fläche verwendet, die einmal nach dem Klimatisieren und zum anderen nach der Hitzeeinwirkung und nachfolgenden Reklimatisierung flächenmäßig ausgemessen wurden. Die dabei festgestellte Flächenänderung war ein Maß für den jeweiligen Schrumpfungseffekt. Anfangs wurde die Klimalagerung in 3 Variationen durchgeführt:

1. 72 Stunden bei 20° C und 65% relativer Luftfeuchtigkeit (normal luftfeuchte Proben)
2. 72 Stunden bei 20° C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit (stärker durchfeuchtete Proben)
3. 72 Stunden bei 20° C über Kieselgur (stärker getrocknete Proben).

Bei der nachfolgenden Hitzebeanspruchung wurde die Lagerdauer bei 100-200 °C zwischen 5 und 15 Minuten variiert, wobei für jeden Versuch natürlich ein neues Probestück verwendet wurde. Da aber die trocken gelagerten Proben im Hinblick auf die Fragestellung dieser Arbeit nur wenig Auskünfte gaben, haben wir später nur mit den feucht klimatisierten Proben gearbeitet und die Lagerdauer grundsätzlich bei 15 Minuten festgelegt. Das ist eine sehr starke Beanspruchung, die wir aber für notwendig halten, um in den Ergebnissen genügend aussagekräftige Differenzierungen zu erhalten. Als Maßstab für die Beurteilung erscheinen uns Flächenschrumpfungen bis zu 10% als tragbar (was einer linearen Schrumpfung von etwa 5% entspricht), zumal wenn gleichzeitig die Weichheit und Geschmeidigkeit erhalten blieb. Wichtig war, dass die Lederproben weder durch die jeweilige Behandlung noch durch die Hitzeeinwirkungen nennenswerte Verhärtungen erfuhren.

Die Hitzebeanspruchung wurde nach verschiedenen Richtungen hin durchgeführt:

1. Die Leder wurden einmal im Trockenschrank eingelegt, und es wurde bei Variation von Zeit und Temperatur festgestellt, welche Änderungen ihrer Eigenschaften sie erfuhren. Um zu gewährleisten, dass die feuchten Leder nicht gleichzeitig austrockneten, was zugünstige Ergebnisse vorgetäuscht hätte, wurden die Leder zuvor in geschlossene Glasgefäße eingelegt.
2. Die Lederproben wurden einer direkten Einwirkung von Kontakthitze unterzogen, indem sie unter Variation von Zeit und Temperatur auf eine heiße Platte unter konstantem Druck von 500 g aufgelegt wurden (VESLIC-Bügeltester) und festgestellt wurde, welche Veränderungen hierbei eintraten. Da hierbei ein Austrocknen der Proben während der Prüfungen nicht zu verhindern war, waren die Ergebnisse dieser Prüfungen stets günstiger als bei der Lagerung im Trockenschrank. Wir haben daher im Verlauf unserer Untersuchungen auf diese Prüfung wieder verzichtet.
3. Flammfestprüfung bei einseitiger Flammeneinwirkung nach dem Schwenkbrenner-Verfahren nach DIN 53382. Wenn auch die Entflammbarkeit von Leder im Vergleich zu anderen Materialien günstiger ist, so war doch zu erwarten, dass bei den einzusetzenden Produkten sich graduelle Unterschiedlichkeiten ergeben könnten, die im Zusammenhang mit dieser Arbeit ebenfalls festgehalten werden sollten.
4. Es war natürlich wichtig, festzustellen, ob die jeweilige Behandlungsart die sonstige Beschaffenheit der Leder ungünstig beeinflusste. Daher haben wir alle Leder auch auf ihre Weichheit und Geschmeidigkeit geprüft und in einem besonderen Prüfungsabschnitt auch den Einfluss auf die Wasserdampfdurchlässigkeit als Kriterium für ein gerade für ASA-Leder besonders wichtiges angenehmes Trageverhalten ermittelt.

II. Einfluss von Variationen in der Zusammensetzung der Leder

Im Rahmen dieser Untersuchungen war zunächst zu klären, ob sich durch Änderungen in der Herstellungsrezeptur Verbesserungen der Hitzebeständigkeit erreichen lassen könnten. Da durch Änderungen der Wasserwerkstattarbeiten, insbesondere durch die Intensität des Äscheraufschlusses, kein besonderer Einfluss zu erwarten war und andererseits die Anforderungen hinsichtlich Weichheit und Geschmeidigkeit hier keine nennenswerten Variationen zulassen, haben sich unsere diesbezüglichen Untersuchungen insbesondere auf die Arbeitsprozesse der Chromgerbung, der Fettung und der Nachgerbung bezogen. Nachstehend soll über die dabei erhaltenen Ergebnisse berichtet werden.

1. Chromgehalt

Es wird vielfach behauptet, dass mit steigendem Cr₂O₃-Gehalt des Leders und damit zunehmender Gittervernetzung auch die Hitzebeständigkeit des Leders wesentlich verbessert würde. Wir haben daher in 4 verschiedenen Versuchsreihen Leder mit steigendem Chromoxydgehalt hergestellt und auf Hitzebeständigkeit untersucht. Die Ergebnisse sind aus Tabelle 1 ersichtlich.

Tabelle 1:

Tabelle 1

**Flächenschrumpfung von Leder mit unterschiedlichem Chromgehalt
(Temperatur, bei der die Flächenschrumpfung 10% betrug)**

% Cr ₂ O ₃		Lagerung im Trockenschrank				Kontakthitze	
		20°C ± 65%		20°C ± 100%		10 Min.	15 Min.
		10 Min.	15 Min.	10 Min.	15 Min.		
Serie 1	4,0%	155°C	145°C	160°C	150°C	185°C	180°C
	7,9%	145°C	140°C	150°C	145°C	195°C	190°C
	11,0%	140°C	130°C	145°C	140°C	190°C	185°C
Serie 2	4,2%	--	155°C	--	150°C	--	--
	5,7%	--	155°C	--	155°C	--	--
	8,0%	--	150°C	--	155°C	--	--
	8,7%	--	155°C	--	160°C	--	--
	9,5%	--	165°C	--	165°C	--	--
Serie 3	2,4%	150°C	145°C	140°C	140°C	185°C	185°C
	8,0%	150°C	140°C	140°C	130°C	190°C	190°C
Serie 4	5,5%	140°C	135°C	140°C	130°C	200°C	190°C
	9,0%	145°C	135°C	140°C	135°C	200°C	200°C

Serie 1: Das Leder mit 4,0% Cr₂O₃-Gehalt wurde in normaler Chromgerbung hergestellt, bei den anderen Ledern wurde eine Mehrstufengerbung durchgeführt, bei der die Leder direkt nach der

Gerbung neutralisiert und dann unter neuem Chromsalzangebot weiter gegerbt wurden.

Serie 2: Alle Leder erhielten eine normale Chromgerbung, das Leder mit 4,2% Cr2O3 wurde nicht nachgerbergt, die übrigen Leder erfuhren eine Nachgerbung mit 5% Chromsalz B, die bei dem 3. bis 5. Leder unter Einschaltung einer Zwischenneutralisation mehrfach wiederholt wurde.

Serie 3 und 4: Die Leder wurden wie bei Serie 1 hergestellt, die Ausgerbung aber direkt mit höherer Basizität (50%) vorgenommen und außerdem stärker als üblich abgestumpft.

