

132 über die Einlagerung von Polymeren in Leder zur Verbesserung der Ledereigenschaften

SONDERDRUCK aus LEDER- und HÄUTEMARKT „Gerbereiwissenschaft und Praxis,, Dezember 1976, **Über die Einlagerung von Polymeren in Leder zur Verbesserung der Ledereigenschaften**

auszugsweise vorgetragen beim XIV. Kongreß der IULTCS in Barcelona am 23. 10. 1975.

W. Pauckner, Aus der Abteilung Forschung und Entwicklung der Westdeutschen Gerberschule Reutlingen

Einlagerung von Polymeren

In der vorliegenden Arbeit wird über Untersuchungen berichtet, durch irreversible Einlagerungen von Polymerisaten in das Fasergefüge des Leders die strukturellen Unterschiede bei Bullenmittelspalten und Schafleder auszugleichen und dabei die Eigenschaften nicht zu verschlechtern, sondern, wenn möglich, zu verbessern. Zur Einlagerung wurden sowohl feinteilige auspolymerisierte Acrylatbinder als auch Acrylatmonomere, die erst im Leder polymerisiert wurden, verwendet. Der Einsatz dieser Mittel erfolgte teils am nassen, teils am zwischengetrockneten Leder. Die Einsatzmengen betragen bei den auspolymerisierten Produkten 5% Trockensubstanz, bei den Monomeren 25 bis 40% auf das Trockengewicht des Leders. Die behandelten Leder ergaben durchweg eine geschlossene Oberfläche, kürzeren und dichten Schliff, bei den Schafledern auch einen feineren und glatteren Narben. Eine negative Einwirkung auf die Färbbarkeit konnte nicht festgestellt werden. Hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften konnte eine Verbesserung der Festigkeitseigenschaften erreicht werden, während das Wasserdampfspeichungsvermögen und die Wasserdampfdurchlässigkeit erwartungsgemäß eine gewisse Verminderung erfuhren, wodurch die tragehygienischen Eigenschaften in mäßigen Grenzen beeinflußt wurden. Das Eindringen der Zurichtung wurde durch die Einlagerungen vermindert, wodurch bei Nichtbeachtung dieses Umstandes eine schlechtere Verankerung der Zurichtung gegeben war.

The deposition of polymers in leather to improve leather properties.

In the following report the results are published of investigations concerned with the irreversible deposition of polymers within the fibre structure to level out the structural differences in bull middle-splits and sheepskins without adversely affecting their properties, but even, if possible, improving them. The resins deposited were either fine particle fully polymerized acrylate binders or acrylate monomers, which were subsequently polymerized in the leather. The application of these products was partly on wet leather and partly on crusted stock. The levels of application amounted to 5% solids of the polymerized products, or in the case of the monomers 25-40% based on the dry weight of the leather. The treated leathers all showed a tight surface, a shorter denser nap, and a finer smoother grain on sheepskins. A negative influence on their dyeing behaviour could not be established. With

regard to the physical properties an improvement in fastness properties was achieved. The water vapour absorption and the water vapour permeability were, as expected, reduced by a certain extent, which in turn considerably influenced the hygienic wearing properties. The polymer deposition reduced finish penetration, which could lead to poorer finish adhesion, if it was not carefully controlled.

Incorporation de polymeres au cuir en vue d'ameliorer ses proprietes.

Le present article rend compte des etudes realisees dans le do-main de l'incorporation irreversible de polymeres au sein de la structure fibreuse du cuir afin d'egaliser les refentes de cuir de bovin et les cuirs d'ovins, sans degrader leurs proprietes, mais au contraire, si possible en les ameliorant. — L'incorporation a ete realisee ä l'aide soit de liants acrylates polymerises en fines par-ticules, soit de monomeres d'acrylate destines ä ne se polymeriser qu'au sein du cuir. — Cette incorporation a ete effectuee soit au cuir humide, soit au cours d'une seche intermediaire du cuir. Les quan-tites introduites representant 5% de substance seche dans le cas du produit polymerise et 25 ä 40% du poids sec du cuir, dans le cas du monomere. — Les cuirs ainsi lraites ont montre une surface fermee, un velours plus court et plus dense et, pour les cuirs d'ovins, une fleur plus fine et plus lisse. Aucune action nefaste sur la tein-ture n'a pu etre decelee. — Quant aux proprietes physiques, ce pro-cede a permis d'ameliorer les proprietes de solidite, cependant que le pouvoir d'emmagasinement de vapeur d'eau et de permeabilite ä la vapeur d'eau ont, comme prevu, legerement diminue, sans pour autant que les proprietes d'hygiene au porter en soient notablement affectees. — La penetration du finissage est egalement moindre; si l'on n'y prend pas garde, il peut donc se produire une mauvaise fixation du finissage.

Sobre la introducción de polimeros en el cuero para mejorar sus propiedades

En el presente trabajo se informa sobre los estudios efectuados para compensar las defirencias estructurales de los serrajas cen-trales de cuero vacuno y de los curtidos ovinos mediante la incor-poración irreversible de polimeros en la estructura fibrosa del cuero, sin empeoras sus propiedades, sind mejorädolas en lo posible. Para esta incorporaciön se emplearon tanto ligantes de acrilato ya polimerizados, como monömeros de acrilato que se sometieron a polimerizaciön despues de ser introducidos en el cuero. La aplica-ciön de estos productos tuvo lugar, en parte, en el cuero hümedo y, en parte, en el cuero procedente de secado intermedio. Las cantidades empleadas fueron del 5% en peso de producto seco en el caso de productos polimerizados y del 25-40% en el caso de monömeros, todo ello referido a peso de cuero seco. Los cueros tratados presentaron claramente una superficie cerrada, una felpa más corta y compacta y, en el caso de curtidos ovinos, tambien una flor más fina y lisa. No se constatö efecto negativo alguno sobre la tintoriabilidad. Desde el punto de vista de las propiedas físicas se pudo conseguir una mejora de las propiedades de resistencia, mientras que la capacidad de acumulaciön de vapor de agua y de permeabilidad al vapor de agua experimentaron — como era de esperar — una cierta disminuciön dentro de unos limites moderados. La penetraciön del acabado disminuyö a causa de la introduc-ciön de polimeros, con lo que cuando no se tuvo en cuenta esta circunstancia se produjo un empeoramiento del anclaje del acabado.

strukturelle Aufbau des kollagenen Fasergefüges

Es ist bekannt, daß der strukturelle Aufbau des kollagenen Fasergefüges der tierischen Haut aus Fibrillen, Teilfasern und Fasern in der Gesamtfläche nicht einheitlich ist. Der Kernteil (Fläche vom Schwanz bis zum Hals und nach beiden Seiten bis zum Beginn der Bauchteile) enthält wesentlich kräftigere Fasern in sehr dichter Verflechtung. Der Halsteil ist bereits lockerer strukturiert, noch wesentlich dünner und lockerer miteinander verflochten sind die Fasern in den Bauchteilen, wobei insbesondere die Flamen, d. h. die Hautteile unmittelbar am Ansatz der Gliedmaßen eine besonders „lose“ Beschaffenheit aufweisen. In dem Maße, wie nichtkollagene Stoffe — wie z. B. Hautfett — in das Fasergefüge eingelagert sind, wird die Faserverflechtung noch lockerer, was sich am Fertigleder ebenfalls auswirkt, weil diese Einlagerungen während der Lederherstellung entfernt werden.

Dazu kommen noch erhebliche Unterschiede zwischen den verschiedenen Hautarten bzw. Geschlechts- und Altersstufen. Kuh- und Bullenhäute haben z. B. ein wesentlich lockereres — im Falle der Bullenhäute auch gröberes — Fasergefüge als Kalbinnen- und Ochsenhäute, Schaffelle sind viel lockerer strukturiert als Ziegen- und Haarschaffelle usw. Daraus ergeben sich in der Zurichtung und beim Verbraucher erhebliche Schwierigkeiten. So zeigt z. B. Schafbekleidungsleder und daraus hergestellte Lederbekleidung nach der chemischen Reinigungsbehandlung lappige Beschaffenheit, da das von Haus aus besonders lockere Fasergefüge des Schaffelles die mechanische Bearbeitung in der Reinigungsmaschine nicht oder nur beschränkt verträgt. Bei Bullenspalten erhält man, infolge ihrer grob- und langfaserigen Struktur, einen offenen und langfaserigen Velour, der die Verarbeitung erschwert und bei stark abfälligen Häuten und Fellen ergibt sich eine Verschlechterung des Ausschnittes hinsichtlich der Verarbeitung in Schuh- und Lederwarenindustrie.

Um diese strukturellen Unterschiede auszugleichen, wurde schon seit langem versucht, Fremdstoffe in das Leder einzulagern. Erwähnt seien vor allem die Einlagerungen sog. Harzgerbstoffe, die auf der Basis von Harnstoff-Formaldehyd, Melamin-Formaldehyd oder Dicyandiamid-Formaldehyd aufgebaut sind, wobei entweder die Monomeren oder deren Vorkondensate in das Leder eingelagert und dort auskondensiert werden. Über die Harzgerbung liegen zahlreiche Untersuchungen verschiedener Autoren 1) vor.

Die Harzgerbungen haben aber den Nachteil, daß es sich hier wenigstens zum Teil um echte Gerbungen handelt und diese Einlagerungen bei größeren Mengen zu Verhärtungen Veranlassung geben, und daß leicht Formalin abgespalten wird, das seinerseits Verhärtungen des kollagenen Fasergefüges bewirkt.

Weitere Untersuchungen haben sich mit der Einlagerung von Polymeren auf Basis von Estern der Acryl- und Methacrylsäure in pflanzlich gegerbtes Leder befaßt, um den Abnutzungswiderstand und die Wasseraufnahme zu verbessern. Die Verfahren konnten sich jedoch nicht durchsetzen, da sie zu kompliziert und zu teuer waren und außerdem die Wasserdampfaufnahme verschlechterten, sowie eine zu große Versteifung der Leder ergaben. Weitere Versuche wurden an ungegerbter Haut mit polymerisationsfähigen Substanzen durchgeführt, um eine Gerbwirkung zu erreichen. Die erhaltenen Leder waren aber zu „leer“, und weder das Gerbverfahren noch eine auf gleicher Basis aufgebaute „Unterlederimprägnierung“ konnte sich in der Praxis einführen.

Das gleiche gilt für Untersuchungen, die mit fertig polymerisierten Polyisobutylen und Polyisobutylenkautschuk Unterleder imprägnierten, damit aber die Porosität des Leders restlos unterbanden. Auch die zahlreichen Arbeiten über die Pfropfpolymerisation von ungegerbten Kollagen seien hier erwähnt. Jedoch handelt es sich hier um eine echte chemische Bindung zwischen Kollagen und Polymeren und damit um eine Änderung der Eigenschaften aufgrund einer chemischen Modifizierung. Schließlich wurden in neuester Zeit Arbeiten durchgeführt, die sich mit der

Durchtränkung des Leders mit fertig auspolymerisierten Produkten und auch Acrylatmonomeren beschäftigt, vor allem mit dem Ziel, Festigkeit, Losnarbigkeit, Wasserdampfverhalten und Färbbarkeit, zu beeinflussen, während der strukturelle Ausgleich innerhalb des Leders nur zweitrangig war. Bei unseren Untersuchungen sollte nun aber gerade versucht werden, durch irreversible Einlagerungen von Stoffen in das Fasergefüge des Leders die strukturellen Unterschiede innerhalb der Hautfläche bzw. des Felles auszugleichen und dabei dessen Eigenschaften möglichst zu verbessern, wobei es den Untersuchungen überlassen blieb, festzustellen, nach welcher Richtung hin sich solche Verbesserungen noch zusätzlich auswirken könnten. Bei den Einlagerungen war dabei nicht an gerbend wirkende Stoffe gedacht, da sich sonst dieselben Nachteile wie bei der Harzgerbung ergeben könnten, sondern vielmehr an Stoffe, die keine chemische Affinität zu bestimmten gerbaktiven Gruppen der Haut besitzen und somit bevorzugt in den locker strukturierten Teilen der Haut zur Ausscheidung gebracht werden können.

Dafür boten sich in erster Linie Polymerisate, d. h. Kunststoffdispersionen an, die in das gegerbte Chromleder gegen Ende der Naßzurichtung und zwar nach der Neutralisation eingebracht werden sollten.

In ersten Versuchsreihen haben wir daher mit der Einlagerung von auspolymerisierten, handelsüblichen Polymerisaten an Bullenmittelspalten und Schafledern begonnen, wobei die Polymerisate auf der Basis von Acrylaten aufgebaut waren. Dabei waren 3 der genannten Produkte reine Homopolymerisate, d. h. aus einer Komponente bestehend, und 5 Mischpolymerisate, die verschiedene Acrylatmonomere als Ausgangssubstanzen besaßen. Bei diesen Mischpolymerisaten enthielten 2 auch eine reaktive Endgruppe, die sich aus Gründen der Vernetzung evtl. nachteilig auswirken könnte. Alle auspolymerisierten Produkte hatten gemeinsam, daß sie als sog. Grundierungspolymerisate sehr feinteilig und weich eingestellt waren, was ein gutes Eindringungsvermögen gewährleistete und keine Verhärtung des Leders befürchten ließ.