Die Leder wurden dann einer Prüfung auf Hitzebeständigkeit im Bereich von 100-200 °C mit jeweils 10 °C Abstand im Trockenschrank unterzogen und festgestellt, bei welcher Temperatur die Flächenschrumpfung 10% betrug. Dabei wurden verständlicherweise nach 15 Minuten Hitzedauer etwas ungünstigere Werte als nach 10 Minuten erhalten. Der Einfluss ist aber verhältnismäßig gering, schon nach 10 Minuten ist also die maximale Schrumpfung erreicht. Auch zwischen den verschiedenen Feuchtlagerungen sind die Unterschiede nur gering. Legt man die Werte der Prüfung bis 15 Minuten Hitzeeinwirkung zugrunde, so liegt die kritische Temperatur, bei der die 10%-Grenze der Schrumpfung erreicht wird, zwischen 130 und 150 °C, nur bei Serie 2 wurden auch Werte bis 165 °C erhalten. Die Schwankungen sind verhältnismäßig gering, mit Zunahme des Cr2O2-Gehaltes kann demgemäß keine grundsätzliche Verbesserung der Hitzebeständigkeit erreicht werden, wenn feucht gelagerte Proben untersucht werden.

Wurde dagegen mit Kontakthitze gearbeitet, so lag der kritische Schrumpfungsbereich von 10% zwischen 180 und 200° C. Diese höheren Werte sind aber nur darauf zurückzuführen, dass die Leder bei direkter Kontakthitze rasch austrockneten und damit erwartungsgemäß eine größere Hitzebeständigkeit vortäuschten. Bei der Problemstellung unserer Arbeit waren diese Werte ohne Interesse.

Die Serien 3 und 4 haben gezeigt, dass auch durch steigende Basizität keine Verbesserung erreicht werden kann, die Werte vielmehr an der unteren Grenze liegen. Zusätzlich haben wir noch Gerbungen mit verschiedenen Maskierungsmitteln und unterschiedlichem Maskierungsgrad der Chrombrühen durchgeführt, aber auch hierbei war praktisch kein Einfluss auf die Hitzebeständigkeit festzustellen. Schließlich wurden Untersuchungen zu der Frage durchgeführt, wie sich unterschiedliche Neutralisationsmittel auf die Hitzebeständigkeit auswirken. Hierbei wurden sowohl Neutralisationsmittel, die vorwiegend oberflächlich neutralisieren (Borax, Natriumbikarbonat), wie auch Produkte, die eine gute Durchneutralisation ergeben (Formiat, Neutrigan), verwendet, doch konnte auch hier praktisch kein Einfluss auf die Hitzebeständigkeit festgestellt werden, und wir haben daher auf die Wiedergabe dieses Zahlenmaterials verzichtet.

Grundsätzlich ist also festzustellen, dass Steigerung des Chromgehaltes im Leder, Variation der Basizität und des Maskierungsgrades der eingesetzten Chrombrühen und Art und Intensität der Neutralisation keine oder keine nennenswerte Verbesserung der Hitzebeständigkeit erreichen lassen.

2. Fettgehalt

Um zu klären, wie sich die Höhe des Fettgehaltes auf die Schrumpfungstemperatur auswirkt, wurden Leder hergestellt, deren Gehalt an extrahierbaren Fettstoffen in weiten Grenzen schwankt (Tabelle 2).

Tabelle 2:

Tabelle 2

**Flächenschrumpfung von Leder mit unterschiedlichem Fettgehalt
(Temperatur, bei der die Flächenschrumpfung 10% betrug)**

	% Extrahierbares Fett	Lagerung im Trockenschrank				Kontakthitze	
		20°C, 65%		20°C, 100%		10 Min.	15 Min.
		10 Min.	15 Min.	10 Min.	15 Min.		
Serie 1	3,6%	150°C	145°C	155°C	150°C	200°C	195°C
	11,6%	165°C	150°C	155°C	165°C	200°C	200°C
	16,9%	165°C	155°C	160°C	150°C	200°C	200°C
Serie 2	0,6%	--	145°C	--	140°C	--	--
	6,1%	--	150°C	--	150°C	--	--
	11,1%	--	150°C	--	150°C	--	--
	18,2%	--	170°C	--	160°C	--	--
	29,6%	--	190°C	--	170°C	--	--
Serie 3	0,6%	--	140°C	--	140°C	--	--
	9,0%	--	150°C	--	140°C	--	--
	10,0%	--	165°C	--	170°C	--	--
	19,4%	--	180°C	--	185°C	--	--
	27,9%	--	190°C	--	195°C	--	--

Die Leder der Serie 1 wurden mit Optimalin C, die der Serie 2 mit Coripol BZN und die der Serie 3 mit Avirol DR 11 gefettet. Bei den Ledern mit Fettgehalten bis zu 12% wurde eine normale Lickerfettung mit 50% Flotte und steigendem Reinfettangebot durchgeführt, bei den Ledern mit höherem Fettgehalt der Serie 2 und 3 erfolgte ein Kurzlicker im Warmluftfass mit gleicher Menge Lickerprodukt und Wasser, wobei erfahrungsgemäß eine gleichmäßige Fettverteilung erreicht wird. Die Schrumpfungswerte der Tabelle 2 schwanken, wenn man die Bestimmung nach 15 Minuten zugrunde legt, zwischen 140 und 165 °C, liegen also in der gleichen Größenordnung wie bei den Versuchen über die Variation des Chromgehaltes. Eine bisweilen behauptete Verschlechterung der Schrumpfungstemperatur mit zunehmendem Fettgehalt konnte in keinem Falle festgestellt werden, aber auch keine grundsätzliche Verbesserung. Höhere Werte wurden nur bei den Ledern erhalten, die einen Fettgehalt zwischen 18 und 30% aufwiesen. Diese Leder besaßen natürlich von Haus aus einen wesentlich geringeren Wassergehalt und entsprechend trat eine 10%ige Hitzeschrumpfung erst im Bereich von 160 bis 190 °C auf. Der Weg einer übermäßig starken Fettung für die Steigerung der Schrumpfungstemperatur ist aber für viele Einsatzbereiche von ASA-Leder nicht gangbar, weil dadurch erfahrungsgemäß die Leder im Griff fettiger werden und damit die Griff-Festigkeit, die wir eingangs dieser Veröffentlichung unter Punkt 6 beschrieben haben, wesentlich verschlechtert wird. Wir wissen, dass in vielen metallverarbeitenden Betrieben, bei denen die Arbeiter mit scharfkantigen Blechen arbeiten (z. B. Autoindustrie), die ASA-Handschuhe in relativ kurzen Zeitabschnitten immer wieder entfettet werden, um ihre Griff-Festigkeit zu erhalten. Daher erscheint der Weg, die Schrumpfungstemperatur durch sehr hohe Fettmengen zu verbessern, zumindest für viele Einsatzgebiete von ASA-Leder nicht gangbar.

Dass auch in Tabelle 2 die Schrumpfungswerte bei Prüfung mit Kontakthitze infolge des raschen Austrocknens der Leder günstiger liegen als bei der Prüfung bei gleicher Temperatur im Trockenschrank, war zu erwarten.

Die vorliegenden Ergebnisse lassen also folgern, dass durch Variationen des Fettgehaltes der Leder in

normalen Grenzen zwar keine Verschlechterungen, aber auch keine grundsätzliche Verbesserung der Hitzebeständigkeit der Leder erreicht werden kann. Bei extrem hoher Fettung könnte eine bessere Hitzebeständigkeit erreicht werden, doch ist dieser Weg insbesondere im Hinblick auf die Forderung einer genügenden Griff-Festigkeit bei Arbeiterschutzzartikel für die meisten Verwendungszwecke nicht gangbar.