Die Einarbeitung dieser handelsüblichen Produkte wurde nach dem Aufbroschieren (normale Broschur) der zwischengetrockneten Leder vorgenommen, wobei zwischen 1 und 5% Trockensubstanz – auf das Trockengewicht des Leders bezogen - eingesetzt wurde. Das bedeutet, daß bei einer normalen Konzentration von 40% der handelsüblichen Bindemittel zwischen 2,5% und 12,5% auf das Trockengewicht der Leder angewandt wurden. Die Einarbeitung der Polymerisate erfolgte folgendermaßen:

500% Wasser von 50° C 5% anionischer Licker 30 Min. Zugabe: 2,5%-12,5% Polymerisat (40%ig) 45 Min. Flotte ablassen, kurz spülen.

Die Aufnahme der Polymerisate war in einer Zeit von 45 Minuten vollständig. Nach dem Spülen wurden die Leder getrocknet, gestollt, geschliffen und gefärbt.

In weiteren Versuchsreihen haben wir die Einlagerung von Monomeren und deren Auspolymerisation im Leder durchgeführt. Die Versuche wurden ebenfalls an Bullenmittelspalten und Schafleder vorgenommen. Dabei gingen wir von vornherein von der Voraussetzung aus, nur Monomere zu verwenden, die sich leicht handhaben ließen, nicht zu teuer und vor allem physiologisch unbedenklich waren.

Aus diesem Grund schied Acrylnitril, obwohl es in vielen Mischpolymerisaten enthalten ist, aus, da die Gefahr von Vergiftungen zu groß war. Auch Methylacrylat ist nicht unbedenklich, wir haben es jedoch bei einem Versuch an Bullenmittelspalten unter Berücksichtigung aller Vorsichtsmaßnahmen eingesetzt. Neben dem erwähnten Methylacrylat wurde bei einer Behandlug der Bullenmittelspalte als Monomere noch Methylmethacrylat, Athylacrylat, Butylacrylat und als Copolymerisat eine Mischung aus Athylacrylat, Butylacrylat und Acrylsäure angewandt.

Bei den Schafledern wurden noch viele Abwandlungen des angeführten Mischpolymerisats durchgeführt, wobei gleichzeitig bei einigen Mischungen als 4. Komponente Methylacrylsäure mit zum Einsatz kam. Die eingesetzten Mengen an Monomeren betragen 20% und 40% auf das Trockengewicht der Leder.

Da bei den Monomeren das Ergebnis der Einlagerungen sehr stark von den Ausgangsbedingungen abhängt, haben wir zunächst Vorversuche unternommen und dabei festgestellt, daß die Temperatur der ausschlaggebende Faktor ist, um eine Polymerisation auszulösen, wobei selbstverständlich zwischen den einzelnen Monomeren wesentliche Unterschiede bestehen.

Die Tabelle 1 zeigt diese Tendenzen deutlich. Es läßt sich daraus ersehen, daß bei den eingeführten Monomeren unter bzw. bis 70° C kaum eine nennenswerte Polymerisation erfolgt. Eine Ausnahme bildet das Monomeregemisch. Hier tritt schon bei 60° C eine deutliche Umsetzung ein, so daß 50% der eingesetzten Monomere polymerisiert vorliegen. Dies dürfte auf die starke Reaktionsfähigkeit der Acrylsäuremonomeren zurückzuführen sein, wodurch dann die Kettenreaktion ausgelöst wird. Ab 80° C ist auch bei den anderen Monomeren eine gute Umsetzung mit Ausnahme des Butylacrylats gegeben. Bei diesem ist die Reaktionsfreudigkeit sehr gering und es ist nicht sehr wirtschaftlich, dieses als Einzelkomponente einzusetzen. Außerdem konnten wir bei den Vorversuchen feststellen, daß im Falle des Einsatzes von Monomeren eine Einarbeitung in das trockene Leder eine zusätzliche Verbesserung der Ausbeute, d. h. der eingelagerten Menge an Polymerisat, ergab. Nach diesen wichtigen Erkenntnissen wurde bei den weiteren Versuchen nach folgender Rahmenrezeptur gearbeitet:

200-300% Wasser auf Ledertrockengewicht + 5- 10% Emulgator auf Monomeregewicht 15 Min. bewegen + 20 und 40% Monomere auf Ledertrockengewicht 5—10 Min. bewegen + 0,05— 1% Ammonpersulfat auf Monomeregewicht 3 Stunden bewegen während der ganzen Zeit Temperatur auf mindestens 70° C, besser 80° C, halten + Ammoniak auf pH — 8 30 Min. bewegen abkühlen und Flotte ablassen.

Die nach dieser Rezeptur behandelten Leder zeigten durchweg Einlagerungsmengen von 50-70%, während bei Temperaturen unter 70° C meist nur Mengen zwischen 20—40% erhalten wurden. Eine gewisse Rolle spielt auch die Katalysatormenge, wobei durch Zusatz von etwas Natriumbisulfit der Reaktionsstart und Reaktionsablauf beschleunigt wurden, den ausschlaggebenden Faktor jedoch stellte einwandfrei die Temperatur dar. Die dadurch erhaltenen erhöhten Einlagerungsmengen wirkten sich natürlich in der Fülle der Leder deutlich aus.

Zu bemerken wäre noch, daß bei Eintritt der Polymerisation, welche eine exotherme Reaktion darstellt, Wärmebildung auftritt. Die Folge davon könnte bei größeren Ledermengen und damit höheren Monomerenangebot sein, daß eine nicht unbeträchtliche Temperaturerhöhung erfolgt, die sich auf die Leder nachteilig auswirken könnte. Hier müßte für eine Kühlung bzw. Ableitung der Wärme Sorge getragen werden. Bei unseren Versuchen, mit Mengen bis 50 kg Ledermaterial, konnten wir noch keinen nennenswerten Anstieg feststellen, wobei vielleicht die Verwendung eines Stahlfasses und eines Wasserbades eine ausschlaggebende Rolle spielte, da die Ableitung sehr gut war.

Ergebniss

Die sowohl mit den auspolymerisierten, handelsüblichen Produkten als auch mit den Monomeren behandelten Bullenmittelspalte und Schafleder wurden nach dem Trocknen, Stollen, Schleifen (Fleischseite) und Färben klimatisiert und anschließend hinsichtlich ihrer äußeren Beschaffenheit und physikalischen Eigenschaften untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse waren dabei folgende:

1. Äußere Beschaffenheit

In der äußeren Beschaffenheit zeigten sowohl die mit den auspolymerisierten, handelsüblichen Produkten, als auch die mit den Monomeren behandelten Bullenmittelspalte und Schafleder eine wesentlich geschlosseneren Oberfläche auf der Velourseite als das Ausgangsmaterial. Dies machte sich besonders bei den Bullenspalten bei sehr grobfaserigem, locker strukturierten Material, bei den Schafledern in den Flämengegenden bemerkbar. Ein Unterschied zwischen den in den Vorversuchen ausgewählten, einzelnen handelsüblichen Produkten bzw. den eingesetzten Monomeren und Monomerenmischungen konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Die Schafleder wiesen weiterhin auf der Narbenseite ein gleichmäßigeres und weniger losnarbiges Aussehen auf, wobei in den meisten Fällen gleichzeitig der Narben geschlossener und feiner war. Die Farbe der ungefärbten Narbenoberfläche, aber auch der Velourseite, war durchweg reiner und klarer als die der nicht behandelten Leder, was durch eine Aufhellung der ursprünglichen Lederfarbe durch die eingelagerten Polymerisatanteile erreicht wurde und für die Brillanz einer nachfolgenden Färbung sehr vorteilhaft ist.

Im Griff

waren alle Leder insgesamt voller. Das machte sich weniger bei den Bullenmittelspalten, da diese von Haus aus in der Gesamtdicke stärker waren, als bei den Schafledern bemerkbar. Diese zunächst rein gefühlsmäßige Feststellung wurde durch eine Dickenmessung an allen Schafledern durch eine Stärkenzunahme von im Mittel zwischen 10 und 30 % bestätigt. Mit dieser Dickenzunahme trat gleichzeitig bei den Schafledern eine Verfestigung der Struktur durch Füllung ein, so daß die vorherige Lappigkeit und auch der Zug geringer wurden. Letzteres konnte bei den Spalten nicht festgestellt werden. Mit der Zunahme der Fülle wurde bei allen mit auspolymerisierten, handelsüblichen Produkten und auch bei den mit Monomeren behandelten Ledern der Schliff dichter und kürzer. Ein Schmieren beim Schleifen konnte dabei bei den behandelten Ledern nicht bemerkt werden, auch wenn ein Einsatz von 12,5 % der handelsüblichen Produkte und von 40% der Monomeren auf Trockengewicht der Leder vorlag.

Die Färbbarkeit

der behandelten Bullenspalte und auch der Schafleder waren einwandfrei. Alle Leder wiesen bei gleicher Einfärbtiefe wie die unbehandelten Leder eine gute Egalität auf. Durch dieses gute Einfärbeverhalten der behandelten Leder wäre ein Schleifen auch nach der Färbung noch gegeben. Als besonderer Vorteil erwies sich die Klarheit und Reinheit der Färbung, sowie die Farbstärke an der Oberfläche. Letztere lag durchweg um 5-10% höher als die der unbehandelten Leder. Die Verbesserung der Brillanz der Färbung war darauf zurückzuführen, daß die Eigenfarbe des gegerbten Leders, wie schon vorher erwähnt, durch die Einlagerung von Polymerisat wesentlich heller wurde und damit der Abtrübungseffekt der Lederfarbe geringer war.

2. Festigkeitsverhalten

Wie aus Tabelle 2 für die auspolymerisierten Produkte zu erkennen ist, nahm die Zugfestigkeit durch die Einlagerungen deutlich zu. Dieses Verhalten war sowohl bei den Spaltledern, als auch bei den

Schafledern gegeben, wobei erstere jedoch in allen Fällen eine stärkere Zunahme der Festigkeit aufwiesen. Diese Verbesserung war dabei umso größer, je niedriger der Ausgangswert der unbehandelten Leder war. Bezüglich des Verhaltens der einzelnen Produkte untereinander konnte festgestellt werden, daß sich bei den handelsüblichen Produkten, mit und ohne reaktive Endgruppe eine gewisse Differenz ergab. Erstere wiesen grundsätzlich geringere Verbesserungen auf. Dies läßt auf eine teilweise Vernetzung der Faser mit den reaktiven Gruppen des Polymerisats schließen, so daß eine der Gerbung ähnliche Reaktion eintritt und damit ein verschlechternder Effekt gegeben ist.

Bei der Weiterreißfestigkeit konnte die gleiche Tendenz wie bei der Zugfestigkeit festgestellt werden. Grundsätzlich bewirkten alle eingesetzten, handelsüblichen Polymerisate eine Verbesserung, die im Falle der Spaltleder wieder höher als bei den Schafledern lag. Allerdings zeigten hier die Produkte größere Schwankungen, so daß die bei der Zugfestigkeit klar ersichtliche Linie nicht so ausgeprägt war und nicht gesichert schien.

Bei den ins Leder eingelagerten und dort erst auspolymerisierten Monomeren konnte, wie aus Tabelle 3 zu ersehen ist, ebenfalls die gleiche Gesetzmäßigkeit wie bei den auspolymerisierten Produkten beobachtet werden. Alle Monomeren ergaben durchweg hinsichtlich der Zugfestigkeit und Weiterreißfestigkeit Verbesserungen, wobei die Spaltleder auch wieder, wenn auch nicht so deutlich, bessere Werte aufwiesen.

Es scheint so, daß dieses Verhalten auf einen strukturmäßigen Unterschied zwischen Bullenhaut und Schaffell zurückzuführen sein dürfte und nicht eine Abhängigkeit von der Art der Einlagerung darstellt. Das wertmäßig schlechtere Verhalten der Monomeren gegenüber den handelsüblichen auspolymerisierten Produkten könnte von unterschiedlichen Einlagerungsmengen herrühren, da bei den ersteren eine fast vollständige Aufnahme erfolgt, bei den letzteren jedoch infolge der nur teilweisen Polymerisation geringere Mengen eingelagert werden. Eine gesicherte Tendenz bezüglich der Festigkeitseigenschaften in Abhängigkeit von den verwendeten Monomeren konnte nicht erkannt werden.