3. Nachgerbung

Weitere Untersuchungen erstreckten sich auf die Prüfung der Möglichkeit der Verbesserung der Hitzebeständigkeit von Leder durch den Einsatz verschiedener Nachgerbmittel. Wir haben vor längerer Zeit eingehende Untersuchungen über den Einfluss verschiedener Nachgerbungen und Kombinationen von Nachgerbungen auf die Ledereigenschaften durchgeführt und konnten daher bei den jetzigen Untersuchungen auf die dabei gewonnenen Erfahrungen zurückgreifen und unter den damals angewandten Verfahren die besten aussuchen. Wir haben eine größere Anzahl von Ledern hergestellt, bei denen als Nachgerbmittel pflanzliche Gerbstoffe (Mimosa-Extrakt), Nachgerbmittel aus der Gruppe der Mineralgerbstoffe (Chrom, Aluminium, Zirkon, Phosphat), Harzgerbstoffe verschiedener Art, Glutaraldehyd und als besonders weichmachendes Produkt Immergan, ein Produkt auf Basis von Sulfochlorid, eingesetzt wurden. Insgesamt wurden die folgenden 23 Nachgerbungen ausgewählt:

1. 6% Mimosaextrakt
2. 2% Tanigan P2 + 6% Mimosaextrakt (Versuch 12)
3. 6% Chromosal B
4. 1,5% Coriagen CR II + 6% Chromosal B (Versuch 1-20)
5. 3% Blancorol ZB (Versuch 21)
6. 3% Blancorol ZB + 3% Mimosaextrakt (Versuch 22)
7. 5% Lutan B (Versuch 29)
8. 4% Relugan W (Versuch 31)
9. 4% Relugan C (Versuch 33)
10. 5% Drasil 507 (Versuch 35)
11. 4% Retingan R6 (Versuch 39)
12. 2% Lutan B + 3% Mimosaextrakt (Versuch 30)
13. 3% Blancorol ZB + 4% Retingan R6 (Versuch 62)
14. 5% Drasil 507 + 3% Drasil II (Versuch 84)
15. 4% Retingan R6 + 2% Retingan R4 B (Versuch 85)
16. 4% Relugan C + 3% Mimosaextrakt (Versuch 88)
17. 2% Retingan R4 B + 3% Mimosaextrakt (Versuch 91)
18. 30% Glutaraldehyd (Versuch 97)
19. 3% Blancorol ZB + 10% Glutaraldehyd (Versuch 77)
20. 5% Immergan A (Versuch 101)
21. 2% Coriagen CR II, 6% Chromosal B, 5% Immergan A (Versuch 78)
22. 3% Blancorol ZB + 5 % Immergan A (Versuch 79)
23. 1% Blancorol ZB, 5% Immergan, 4% Retingan C (Versuch 100)

Bezüglich der Rezepturen für diese Nachgerbungen sei auf unsere diesbezüglichen Untersuchungen verwiesen. Die Klammerangaben geben jeweils die Versuchsnummer wieder, unter der die betreffende Rezeptur in den damaligen Veröffentlichungen aufgeführt ist.

Die Ergebnisse der Prüfungen der Hitzebeständigkeit dieser Leder in Tabelle 3 zeigen, dass

grundsätzlich durch die meisten Nachgerbungen eine gewisse Verbesserung der Hitzebeständigkeit der Leder erreicht werden kann, aber bei den verschiedenen Produkten in unterschiedlichem Maße. Legt man die Werte der Leder zugrunde, die vorher eine Lagerung bei 20 °C und 65% relativer Luftfeuchtigkeit erfahren hatten und dann 15 Minuten im Trockenschrank der Hitzebeanspruchung ausgesetzt wurden, so ergeben sich die niedrigsten Werte mit 150 bis 155 °C bei den Versuchen 3 und 4, bei denen der Chromgerbung nur eine Chromnachgerbung erfolgte. Das bestätigt die Erfahrungen, die wir bezüglich des Einflusses der Chromgerbung auf die Hitzebeständigkeit erhalten haben. Auch bei Einsatz der Harzgerbstoffe für sich und die Verwendung von Immergan für sich hat sich nur eine verhältnismäßig geringe Verbesserung mit Werten zwischen 155 und 160 °C ergeben. Die günstigsten Werte mit einem Schrumpfungsbereich von 165 bis 175 °C ergaben sich, wenn die Nachgerbung mit Mimosa-Extrakt, Zirkongerbstoff (Blancorol ZB) und Aluminiumgerbstoff (Lutan B) vorgenommen wurde, und in ähnlicher Größenordnung lagen auch die Leder, die mit Glutaraldehyd nachgegerbt wurden. Wurde die Nachgerbung mit Harzgerbstoffen und Immergan mit der Nachgerbung mit Mimosaextrakt, Blancorol ZB oder Lutan B kombiniert, so wurde damit gleichzeitig eine gewisse Erhöhung der Schrumpfungstemperatur erhalten. Es hat im wesentlichen den Anschein, dass alle Nachgerbermittel, die eine gewisse Verfestigung des Fasergefüges der Haut durch stärkere Gittervernetzung im Proteingitter zu erhalten gestatten, sich auch auf die Hitzebeständigkeit günstig auswirken, was für pflanzliche Gerbstoffe, Zirkon- und Aluminiumgerbstoffe zutreffen würde, während andererseits die Gerbung mit Glutaraldehyd hier eine Ausnahme macht.

Tabelle 3:

Tabelle 3

**Flächenschrumpfung von Ledern mit unterschiedlicher Nachgerbung
(Temperatur, bei der die Flächenschrumpfung 10% betrug)**

Nachger- bung Nr.	Temperatur, bei der bei Lagerung im Trocken- schrank die Flächenschrumpfung 10% betrug						: Flächen- schrumpfung bei 200° C.
	20°C			100°C			
	5 Min.	10 Min.	15 Min.	5 Min.	10 Min.	15 Min.	
büchse	165°C	155°C	150°C	160°C	155°C	150°C	13,0
1	160°C	170°C	165°C	180°C	165°C	165°C	12,1
2	180°C	175°C	170°C	170°C	165°C	165°C	11,6
3	165°C	155°C	150°C	170°C	160°C	150°C	11,9
4	170°C	155°C	155°C	170°C	155°C	150°C	12,6
5	185°C	175°C	170°C	150°C	170°C	165°C	11,9
6	160°C	170°C	165°C	130°C	160°C	160°C	11,9
7	190°C	175°C	170°C	165°C	175°C	170°C	11,0
8	180°C	160°C	155°C	180°C	155°C	150°C	12,9
9	175°C	160°C	160°C	170°C	155°C	150°C	11,7
10	175°C	160°C	165°C	175°C	160°C	155°C	11,0
11	180°C	160°C	160°C	180°C	165°C	155°C	11,8
12	--	--	170°C	--	--	170°C	12,0
13	--	--	165°C	--	--	165°C	11,7
14	--	--	155°C	--	--	150°C	12,7
15	--	--	155°C	--	--	155°C	12,5
16	--	--	165°C	--	--	160°C	11,0
17	--	--	160°C	--	--	160°C	12,5
18	--	--	165°C	--	--	155°C	15,9
19	--	--	175°C	--	--	170°C	14,8
20	--	--	160°C	--	--	160°C	17,0
21	--	--	155°C	--	--	155°C	16,0
22	--	--	165°C	--	--	160°C	12,9
23	--	--	165°C	--	--	160°C	13,6

In keinem Falle konnte erreicht werden, dass durch Variationen der Nachgerbung die Schrumpfungstemperatur bei 200 °C unter 10% lag. In der letzten Spalte der Tabelle 3 ist die Flächenschrumpfung bei 200 °C angegeben. Bei den meisten Ledern liegt sie zwischen 11 und 13%, bei Glutaraldehyd dagegen bei 15,9%, bei Immergan A sogar bei 17,0% und ebenso ergeben sich bei den Ledern, bei denen diese beiden Produkte anteilig für die Nachgerbung eingesetzt werden, höhere Werte als bei den übrigen, etwa zwischen 13,5 und 14,8%. Dabei laufen diese Werte nicht parallel mit den Temperaturgrenzen, bei denen eine Schrumpfung von 10% erreicht wurde, da beispielsweise Glutaraldehyd (Versuch 18) sich hinsichtlich der Temperaturschwelle verhältnismäßig günstig verhält, andererseits dann aber bei weiterer Steigerung der Temperatur auf 200° C eine sehr starke Schrumpfung ergibt. Interessant ist, dass diese hohen Schrumpfungswerte bei 200° C insbesondere bei den Ledern erhalten wurden, die sich durch eine höhere Weichheit auszeichneten, ein Zeichen dafür, dass bei weichen Ledern zwar der Beginn einer stärkeren Schrumpfung verhältnismäßig hoch sein kann, dann aber die Intensität der Schrumpfung stärker ist, weil das Fasergefüge bei weichen Ledern der Schrumpfungstendenz wesentlich leichter nachgeben kann als bei einem Leder, bei dem durch die Nachgerbung eine gewisse Verfestigung des Fasergefüges erreicht wurde. Wenn von einigen Autoren angeführt wurde, dass speziell bei Glutaraldehyd eine besonders gute Hitzebeständigkeit erreicht wurde, so mag das für die von den Autoren angegebene Schrumpfungstemperatur im nassen Zustand stimmen, ist aber nicht auf das Hitzeverhalten der fertigen Leder bei extrem hohen Temperaturen zu übertragen.