3. Dehnungsverhalten

Bei der bleibenden Dehnung und der Dehnung bei geringer Belastung (10 kp/cm²) trat, wie aus den Tabellen 4 und 5 zu erkennen ist, ein grundsätzlicher Unterschied zwischen Spaltleder und Schafleder zutage. Während bei den ersteren in beiden Dehnungseigenschaften die Tendenz einer Zunahme gegeben war, wiesen die Schafleder fast durchweg negative Werte auf. Dieses Verhalten war sowohl bei den auspolymerisierten, handelsüblichen Produkten als auch bei den verwendeten Monomeren gegeben. Allerdings konnte beobachtet werden — und das ist auch aus der Tabelle eindeutig ersichtlich —, daß auch bei den Spaltledern ein Rückgang der Dehnungswerte auftrat, wenn größere Mengen an Polymerisat eingelagert wurden. Das deutete darauf hin, daß bei Einlagerung größerer Mengen an Bindemitteln dieses die Dehnung übernahm und damit dessen Dehnung erfaßt wurde. Im Falle der Schafleder war dies von Anfang an der Fall und ergab einen gewissen Vorteil, denn die Formstabilität der Leder nahm durch die Einlagerung zu, gleichzeitig wurden damit auch die Trageigenschaften verbessert. Hinsichtlich der eingesetzten Produkte konnte beobachtet werden, daß die Polymerisate mit weicheren Eigenschaften (größere Weichheit) das Dehnungsverhalten weniger negativ beeinflussten als die „härteren„ Produkte. Dies ließ sich bei den Homopolymerisaten aus Monomeren im Falle des Butylarcrylats eindeutig feststellen.

4. Wasserverhalten

Im Wasserverhalten, d. h. hinsichtlich der Wasseraufnahme und des Wasserdurchtritts, waren deutliche Unterschiede vorhanden, die einmal von der Art der eingesetzten Produkte und von der Einlagerungsmenge abhingen. Die Wasseraufnahme war sowohl bei den auspolymerisierten, handelsüblichen Produkten als auch bei den eingesetzten Monomeren in fast allen Fällen geringer als vor der Behandlung. Dies zeigte sich nach 2 und auch nach 24 Stunden und traf auf beide Ledertypen zu. Die Verringerung der Wasseraufnahme lag dabei bei den handelsüblichen Polymerisaten zwischen 10% und 20%, bei den Monomeren zwischen 10 und 40%. Wie schon aus den Grenzen der Werte ersichtlich, hing diese Verringerung von den beiden oben angeführten Faktoren und zwar Einlagerungsmenge und Art des Polymerisats ab. Bei den Produkten mit freien, hydrophilen Gruppen, z. B. freien Säuregruppen bei Anwesenheit von Acryl- und Methacrylsäure oder reaktiven Gruppen, falls letztere noch frei vorlagen, konnte allgemein eine weniger deutliche Verminderung der Wasseraufnahme beobachtet werden als bei den Produkten, die nur hydrophobe Ketten besaßen. So trat bei den Produkten, die aus reinem Butylacrylat bestanden und bei Mischpolymerisaten, die viel Butylacrylat als Bestandteil enthielten, sehr deutlich zutage, daß die Wasseraufnahme immer mehr zurückging, da die Anquellbarkeit bzw. das Wasseraufnahmevermögen durch den Butylrest sehr stark gedämpft wurde. Hinsichtlich des Wasserdurchtritts ergaben sich zwischen den handelsüblichen Produkten und den verwendeten Monomeren bei beiden Lederarten grundsätzliche Unterschiede. Während bei den ersteren durchweg eine Verzögerung des Wasserdurchtritts erfolgte, war bei den Monomeren eine Beschleunigung festzustellen. Dies war zunächst unverständlich, konnte aber dann dadurch erklärt werden, daß beim Einarbeiten der Monomeren in das Leder eine verhältnismäßig große Menge an Emulgator eingesetzt wurde, welche wahrscheinlich zum überwiegenden Teil im Leder verblieb und damit die stärkere Wasserzügigkeit hervorrief.

5. Tragehygienisches Verhalten

Bezüglich der tragehygienischen Eigenschaften zeigten die behandelten Leder im Falle der auspolymerisierten Produkte, wie aus der Tabelle 6 hervorgeht, allgemein eine geringe Verschlechterung der Wasserdampfdurchlässigkeit und Wasserdampfspeicherung. Diese Verminderung war jedoch so minimal, daß dadurch der Tragekomfort kaum beeinträchtigt werden dürfte, da genügend Kapazität vom Leder her vorliegt, so daß keine Schwierigkeiten auftreten können. Unterschiede zwischen Spalt- und Schafleder ließen sich nicht feststellen, das gleiche zeigte sich auch bei den einzelnen Polymerisaten, es waren keine gesicherten Unterschiede vorhanden. Die gleiche Tendenz, wie bei den auspolymerisierten Produkten, war auch bei den Monomeren erkennbar (Tabelle 7). Sowohl bei der Wasserdampfdurchlässigkeit als auch beim Wasserdampfspeichungsvermögen wurden nur Verminderungen zwischen 0 und 13% erhalten, wobei die Werte unter 10% überwogen. Zwischen dem Spalt- und Schafleder konnte dabei kein gesicherter Unterschied festgestellt werden. Auch der Einfluß der einzelnen Monomeren war nur geringfügig, so daß hier ebenfalls keine gesicherte Tendenz vorlag und die Auswirkungen auf die tragehygienischen Eigenschaften durch einzelne Monomere nicht gegeben waren. Damit zeigten die Untersuchungen, daß ungünstige Einflüsse bei Einlagerungen von Acrylaten handelsüblicher Art und aus Monomeren gebildet, nur sehr gering und unwesentlich waren.

6. Einfluß auf die Deckfarbenzurichtung

Die mit den auspolymerisierten Produkten und den Monomeren behandelten Schafleder wurden im

Hinblick auf die Verwendung als Nappaleder (Bekleidung) anschließend mit einer Deckfarbenzurichtung versehen, um zu klären, ob durch die Einlagerung eine Beeinträchtigung der für die Zurichtung wichtigen Eigenschaften, wie Haftfestigkeit, Dauerbiegefestigkeit und Reibechtheit erfolgt. Der Auftrag der Zurichtung wurde dabei einmal nur durch Spritzen, das andere mal durch Plüschen und Spritzen vorgenommen. Nach der Fertigstellung der Zurichtung wurde das fertige Leder, wie üblich, einer Alterung unterzogen, dann klimatisiert und hinsichtlich der vorher angeführten Eigenschaften untersucht, die Aufschluß über die Gebrauchsfähigkeit der Zurichtung ergeben sollten. Bei der Prüfung der Haftfestigkeit zeigte sich, daß große Unterschiede durch die beiden Auftragsweisen gegeben waren, und zwar waren die mit Polymeren behandelten Leder durchweg besser in ihren Werten, wenn zunächst geplüschet und gespritzt wurde, während bei einer nur mittels Spritzen durchgeführten Auftragsweise grundsätzlich die Tendenz der Verschlechterung der Haftfestigkeitswerte bestand. Diese Erscheinung war sehr wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß im Falle des Spritzauftrages die Flüssigkeitsmenge und die Zeit zu gering waren, um das schon in das Leder eingebrachte und gealterte Polymerisat genügend anzuquellen und damit eine Verbindung für die nachfolgende Verankerung des Spritzauftrages zu schaffen. Die durch Spritzen aufgebraachte Schicht blieb vielmehr an der Oberfläche des Leders stehen, drang nicht in das Leder ein und lagerte sich nur oberflächlich ab. Dadurch wurde keine gute Verbindung mit dem Leder und den eingelagerten Polymerisaten erreicht, die Zurichtung schichtete stark und die Haftfestigkeit war wesentlich geringer als die der unbehandelten Leder und die der Leder, die durch die andere Auftragsweise (Plüschen und Spritzen) zugerichtet wurden. Bei letzteren ergab sich die bessere Haftfestigkeit dadurch, daß eine größere Flüssigkeitsmenge längere Zeit auf das Leder einwirkte und gleichzeitig eine mechanische Bearbeitung erfolgte, die dann bei den eingelagerten und gealterten Polymerisaten eine Anquellung erzielten und eine gute Verankerung des ganzen Zurichtfilms ermöglichten. Auch bei der Reibechtheit wurde ein ähnliches Ergebnis erhalten. Die behandelten Leder waren nicht besser, meist sogar etwas schlechter, wenn der Film nur oberflächlich saß, wie es im Falle der nur gespritzten Leder gegeben war. Dagegen zeigten die geplüschten Leder in der Reibechtheit deutlich bessere Werte, da hier gute Verankerung vorlag.

Im Falle der Dauerbiegefestigkeit konnten dagegen keine gesicherten Unterschiede festgestellt werden. Alle Leder lagen in der gleichen Größenordnung. Diese Tendenz dürfte vor allem darauf zurückzuführen sein, daß die verwendete Deckfarbe sachgemäß eingestellt war und damit eine genügende Flexibilität besaß.

Zusammenfassung

Die durchgeführten Untersuchungen im Hinblick auf die Einlagerung von Polymeren (Acrylaten) bei Schafleder und Bullenmittelspalten haben folgende Ergebnisse gebracht: 1. Der Griff, der Schliff, die Färbbarkeit und das Aussehen der Leder werden durch eine Behandlung mit Polymeren nicht negativ beeinflusst. Die Fülle der Leder nimmt vielmehr zu, der Schliff ist dichter und kürzer und die Färbung an der Oberfläche ist egalere und kräftiger, wobei gleichzeitig auch eine Schleifechtheit gewährleistet ist.

2. Die Zugfestigkeit und Weiterreißfestigkeit der Leder werden durch die Einlagerungen verbessert. Dabei ist die Verbesserung umso größer, je niedriger der Ausgangswert der unbehandelten Leder ist. Wird jedoch eine zu große Menge an Polymerisat eingelagert, sinken die Festigkeitseigenschaften ab, da dann die Festigkeitswerte des Polymerisats wirksam werden und diese die ausschlaggebende Komponente darstellt.

3. Das Dehnungsverhalten wird durch die Einlagerung unterschiedlich beeinflusst. Im Falle des Spaltleders ergibt sich eine teilweise Erhöhung infolge einer gewissen Schmierwirkung, im Falle des

Schafleders durchweg eine Erniedrigung. Diese Erniedrigung wirkt sich jedoch bei letzterem günstig aus, da dadurch eine bessere Formstabilität erreicht und das Trageverhalten im Hinblick auf die Verwendung als Bekleidungsmaterial wesentlich verbessert wird.

4. Die Wasseraufnahme und die Benetzbarkeit werden durch die Einlagerung vermindert. Das bedeutet, daß ein gewisser, wasserabweisender Effekt durch die Einlagerungen gegeben ist. Dies gilt allerdings ausschließlich für die auspolymerisierten handelsüblichen Produkte. Im Falle der eingesetzten Monomere wird die Benetzbarkeit meistens erhöht, da durch die bei der Polymerisation eingesetzten Emulgatoren, die größtenteils im Leder verbleiben, ein schnelleres Eindringen des Wassers gewährleistet ist.

5. Die tragehygienischen Eigenschaften werden durch die Einlagerung negativ beeinflusst. Wasserdampfdurchlässigkeit und Wasserdampfspeichervermögen werden grundsätzlich verringert. Diese Verminderung ist jedoch so gering, daß noch keine negativen Auswirkungen auf das Trageverhalten gegeben sind.

6. Bei der Zurichtung mit Appreturen und Deckfarben muß bei derartig behandelten Ledern darauf geachtet werden, daß die eingelagerten Polymeren genügend angequollen werden, um eine gute Verbindung mit den nachfolgenden Deckschichten zu erhalten, sonst ergibt sich eine schlechte Haftfestigkeit und Reibechtheit des Deckfilms.

Tabelle 1

Polymerisation von Monomeren bei verschiedenen Temperaturen

Monomere	60°C		70°C		80°C		85°C	
	Ausbeute in g	Ausbeute in %						
Methylmethacrylat	3,6	7,2	4,1	8,2	18,9	38,0	32,5	65,0
Äthylacrylat	3,6	7,2	10,8	21,6	30,2	60,5	33,0	66,0
Butylacrylat	3,8	7,6	5,9	11,8	6,9	13,8	7,3	16,6
Mischpolymerisat aus: Äthylacrylat 85 % Butylacrylat 8 % Acrylnäure 7 %	25,0	50	28,4	56,8	36,0	73,5	39,9	79,9

Tabelle 2

Festigkeitsverhalten von mit Polymeren behandelten Spalt- u. Schafleder
(auspolymerisierte Produkte)

Art und Menge des verwendeten Polymerisats	Zugfestigkeit		Weiterreißfestigkeit	
	Spaltleder Differenz in %	Schafleder Differenz in %	Spaltleder Differenz in %	Schafleder Differenz in %
1. 12,5 % Homopolymerisat	+ 61	+ 23,6	+ 13	+ 10
2. 12,5 % Homopolymerisat	+ 53	+ 28,9	+ 35	+ 19
3. 12,5 % Homopolymerisat	+ 48	+ 27,2	+ 25	+ 10
4. 12,5 % Mischpolymerisat	+ 45	+ 26,5	+ 8	+ 11,1
5. 12,5 % Mischpolymerisat	+ 51	+ 27	+ 17	+ 21,7
6. 12,5 % Mischpolymerisat	+ 23	+ 21,2	+ 29	+ 10
7. 12,5 % Mischpolymerisat	+ 19	+ 9,8	+ 19	+ 3,5
8. 12,5 % Mischpolymerisat	+ 23	+ 10,4	+ 15	+ 6,4