Aufgrund der Untersuchungen dieser Reihe kann festgestellt werden, dass durch Nachgerbung eine gewisse Verbesserung der Schrumpfungstemperatur erreicht werden kann, bei den verschiedenen

Typen von Nachgerbungsprodukten in unterschiedlichem Umfange, dass aber die Forderung, dass bei 200° C der Schrumpfungsgrad 10% nicht übersteigen sollte, auch auf diese Weise erreicht werden kann.

III. Einfluss von Einlagerungen in Leder

Nachdem die bisherigen Versuchsreihen, durch Variation der Zusammensetzung des Leders dessen Hitzebeständigkeit zu verbessern, zu keinen oder nur mäßigen Erfolgen geführt hatten, haben wir uns in einem zweiten Versuchszyklus eingehend mit den Möglichkeiten befasst, durch Einlagerungen in Leder dessen Hitzebeständigkeit zu steigern. Dieser Weg ist nicht neuartig, er wurde bei anderen Materialien (Holz, Textilien, Papier) mit Erfolg beschritten, und daher bestand begründete Hoffnung, auch bei Leder Fortschritte zu erzielen. Allerdings hat es sich bei den meisten anderen Materialien darum gehandelt, die Entflammbarkeit zu unterdrücken, während hier eine echte Steigerung der Hitzebeständigkeit zu erreichen war.

Diese Untersuchungen haben einen breiten Raum eingenommen. Soweit nichts anderes angegeben, beziehen sich alle Mengenangaben in den folgenden Abschnitten jeweils auf die Trockensubstanz der eingesetzten Produkte. Bei Materialien, die in organischen Lösungsmitteln gelöst werden, wurden die Leder 15 Minuten bei 20 °C getaucht, bei wasserlöslichen Produkten wurden sie dagegen im Walkfass mit einer Walkdauer von 30 Minuten gewalkt. Da die Wirkung der Einlagerungen auch von der Art der Nachgerbung abhängig sein kann, wurden die Versuche jeweils mit 11 verschiedenen Ledern durchgeführt, die die Nachgerbungen 1 bis 11 erfahren hatten (Abschnitt H/3). Nach der Behandlung wurden die Leder einheitlich bei 20 °C und 100% Feuchtigkeit klimatisiert, dann zur Bestimmung der Hitzebeständigkeit jeweils 15 Minuten im Trockenschrank in geschlossenen Gefäßen auf 200 °C erhitzt und anschließend nach Reklimatisierung der Schrumpfungsgrad festgestellt. Die Werte, bei denen die Schrumpfungstemperatur unter diesen strengen Arbeitsbedingungen unter 10% lagen, sind in den nachfolgenden Tabellen jeweils durch Fettdruck gekennzeichnet.

Die Flammenschutzmittel der Textil- und Holzindustrie können in 2 Gruppen eingeteilt werden. Einmal handelt es sich um Verbindungen, die in der Hitze feuererstickende Gase (CO₂, SO₂, NH₃) abspalten und damit den Sauerstoffzutritt verhindern und um die organische Substanz herum eine flamenttötende Zone bilden. Insbesondere Diammoniumphosphat wird in dieser Gruppe sehr häufig verwendet, da sich Ammoniak als besonders wirksam erwiesen hat. In der 2. Gruppe befinden sich Verbindungen, die luftabsperrende, untrennbare Schutzschichten in und um die trennbaren Fasern bilden und so deren Verbrennung erschweren. In diese Gruppe gehören z. B. Borax, Wasserglas, Kaolin, Talkum, Asbestpaste oder -mehl, aber auch Kunstharze der verschiedensten Art. Wir haben mit einer ganzen Reihe solcher Produkte auch bei Leder Versuche durchgeführt. So haben wir verschiedene Salze eingelagert, die NH₃ oder SO₂ abspalten. Wir haben Einlagerungen von Wasserglas vorgenommen und in weiteren Versuchen Talkum oder Asbestmehl trocken in das Leder eingewalkt, wobei sich sehr weiche Leder erhalten lassen. Außerdem haben wir diese Stoffe auch in wässriger Dispersion in das Leder eingewalkt und evtl. noch 2 bis 5% Binder zugesetzt, um eine bessere Fixierung auf der Lederfaser zu erreichen. Es hat sich aber gezeigt, dass alle diese Stoffe zwar eine mehr oder weniger gute flammen hemmende Wirkung haben, so dass sich die so behandelten Leder bei der Flammfestprüfung mit Schwenkbrenner einwandfrei verhielten. Aber sie vermochten sämtlich keine nennenswerte echte Steigerung der Hitzebeständigkeit des Leders zu bewirken, bei der Prüfung bei 200 °C wurden unter den geschilderten Prüfbedingungen stets Schrumpfungen über 10% erhalten.

Im Rahmen dieser Versuche haben wir auch 2 Behandlungen vorgenommen, die uns spezifisch für Leder empfohlen wurden. Einmal haben wir eine Oberflächenbehandlung vorgenommen, wobei die Leder zunächst mit Eukanol-Füllgrund, Eukanolbinder JM, Baygengrund A und Baysin 2N grundiert wurden und dann eine Appretur aus Baygenlack A, Bayderm-glanz C und Baydermhärter R erhielten. Auch durch solche Aufträge kann aber die Schrumpfungstemperatur nicht verbessert werden, die Schrumpfungswerte lagen durchweg in einem Bereich zwischen 11 und 13%. Ähnliches gilt für den in der Literaturübersicht bereits erwähnten Vorschlag der Farbwerke Hoechst, eine Behandlung mit Feliderm K und Feliderm M vorzunehmen. Wir haben auch diese Versuche unter Zugrundelegung der Rezepturen der Herstellerfirma durchgeführt und dabei festgestellt, dass auch hier eine zusätzliche Flammfestmachung durchaus eintrat, eine höhere Hitzebeständigkeit aber nicht erreicht wurde, so dass unter den angegebenen Bedingungen bei 200 °C Schrumpfungswerte zwischen 11 und 14% erhalten wurden.

Es würde zu weit führen, über die Vielzahl der durchgeführten Einzelversuche ausführlich zu berichten, soweit dabei keine positiven Ergebnisse erhalten wurden. Nachstehend sollen daher nur die Versuche behandelt werden, bei denen brauchbare Ergebnisse im Sinne einer echten Steigerung der Hitzebeständigkeit des Leders erreicht wurden.