Tabelle 3 Festigkeitsverhalten von mit Polymeren behandelten Spalt- u. Schafleder
(Monomeren im Leder auspolymerisiert)

Art und Menge der verwendeten Monomeren	Zugfestigkeit		Weiterreißfestigkeit	
	Spaltleder Differenz in %	Schafleder Differenz in %	Spaltleder Differenz in %	Schafleder Differenz in %
1. 20 % Methylacrylat	+ 17,6	-	+ 37,9	-
2. 40 % Methylacrylat	+ 37	-	+ 26,6	-
3. 20 % Methylmethacrylat	+ 8,3	+ 55,5	+ 41,1	+ 16,6
4. 40 % Methylmethacrylat	+ 10	+ 6,6	+ 30,5	+ 13,9
5. 20 % Äthylacrylat	+ 26	+ 9,3	+ 27,6	+ 15,0
6. 40 % Äthylacrylat	+ 9,2	+ 1	+ 20	+ 11,5
7. 20 % Butylacrylat	+ 38,8	+ 24,1	+ 18,9	+ 38,1
8. 40 % Butylacrylat	+ 42,7	+ 9,2	+ 40,5	+ 14,3
9. 20 % Butylacrylat Äthylacrylat 85 P Acrylsäure 5 P 7 P	+ 16,6	+ 15,9	+ 55,5	+ 16
10. 40 % wie unter 9.1 Äthylacrylat 75 P Methylmethacrylat 25 P	+ 29,8	+ 20,7	+ 84	+ 10
1. 40 % Methylmethacrylat 25 P	-	+ 10,5	-	+ 14,9
2. 40 % Butylacrylat 50 P Methylmethacrylat 50 P	-	+ 13	-	+ 15
3. 40 % Äthylacrylat 85 P Butylacrylat 3 P Methylacrylsäure 7 P	-	+ 6	-	+ 3,7
4. 40 % Äthylacrylat 55 P Butylacrylat 3 P Acrylsäure 3,5 P Methylacrylsäure 3,5 P	-	+ 20,4	-	+ 16,0

Tabelle 4

Dehnungsverhalten von mit Polymeren behandeltem Spalt- und Schafleder
 (auspolymerisierte Produkte)

Art und Menge des verwendeten Polymerisats	Dehnung bei geringer Belastung 10 kp/cm ²		Bleibende Dehnung	
	Spaltleder Differenz in %	Schafleder Differenz in %	Spaltleder Differenz in %	Schafleder Differenz in %
1. 12,5 % Homopolymerisat	+ 10	- 10	+ 3	± 0
2. 12,5 % Homopolymerisat	+ 7	- 12,9	+ 14	- 6,7
3. 12,5 % Homopolymerisat	+ 5,5	- 15,4	+ 3	- 3,6
4. 12,5 % Mischpolymerisat	+ 13	- 9,4	± 0	± 0
5. 12,5 % Mischpolymerisat	± 0	- 5,6	+ 3	- 8
6. 12,5 % Mischpolymerisat	± 0	- 15,1	± 0	- 10
7. 12,5 % Mischpolymerisat	+ 7	- 15	+ 7	± 0
8. 12,5 % Mischpolymerisat	± 0	- 20	± 0	- 21,7

Tabelle 5 Dehnungsverhalten von mit Polymeren behandeltem Spalt- u. Schafleder
 (Monomere auspolymerisiert)

Art und Menge der verwendeten Monomeren	Dehnung bei geringer Belastung 10 kp/cm ²		Bleibende Dehnung	
	Spaltleder Differenz in %	Schafleder Differenz in %	Spaltleder Differenz in %	Schafleder Differenz in %
1. 20 % Methylacrylat	- 41,8	-	+ 21,7	-
2. 40 % Methylacrylat	- 42,5	-	+ 20,9	-
3. 20 % Methylmethacrylat	- 36	± 0	+ 21	- 3,3
4. 40 % Methylmethacrylat	- 42,3	- 25,4	+ 16	- 3,7
5. 20 % Äthylacrylat	- 40	+ 3,2	+ 26,1	± 0
6. 40 % Äthylacrylat	- 37,3	± 0	+ 9,7	- 16,7
7. 20 % Butylacrylat	- 50	+ 3,4	+ 30	- 2,5
8. 40 % Butylacrylat	- 62,5	+ 3,4	+ 45	± 0
9. 20 % Styrolacrylat	65 T	-	-	-
10. 20 % Ethylacrylat	5 T	+ 0	+ 12,5	- 10,5
11. 40 % Styrolacrylat	7 T	-	-	-
10. 40 % Styrol unter P.I.	- 20,9	- 13	+ 5	- 19,3
11. 40 % Methylacrylat	75 D	-	-	-
11. 40 % Methylmethacrylat	25 T	- 15,9	-	- 15,2
12. 20 % Butylacrylat	50 T	-	-	-
12. 40 % Methylmethacrylat	50 T	- 9,0	-	- 4,4
13. 10 % Methylacrylat	85 T	-	-	-
13. 10 % Ethylacrylat	8 T	± 0	-	± 0
13. 10 % Methylacrylsäure	7 T	-	-	-
14. 10 % Methylacrylat	55 T	-	-	-
14. 10 % Ethylacrylat	8 T	± 0	-	11,2
14. 10 % Acrylsäure	3,5 T	-	-	-
14. 10 % Methylacrylsäure	5 T	-	-	-

Tabelle 6 Verhalten gegen Wasserdampf der mit Polymeren behandelten Spalt- u. Schafleder
 (auspolymerisierte Produkte)

Art und Menge des verwendeten Polymerisats	Wasserdampfdurchlässigkeit		Wasserdampfspeichervermögen	
	Spaltleder Differenz in %	Schafleder Differenz in %	Spaltleder Differenz in %	Schafleder Differenz in %
1. 12,5 % Homopolymerisat	- 6,1	- 7	- 4	- 5,1
2. 12,5 % Homopolymerisat	- 4,8	- 5	- 3	- 3,4
3. 12,5 % Homopolymerisat	- 9,2	- 7	- 14,2	- 7,7
4. 12,5 % Mischpolymerisat	- 1,9	- 1	- 5,6	- 7,6
5. 12,5 % Mischpolymerisat	- 7,5	8,2	4,1	- 1,8
6. 12,5 % Mischpolymerisat	- 5,8	- 7,5	- 7,8	- 9,2
7. 12,5 % Mischpolymerisat	- 6,1	- 6,2	- 9,5	- 2,5
8. 12,5 % Mischpolymerisat	- 9	- 6,5	- 2,0	- 0,3