1. Produkte auf Siliconbasis

Wir haben Imprägnierungen auf Basis von Siliconen durchgeführt, und zwar mit Xeroderm S 100 (Bayer, Leverkusen) und mit den beiden Produkten Silicon WL 3 und Silicon WL 12 (Wacker-Chemie AG., München). Die Imprägnierung erfolgte im Tauchverfahren aus Lösungen in Perchloräthylen mit steigender Konzentration. Die Ergebnisse in Tabelle 4 zeigen,

Tabelle 4:

Tabelle 4

Flächenschrumpfung bei 200° C nach Behandlung mit steigenden Mengen verschiedener Silicone

Nachger- bung Nr.	ohne	Xeroderm S100			Silicon WL3			Silicon WL12		
		2,5%	5%	10%	2,5%	5%	10%	2,5%	5%	10%
1	12,1	9,8	9,5	8,6	9,0	8,9	8,3	11,6	10,8	10,0
2	11,6	10,8	9,6	9,3	10,9	10,5	9,6	11,7	10,9	9,6
3	11,9	11,4	11,0	10,4	11,3	10,8	9,7	11,0	10,6	10,4
4	12,4	12,0	10,9	10,4	11,6	10,6	10,0	11,8	10,3	9,0
5	11,8	11,5	11,0	10,2	11,6	11,0	10,6	11,4	10,9	10,6
6	11,9	11,0	10,9	10,6	11,3	11,0	10,5	11,2	11,0	10,6
7	11,0	10,4	9,4	9,1	10,5	10,7	9,4	10,6	10,3	9,7
8	12,9	12,0	11,2	10,9	12,5	11,7	11,2	12,2	11,5	9,1
9	11,7	11,0	10,6	10,3	11,4	10,9	10,7	11,2	10,5	10,2
10	11,0	10,7	11,0	10,9	10,9	10,5	10,2	10,9	10,5	9,9
11	11,8	11,9	11,0	11,0	11,9	10,5	10,6	11,0	10,3	10,3

dass mit allen 3 Produkten eine genügende Verbesserung der Hitzebeständigkeit erreicht werden konnte, wobei allerdings zumeist Lösungen mit mindestens 10% Trockensubstanz eingesetzt werden

mussten, um einen Schrumpfungswert unter 10% zu erhalten. Das Ergebnis ist auch von der Art der Nachgerbung abhängig, sichere Ergebnisse konnten nur bei den Nachgerbungen 1 und 2 (Mimosaextrakt) und bei der Nachgerbung 7 erhalten werden, in einigen Fällen wurden auch brauchbare Resultate auf Leder mit den Nachgerbungen 3 und 4 (Chromnachgerbung), 8 und 10 erhalten. Es ist schwer, zwischen den 3 Produkten qualitätsmäßige Unterschiede festzustellen. Wenn man die Versuche insbesondere bei den Nachgerbungen 1 vergleicht, wurden die besten Ergebnisse mit Xeroderm S und Silicon WL 3 erhalten.

Die Prüfung der Entflammbarkeit nach DIN 53 328 mit dem Schwenkbrennverfahren fiel bei allen mit Siliconen behandelten Ledern negativ aus. Hinsichtlich ihrer äußeren Beschaffenheit (Aussehen, Weichheit) erfuhren die Leder durch die Behandlung mit den verschiedenen Silicon-Produkten keine nachteiligen Veränderungen.

2. Protiflam

Bei dem Protiflam handelt es sich um eine Kombination aminierter organischer Phosphorverbindungen mit speziellen Emulatoren (Chemische Fabrik Kreussler & Co, Wiesbaden). Das Produkt konnte in wässriger Lösung eingesetzt werden und wurde daher mit steigender Konzentration im Walkfass eingewalkt. Wie Tabelle 5 zeigt, ist das Produkt aber nur beschränkt einsatzfähig, eine befriedigende Verbesserung der

Tabelle 5:

Tabelle 5

Flächenschrumpfung bei 200° C nach Behandlung mit steigenden Mengen von Protiflam

Nachgerbung Nr.	ohne	0,25%	0,5%	2,5%	5%	7,5%	10%
1	12,1	9,7	11,3	13,4	15,9	16,5	17,7
2	11,6	9,7	10,0	16,4	19,6	20,4	22,2
3	11,9	11,7	11,6	13,5	15,5	16,6	17,2
4	12,4	11,0	10,9	13,5	14,5	14,6	15,2
5	11,8	10,5	10,0	13,7	15,2	16,6	17,5
6	11,9	11,2	11,5	13,3	14,2	16,5	20,0
7	11,0	9,7	9,9	16,4	17,4	18,9	18,2
8	12,9	11,	14,3	16,3	18,7	20,0	20,1
9	11,7	10,0	12,5	14,9	16,8	17,3	18,6
10	11,0	11,4	13,9	14,9	16,9	18,8	24,0
11	11,8	11,7	12,6	12,6	17,3	20,6	20,9

Hitzebeständigkeit konnte nur mit niedrig konzentrierten Lösungen erhalten werden und auch hier nur insbesondere bei den Ledern 1 und 2 (Nachgerbung Mimosa-Extrakt), der Nachgerbung 7 (Lutan B) und an der Grenze auch noch bei den Nachgerbungen 5 und 9. Auch hier lag in allen Fällen der

Schrumpungsgrad dicht an der Maximalgrenze von 10%. Mit steigender Konzentration der Behandlungslösungen wurde wieder eine erhebliche Verschlechterung der Werte erhalten. Auch bei Einsatz von Protiflam wurde keine Entflammbarkeit der Leder und kein nachteiliger Einfluss auf die äußere Beschaffenheit der Leder festgestellt.

3. Diofan 230 D

Das Produkt ist ein Vinyliden-Mischpolymerisat (BASF), das in wässriger Lösung eingewalkt werden kann, was für den Einsatz in der Lederindustrie von wesentlichem Vorteil ist. Es wird in Kombination mit Antimontrioxyd verwendet, einem Produkt, das auch auf anderen Gebieten (z. B. Kunststoffen) oft als feuerhemmender Zusatz zugegeben wird. Die Herstellerfirma empfiehlt als Standard-Rezeptur eine Mischung von 100 Teilen Diofan 230, 10 Teilen Antimonoxyd und 890 Teilen Wasser. Wir haben auch eine Reihe anderer Mischungsverhältnisse erprobt, die Werte in Tabelle 6 zeigen aber, dass die besten Ergebnisse mit der angeführten Mischung erhalten wurden, und zwar weitgehend unabhängig von der Art der Nachgerbung. Immerhin übt aber auch hier die Art der Nachgerbung einen erheblichen Einfluss auf die Intensität der Verbesserung der Hitzebeständigkeit aus, wobei die besten Ergebnisse bei den Nachgerbungen 6 (6,3%), 8 (8,2%), 4 (8,7%) und 2 (8,9%) erhalten wurden. Die Prüfung auf Entflammbarkeit ergeben bei allen Ledern dieser Gruppe einen negativen Befund. In der äußeren Beschaffenheit waren die mit Diofan 230 D behandelten Leder durchweg etwas fester im Griff als die unbehandelten Leder.