Tabelle 7 Verhalten gegen Wasserdampf der mit Polymeren behandelten Spalt- u. Schafleder (Monomere ansgopolymerisiert)

Art und Menge der verwendeten Monomeren	Wasserdampfdurchlässigkeit		Wasserdampfspeichervermögen	
	Spallleder Differenz in %	Schafleder Differenz in %	Spallleder Differenz in %	Schafleder Differenz in %
1. 20 % Methylacrylat	- 10	-	- 5,1	-
2. 40 % Methylacrylat	- 13	-	- 12,6	-
3. 20 % Methylmethacrylat	- 1,5	- 3,3	- 3,5	- 1,7
4. 40 % Methylmethacrylat	- 7,7	- 8,5	- 6	- 10
5. 20 % Äthylacrylat	- 4,6	- 3	- 7	- 7,8
6. 40 % Äthylacrylat	- 10	- 9	- 7,3	- 7,9
7. 20 % Butylacrylat	- 5,3	- 3,7	- 7,5	- 9,1
8. 40 % Butylacrylat	- 11,6	- 9	- 7,5	- 9,6
9. 20 % Äthylacrylat 85 T Butylacrylat 2 T Acrylsäure 7 T	- 4,9	- 3,4	- 3,1	- 13,4
10. 40 % wie 9.	- 7	- 8,2	± 0	- 12,3
11. 40 % Äthylacrylat 75 T Methylmethacrylat 25 T	-	- 3,2	-	- 9,1
12. 40 % Butylacrylat 50 T Methylmethacrylat 50 T Äthylacrylat 85 T	-	- 3,6	-	- 3,1
13. 40 % Äthylacrylat 0 T Butylacrylat 7 T Äthylacrylat 85 T Butylacrylat 0 T Acrylsäure 3,5 T Methylacrylsäure 3 T	-	- 9,5	-	± 0
	-	= 0	-	- 2,7

Wir danken dem Bundeswirtschaftsministerium für die uns über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen gewährte wertvolle finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Ferner danken wir Frau Renneisen und Herrn J. Muser für ihre verständnisvolle Mitarbeit bei der Durchführung der Untersuchungen und praktischen Versuche.

Literaturverzeichnis

1. J. H. Niedercorn, Leather and Shoes, 3 (1943), 20
2. H. Noerr u. W. Hees, Darmstädter Colloquiumsberichte 2 (1948), 3
3. M. Schwank, Das Leder 8 (1950), 3
4. H. Herfeld, Gesammelte Abhandlungen des Deutschen Lederinstitutes 7 (1951), 80
5. M. Mickleley, Das Leder 11 (1953), 287
6. W. Windus, JALCA 9 (1953), 513
7. A. Küntzel und E. Quendt, Das Leder 4 (1953), 73
8. R. Heyden u. J. Plapper, Das Leder 9 (1953), 215
9. G. Vago, Das Leder 2 (1965), 46
10. R. P. Hermoso, JALCA 2 (1945), 69
11. R. Oehler und T. J. Kilduff, JALCA 3, (1949), 151
12. H. Batzer u. Mitarbeiter, Chemiker Zeitung 17 (1952), 397; 24 (1952), 696 und 26 (1952), 756;

- Makromolekulare Chemie IX (1953), 116; Das Leder 7 (1953), 159 und 1 (1954), 5
13. R. Oehler, J. H. Davis und R. A. Kinmonth, JALCA 1 (1955), 16
14. J. R. Kanagy, JALCA 7 (1961), 323
15. L. A. Khismatullina, S. M. Levi und Y. A. Kikhitin, Vysokomolkul. Soedin 6 (1964), 473; Polymer Science UdSSR 6 (1964), 523; Das Leder 1 (1968), 15
16. K. P. R. Rao, K. T. Joseph und Y. Nayudamma, Das Leder 4 (1968), 77
17. F. Langmaier und A. Blazej, Kozarstvi 18 (1968), 301; Das Leder 4. (1969), 77
18. K. Studniarski u. J. Hankiewicz, Das Leder 1 (1971), 12
19. Y. Nayudamma, K. P. Rao u. K. T. Joseph, Das Leder 11 (1971), 259; Leather Science 19 (1971) 2, 27
20. K. Panduranga Rao, J. Polymere Science 9 (1971), 11, 3199
21. G. Vago u. J. Figuli, Tagungsbericht Budapest 1970
22. T. Yagabhuskana, K. P. Rao und K. T. Joseph, Leather Science 20 (1973), 9, 303
23. K. M. Zurabjan, Kozarstvi 13, (1963), 118; JALCA 5 (1964), 302
24. R. A. Reihsmann, JALCA 3 (1969), 101 und 5 (1970), 235; Das Leder 9 (1968), 229 und 9, (1969), 223
25. A. H. Korn, S. H. Fairheller u. E. M. Filachione, JALCA 3 (1971), 111; Das Leder 8 (1971), 175
26. A. H. Korn, M. M. Taylor u. S. H. Fairheller, JALCA 5 (1972). 229 und 6 (1973), 224
27. E. A. Harris jr., M. M. Taylor u. S. H. Fairheller, JALCA 5 (1972), 230 und 4 (1974), 182
28. N. N. Polutorova, L. V. Golubeva u. J. S. Sestakova, Koz.-obuvn.-prom. 14 (1972) 5, 30
29. N. J. Matekene, S. J. Trachtenberg, K. M. Zurabjan u. a., Koz.-obuvn.-prom. 14 (1972) 6, 60
30. K. M. Zurabjan, N. S. Zeltova Afonskaja u. a., Kozarstvi 22 (1972), 11, 298
31. S. H. Fairheller, E. H. Harris., jr., A. H. Korn, M. M. Taylor und E. M. Filachione, JALCA 5 (1973), 195; Das Leder 8 (1973), 173
32. W. R. Dyson, M. A. Knight und R. L. Sykes, ISLTC 2 (1973), 31
33. Ullmanns Encyklopädie, Band 14, 266-275
-

Kategorien:

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

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/132_ueber_die_einlagerung_von_polymeren_in_leder_zur_verbesserung_der_ledereigenschaften

Last update: 2019/05/02 11:07