Tabelle 6:

Tabelle 6

Flächenschrumpfung bei 200° C nach Behandlung mit steigenden Mengen von Diofan 230 D

Nachgerbung Nr.	ohne	75 T Diofan 7,5 T Sb ₂ O ₃ 917,5 T Wasser	100 T Diofan 10 T Sb ₂ O ₃ 890 T Wasser	130 T Diofan 13 T Sb ₂ O ₃ 857 T Wasser	150 T Diofan 15 T Sb ₂ O ₃ 835 T Wasser
1	12,1	13,5	9,6	10,4	10,4
2	11,6	11,3	8,9	10,4	12,2
3	11,9	14,8	9,8	11,0	12,5
4	12,4	14,7	8,7	11,4	12,2
5	11,8	13,7	9,3	8,6	10,5
6	11,9	12,1	6,3	11,2	12,0
7	11,0	14,1	9,2	11,0	12,7
8	12,9	13,4	8,2	12,0	14,4
9	11,7	14,0	11,4	12,5	12,5
10	11,0	13,6	10,4	10,7	14,0
11	11,8	14,4	10,3	10,8	12,7

4. Disflamol TP fest und Disflamol TCA flüssig

Bei den beiden von Bayer, Leverkusen, hergestellten Produkten handelt es sich um Phosphorverbindungen, und zwar bei Disflamol TP fest um Triphenylphosphat, bei Disflamol TCA flüssig um Trichloräthylphosphat. Die Werte in Tabelle 7 zeigen, dass beide Produkte unter bestimmten Konzentrationsbedingungen die Hitzebeständigkeit von Leder beträchtlich verbessern. Das Disflamol TP fest hat seine günstigste Wirkung bei niedrigen Konzentrationen von 1 bzw. 2,5%, während bei höherer Konzentrationen zumeist wieder eine Verschlechterung eintritt (außer bei den Nachgerbungen 6, 7 und 10). Das Disflamol TCA flüssig bewirkt dagegen bei allen Konzentrationen und auch bei den meisten Nachgerbungen unter geeigneten Bedingungen Werte unter 10%. Die Entflammbarkeit war bei allen mit diesen Produkten behandelten Ledern negativ. In der äußeren Beschaffenheit wiesen die behandelten Leder bei höheren Konzentrationen eine etwas geringere Geschmeidigkeit auf, so dass es sich empfiehlt, die Produkte in nicht zu hoher Konzentration (nicht über 5%) einzusetzen.

Tabelle 7:

Tabelle 7

Flächenschrumpfung bei 200° C nach Behandlung mit steigenden Mengen Disflamol

Nachgerbung Nr.	ohne	Disflamol TP (fest)				Disflamol TCA (flüssig)			
		1%	2,5%	5%	10%	1%	2,5%	5%	10%
1	12,1	7,9	10,7	11,0	11,1	9,6	9,0	8,3	8,6
2	11,6	9,4	9,9	10,5	10,6	8,2	9,4	9,0	8,9
3	11,9	10,5	10,9	12,9	12,5	8,2	9,0	9,3	8,0
4	12,4	9,0	11,8	13,2	13,8	9,1	9,9	9,0	9,2
5	11,8	10,6	10,7	10,4	10,7	9,5	10,0	10,0	8,7
6	11,9	9,8	9,7	9,7	10,9	11,8	11,0	8,5	8,0
7	11,0	8,3	9,5	9,9	10,0	8,0	9,0	9,3	8,8
8	12,9	10,6	10,5	11,8	10,2	10,8	11,2	12,1	8,8
9	11,7	11,6	10,8	11,2	11,9	11,2	11,4	11,8	9,0
10	11,0	9,2	10,0	10,0	9,8	10,0	10,9	10,7	11,0
11	11,8	12,5	11,5	11,7	12,0	11,2	10,8	10,1	9,7

5. R/M-Refset

Es gibt eine Reihe von Refset-Produkten, die im Rahmen des NASA-Programmes für die Raumfahrt zur Verminderung der Entflammbarkeit, d. h. zur Herstellung nicht brennbaren Papiers und anderer nicht brennbarer Materialien entwickelt wurden. Die NASA (National Aeronautics and Space Administration) Houston/Texas hat uns an die R/M-Raybestos Manhattan International, 205 Middle-Street, Bridgeport/Conn verwiesen, von der wir das Produkt R/M-Refset 3788 mit 45% Festgehalt bezogen. Wir haben nur diese Type untersucht, die uns als günstig empfohlen wurde, können also nicht entscheiden, ob unter Umständen mit anderen Typen noch bessere Werte erhalten werden. Es handelt sich bei den Refset-Produkten um Fluorelastomere, die wir in Methyläthylketon gelöst einsetzen.

Die Ergebnisse in Tabelle 8 zeigen, dass die Wirkung in entscheidendem Maße von der Art der Einwirkung abhängig ist. So konnten wir z. B. beim Tauchen nur in 2,5%iger Lösung bei einer Reihe von Ledern brauchbare Ergebnisse erhalten. Beim Einwalken war die Konzentrationsspanne, mit er

brauchbare Schrumpfungswerte erhalten wurden, breiter (2,5 bis 5%, teils auch 2%) und der Grad der Verbesserung erheblich größer. Auch hier spielt die Art der Nachgerbung eine gewisse Rolle. Die günstigsten Werte wurden beim Leder 7 (5,8%) und 5 (6,3%) erhalten, aber auch bei den meisten anderen Ledern wurden Werte zwischen 7 und 9% festgestellt. Da die Fluorelastomere nicht billig sind, wird man sich natürlich stets bemühen, mit möglichst geringen Mengen auszukommen. Eine Entflammbarkeit der mit Refset behandelten Leder trat in keinem Falle ein. Dagegen macht sich beim Einsatz von höheren Refset-Konzentrationen (10%) eine gewisse Verhärtung der behandelten Leder bemerkbar, so dass auch aus diesem Grunde der Einsatz nicht zu sehr gesteigert werden sollte.

Tabelle 8:

Tabelle 8

Flächenschrumpfung bei 200° C nach Behandlung mit steigenden Mengen Refset R/M

Nachgerbung Nr.	ohne	Tauchen				Einwalken				
		0,25%	2,5%	5%	10%	1%	2%	2,5%	5%	10%
1	12,1	13,5	9,9	10,9	10,9	11,9	10,4	8,8	7,7	10,9
2	11,6	12,7	9,2	10,3	11,2	12,1	11,2	9,9	7,3	10,3
3	11,9	13,0	10,9	10,4	12,9	13,1	11,2	7,9	8,2	12,1
4	12,4	13,8	9,9	12,1	14,9	11,9	10,2	8,9	6,8	10,4
5	11,8	12,8	10,8	10,9	13,2	12,5	9,9	6,3	7,1	11,9
6	11,9	11,2	9,2	9,6	13,5	13,2	9,2	7,9	10,0	14,1
7	11,0	12,4	12,2	11,0	12,0	12,6	9,0	5,8	8,9	10,3
8	12,9	12,1	11,5	10,9	12,7	14,4	10,8	8,3	9,2	12,8
9	11,7	12,2	10,9	10,4	13,0	13,0	11,8	8,1	6,8	14,3
10	11,0	11,9	11,0	10,4	14,3	12,6	11,7	8,1	7,9	11,9
11	11,8	11,5	10,6	11,0	13,7	13,6	11,8	8,9	5,9	11,0

6. FluorelKF2140

Entsprechende Untersuchungen wurden auch mit dem Fluorel KF 2140 durchgeführt, das ebenfalls ein Fluorelastomer darstellt, also auf der gleichen Basis wie das R/M-Refset aufgebaut ist. Das Produkt, das von der Minnesota Mining and Manufacturing Co. mbH, Düsseldorf, geliefert wird, wurde ebenfalls in Methyläthylketon gelöst eingesetzt, und zwar in verschiedenen Konzentrationen durch Tauchen, Bürsten, Einwalken und Aufspritzen auf das Leder zur Einwirkung gebracht. Die Ergebnisse in Tabelle 9 zeigen, dass mit allen angewandten Methoden unter geeigneten Bedingungen recht befriedigende Ergebnisse erhalten werden können, dass aber auch hier die Art des Einsatzes von Einfluss auf den Grad der Verbesserung der Hitzebeständigkeit ist. Aus der Tatsache, dass bei diesem Produkt im Gegensatz zum Refset mittels Tauchens günstigere Ergebnisse als mittels Einwalken erhalten bzw. schon bei niedrigeren Konzentrationen günstigere Werte erreicht werden, möchten wir folgern, dass von Fall zu Fall und damit auch von Lederfabrik zu Lederfabrik die optimalen Bedingungen der Anwendung jeweils eingestellt werden müssen. Geschieht das, so können alle 4 Anwendungsmethoden zu günstigen Ergebnissen führen. Im übrigen sprechen die Zahlen der Tabelle 9 für sich, weitere Erläuterungen sind nicht erforderlich.

Tabelle 9:

Tabelle 9

Flächenschrumpfung bei 200° C nach Behandlung mit steigenden Mengen Fluorel KF 2140

Nachgerbung Nr.	ohne	Tauchen		gebürstet 5%	Einwälen				Aufsprühen			
		1%	5%		2%	3%	5%	10%	2,5%	5%	10%	10% 2x
1	12,1	8,6	9,2	8,2	12,4	10,7	9,7	8,0	9,1	9,7	9,4	8,4
2	11,6	8,6	8,6	11,0	10,2	10,5	9,2	7,2	8,6	8,1	8,0	8,6
3	11,9	8,5	8,7	9,4	12,2	10,7	8,9	7,7	9,5	9,8	9,5	9,4
4	12,4	8,6	8,9	10,1	11,5	11,4	9,0	8,3	10,2	10,4	10,2	7,6
5	11,8	10,2	9,2	8,1	13,9	13,7	10,0	8,7	10,6	10,1	9,1	7,8
6	11,9	9,7	9,2	8,8	13,3	13,2	12,8	8,0	9,9	9,6	8,6	6,9
7	11,0	8,9	7,9	8,9	12,5	12,6	11,2	9,0	10,7	10,0	8,7	7,4
8	12,9	12,2	11,4	8,1	13,0	12,5	11,0	8,0	10,4	10,3	7,1	7,1
9	11,7	9,7	9,7	10,2	13,6	12,9	12,6	8,8	9,6	9,0	9,7	6,1
10	11,0	8,1	7,9	8,6	14,7	13,2	10,8	7,8	10,2	10,0	9,4	7,4
11	11,8	9,1	9,1	9,1	12,4	12,5	10,9	8,5	9,1	8,6	7,1	6,8

Wie bei allen anderen Zusatzmitteln konnte auch hier keine Entflammbarkeit der behandelten Leder beobachtet werden. Die äußere Beschaffenheit der mit Fluorel behandelten Leder blieb bis zu Lösungskonzentrationen von 5% voll befriedigend, bei Verwendung in 10%iger Lösung machte sich eine leichte Verhärtung bemerkbar.

7.Hitzebeständigkeit bei 250 und 300 °C

In weiteren Versuchsreihen sollte das Verhalten der mit den bewährten Produkten nachbehandelter Leder bei Temperaturen aber 200 °C geprüft werden. Um aber diese Untersuchungen möglichst praxisnah zu gestalten, wurde die Hitze einwirkung jetzt auf 3 Minuten abgekürzt, da kaum anzunehmen ist, dass bei so hohen Temperaturen eine kontinuierlich längere Hitze einwirkung vorkommt. Sie wird immer nur kurzfristig eintreten, und wenn sie sich auch mehrfach wiederholt, so wird dazwischen doch immer wieder eine Abkühlperiode liegen, so dass es uns im vorliegenden Falle nicht mehr realistisch erschien, die Temperatureinwirkung auf 15 Minuten zu verlängern.

Die bei dieser Prüfung erhaltenen Ergebnisse sind aus Tabelle 10 zu ersehen. Die dort wiedergegebenen Werte für eine Hitze einwirkung von 250 °C lassen erkennen, dass unter den angegebenen Bedingungen natürlich auch die Nullwerte etwas günstiger lagen als bei längerer Hitze einwirkung, dass aber mit allen Produkten, unabhängig von der Art der Vorbehandlung, in Vergleich zu den Nullproben noch eine weitere Verbesserung der Hitzebeständigkeit erreicht werden konnte. Spricht man unter diesen Bedingungen Schrumpfungswerte unter 7% als günstig an, so sind die Behandlungen mit Xeroderm S, Diofan 230 D, Disflamol TCA und Fluorel KF 2140 als besonders günstig hervorzuheben.

Damit scheint aber auch eine gewisse Grenze erreicht zu sein. Bei einer Hitze einwirkung von 300 °C ist die Zahl der Werte, die wir als günstig bezeichnen möchten, schon wesentlich geringer. Natürlich liegen auch dort die Nullwerte entsprechend höher, aber wenn man hier wieder die Grenze von maximal 10% für Flächenschrumpfung zugrunde legt, so verbleiben nur noch die Produkte Diofan 230

D, Disflamol TP und Fluorel KF 2140 in 10%iger Lösung, die bei bestimmten Vorgerbungen diese Grenze einzuhalten gestatten. Über 250 °C wird also doch die Möglichkeit, mit Sicherheit eine genügende Hitzebeständigkeit zu erreichen, weitgehend problematisch.

8. Wasserdampfdurchlässigkeit

Im Hinblick auf eine einwandfreie Tragehygiene, die ja insbesondere bei ASA-Schutzartikeln von großer praktischer Bedeutung ist, wurde bei sämtlichen Versuchsledern, bei denen wir eine gute Hitzebeständigkeit erreicht hatten, auch die Wasserdampfdurchlässigkeit ermittelt, um festzustellen, inwieweit

Tabelle 10:

Nachgebungs-Nr.	250° C										300° C									
	ohne	Xero-derm 10%	Sili-con WL 12 10%	Diofan 230 D 100 T	Dis-fla. TP 10%	Dis-fla. TCA 10%	Ref-set 5%	Fluorel KF 2140		ohne	Xero-derm 10%	Sili-con WL 12 10%	Diofan 230 D 100 T	Dis-fla. TP 10%	Dis-fla. TCA 10%	Ref-set 5%	Fluorel KF 2140			
								5%	10%								5%	10%		
1	10,3	6,6	7,6	3,8	6,8	4,0	4,2	8,6	4,0	16,8	22,9	18,0	6,9	9,2	10,0	17,0	16,4	9,0		
2	10,9	5,3	7,3	5,5	8,4	4,8	6,8	4,8	3,6	19,0	24,0	23,0	13,2	8,7	13,5	19,0	16,9	10,0		
3	11,3	5,8	7,7	4,8	7,9	5,5	3,7	7,4	4,5	15,6	x	18,2	7,3	10,0	12,2	14,0	10,6	12,1		
4	10,5	3,9	10,3	3,7	7,7	4,1	6,3	9,6	6,0	17,4	x	15,2	12,8	9,0	15,8	16,6	11,4	11,1		
5	9,9	6,9	12,5	5,0	7,9	3,7	4,2	9,2	4,3	15,0	31,5	17,2	7,9	13,3	14,0	14,2	14,3	9,9		
6	10,0	5,1	10,9	4,0	9,2	6,1	8,7	9,9	4,6	19,0	30,4	16,1	12,2	17,0	14,8	11,7	12,4	9,6		
7	8,9	3,8	8,0	4,1	8,0	5,3	7,7	6,6	5,0	17,6	25,4	25,6	15,8	10,5	15,2	14,5	13,8	9,0		
8	9,8	5,1	8,6	4,5	9,0	6,9	9,7	8,6	4,5	19,2	15,2	16,0	10,0	19,5	20,9	11,5	13,9	8,9		
9	9,6	6,1	8,1	2,8	8,6	7,2	8,4	8,2	4,5	18,9	11,8	18,7	13,3	18,6	16,8	10,0	11,8	10,2		
10	9,0	7,3	8,4	3,8	7,4	5,9	9,3	4,8	3,0	14,5	13,8	18,9	10,6	9,4	10,3	14,2	12,4	8,0		
11	9,2	5,1	8,4	5,3	4,8	3,0	8,0	3,3	4,8	19,0	22,8	25,4	11,9	17,8	19,8	13,1	9,3	8,1		

diese unter Umständen durch die das Schrumpfungsverhalten verbessernde Behandlung beeinflusst wird. Die hierbei erhaltenden Ergebnisse in Tabelle 11 zeigen indessen einen nur relativ geringen Einfluss. Erfahrungsgemäß sind bei der Wasserdampfdurchlässigkeit die Schwankungen innerhalb des Leders sehr groß, so dass die Zahlen nur in gewissen Schwankungsbereichen miteinander verglichen werden können. Vergleicht man für jede Behandlung den Bereich der Schwankungen, so ergeben sich folgende Zahlen:

Ohne Behandlung 348-408

Xeroderm S: 317-363

Silicon WL 3: 316-375

Silicon WL 12: 312-360

Diofan230D: 317-349

Disflamol TP: 326-385

Disflamol TCA: 317-353

Refset: 320-387

Fluorel KF 2140 (5%): 316-380

Fluorel KF 2140 (10%): 315-369

Die vorstehenden Zahlen zeigen also, dass in allen Fällen der Bereich der Wasserdampfdurchlässigkeit bei den behandelten Ledern etwas niedriger liegt als bei den unbehandelten Ledern. Die Abnahme liegt aber in einer Größenordnung nicht über 10%, auch bei den behandelten Ledern ist also noch eine einwandfreie Wasserdampfdurchlässigkeit gewährleistet und daher kann trotz der vorgenommenen Behandlung das tragehygienische Verhalten in allen Fällen als einwandfrei bezeichnet werden.

Tabelle 11:

Tabelle 11

Wasserdampfdurchlässigkeitszahlen der mit verschiedenen Zusatzmitteln behandelten Leder

Nachgerbung Nr.	ohne	Xero- derm S 10%	Sili- con WL 3 10%	Sili- con WL 12 10%	Dio- fan 230D 100 T	Disfla- mol TP 10%	Disfla- mol TCA 10%	Ref- set 10%	Fluorel KF 2140	
									5%	10%
1	360	322	331	318	329	326	330	325	321	322
2	378	332	316	353	320	360	331	370	359	336
3	348	350	327	312	319	340	328	320	316	326
4	382	317	373	357	317	373	323	377	366	315
5	358	338	323	332	329	330	324	322	322	315
6	380	340	348	315	348	381	317	375	365	345
7	402	363	373	353	349	381	350	367	380	315
8	406	325	375	312	343	385	318	377	375	340
9	406	330	363	358	336	342	335	387	365	351
10	405	325	354	360	348	378	351	363	374	369
11	362	326	323	313	319	331	353	342	351	360

IV. Zusammenfassung

Dem abgeschlossenen Forschungsvorhaben war die Aufgabe gestellt, insbesondere im Hinblick auf den Einsatz von Leder für ASA-Artikel die Möglichkeiten der Steigerung der Hitzebeständigkeit zu untersuchen. Leder ist von Haus aus nur schwer entflammbar, glimmt höchstens, brennt aber nicht mit Flamme, erfährt jedoch bei höheren Temperaturen eine Flächenschrumpfung und in der äußeren Beschaffenheit mehr oder weniger starke Verhärtungen. Als Maßstab für eine gute Verbesserung der Hitzebeständigkeit wurde daher zugrunde gelegt, dass feucht klimatisierte Proben bei Einlagerung im Trockenschrank bei 200 °C über 15 Minuten eine Flächenschrumpfung bis zu 10% erfahren, nicht entflammbar sind und in ihrer äußeren Beschaffenheit weder durch die jeweilige Behandlung noch durch die Hitzeeinwirkung eine nennenswerte Beeinträchtigung erfahren dürfen. Unter diesem Maßstab ergaben sich folgende Ergebnisse:

1. Variationen in der Zusammensetzung des Leders hinsichtlich Chromoxydgehalt, Fettgehalt und Art der Nachgerbung haben keinen oder nur relativ geringen Einfluss auf die Hitzebeständigkeit des Leders. Auch bei extremen Variationen wurde in keinem Fall die obige Anforderung erreicht.
2. Die meisten in anderen Industriezweigen eingesetzten Flammenschutzmittel können zwar die an und für sich geringe Entflammbarkeit bei Leder noch etwas verbessern, sie vermögen aber keine echte Steigerung der Hitzebeständigkeit des Leders zu bewirken.
3. Dagegen konnten unter einer Vielzahl empfohlener Materialien einige Produkte ausgewählt werden, die ermöglichen, bei geeigneter Anwendung die Hitzebeständigkeit des Leders so zu verbessern, dass die obige Anforderung erreicht wird.
4. Die gleichen Mittel gestatten auch, bei Kurzprüfung von 3 Minuten eine Hitzebeständigkeit des Leders bis zu 250° C zu erzielen. Eine Hitzebeständigkeit bis zu 300° C konnte nur mit wenigen Produkten unter bestimmten Anwendungsbedingungen erreicht werden.
5. Die Wasserdampfdurchlässigkeit der Leder wird durch die Behandlung mit den ausgewählten Produkten nicht oder nur geringfügig beeinflusst.

Wir danken dem Ministerium für Wirtschaft, Mittelstand und Verkehr des Landes Nordrhein-Westfalen herzlich für die finanzielle Förderung dieser Arbeit. Ferner danken wir Frau Trude Walter für ihre verständnisvolle Mitarbeit bei der Durchführung der Untersuchungen.

Literaturverzeichnis

1. 6. Mitteilung: H. Herfeld und O. Endisch, ölfestimprägnierung von
2. Ledermanschetten, Gerbereiwissenschaft und Praxis, September 1969.
3. L. Lasserre, Gerbereiwissenschaft und Praxis, April und Juli 1953.
4. Dort auch Hinweise auf ältere Literatur.
5. L. Del Pezzo und A. Simoncini, Ref. Das Leder 1966, 305.
6. Farbwerke Hoechst, Gerbereiwissenschaft und Praxis 1967, 403.
7. J. Plapper, Das Leder 1969, 225.
8. H. Booth, JSLTC 1967, 440.
9. M. L. Happich, J. Naghski und W. Windus, JALCA 1968, 74.
10. C. W. Cater, JSLTC 1968, 239.
11. Vergl. z. B. H. Herfeld und W. Harr, Gerbereiwissenschaft und Praxis, Mai und Juni 1970.
12. H. Herfeld und W. Harr, Gerbereiwissenschaft und Praxis, Mai und Juni 1970, September 1970.

Kategorien:

[Alle-Seiten](#), [Gesamt](#), [Lederherstellung](#), [ledertechnik](#), [Lederpruefung](#), [Sonderdrucke](#), [Gerbung](#), [nachgerbung](#)

Quellenangabe:

[Quellenangabe zum Inhalt](#)

Zitierpflicht und Verwendung / kommerzielle Nutzung

Bei der Verwendung von Inhalten aus [Lederpedia.de](#) besteht eine Zitierpflicht gemäß Lizenz [CC Attribution-Share Alike 4.0 International](#). Informationen dazu finden Sie hier [Zitierpflicht bei Verwendung von Inhalten aus Lederpedia.de](#). Für die kommerzielle Nutzung von Inhalten aus [Lederpedia.de](#) muss zuvor eine schriftliche Zustimmung ([Anfrage via Kontaktformular](#)) zwingend erfolgen.

[www.Lederpedia.de](#) - Lederpedia - Lederwiki - Lederlexikon

Eine freie Enzyklopädie und Informationsseite über Leder, Ledertechnik, Lederbegriffe, Lederpflege, Lederreinigung, Lederverarbeitung, Lederherstellung und Ledertechnologie

From:
<https://www.lederpedia.de/> - Lederpedia - Lederwiki - Lederlexikon

Permanent link:
https://www.lederpedia.de/veroeffentlichungen/sonderdrucke/115_ueber_die_moeglichkeiten_der_steigerung_der_hitzebestaendigkeit_von_chromleder_fuer_arbeiterschutzartikel_asa-leder

Last update: 2019/05/02 18:42

