

65 Über die Möglichkeiten der Verbesserung der Lichtechtheit pflanzlich gegerbter Leder aus dem Jahre 1966

Einleitung

Unsere früheren Untersuchungen über die Chemischreinigungsechtheit von Bekleidungsleder [2] hatten gezeigt, dass eine Reihe handelsüblicher Leder hinsichtlich ihrer Lichtechtheit nicht den zu stellenden Anforderungen (möglichst Stufe 4 der Blauskala) entsprachen und nicht nur Änderungen in der Farbtiefe sondern auch Farbtonverschiebungen nach Braun erkennen ließen. Das war insbesondere bei den Ledern der Fall, die eine anteilige Gerbung mit pflanzlichen Gerbmateriale erfahren hatten, von denen bekannt ist, dass sie unter dem Einfluss des Lichtes mehr oder weniger ausgeprägte Dunklungen und Farbtonveränderungen erfahren. In Übereinstimmung damit zeigen Reklamationsfälle unserer Materialprüfanstalt immer wieder, dass namentlich bei grün, blau oder rot gefärbter Lederbekleidung schon nach kurzem Tragen Farbumschläge nach Braun auftreten. Es nützt in solchen Fällen nichts, besonders lichtechte Farbstoffe einzusetzen, wenn der Lederuntergrund von der Gerbung her nicht einwandfrei lichtbeständig ist. Man kann aber auch nicht auf Grund dieser Feststellungen unbedingt fordern, dass für die Herstellung solcher Leder ausschließlich die Chromgerbung eventuell in Kombination mit lichtechten synthetischen Weißgerbstoffen verwendet werden sollte, da die deutsche Lederindustrie zur Deckung ihres Rohhautbedarfs heute zu einem erheblichen Anteil Felle einführen muss, die schon im Ursprungsland, insbesondere Indien, eine Vorgerbung mit pflanzlichen Gerbstoffen erfahren haben, ohne dass der Käufer einen Einfluss auf die Art der verwendeten Gerbmateriale noch auf die Gerbintensität hätte. In anderen Fällen wird man auch bei einheimischen Häuten und Fellen oft auf eine zumindest anteilige Mitverwendung pflanzlicher Gerbstoffe nicht verzichten wollen, um bestimmte andere Ledereigenschaften günstig zu beeinflussen. Damit ergibt sich zwangsläufig die Frage, ob die Lichtechtheit und Reinigungsechtheit solcher Leder durch Nachbehandlungen verbessert werden kann. Da systematische Untersuchungen zu dieser für die Lederindustrie überaus wichtigen Frage nicht vorliegen, sollte in der durchgeführten Arbeit versucht werden, Verfahren zu entwickeln, die die Lichtechtheit und Reinigungsechtheit pflanzlich gegerbter Leder entscheidend zu verbessern gestatten, wobei ein solches Verfahren gerade im Hinblick auf die starken Schwankungen in der Beschaffenheit ostindischer vorgegerbter Ware ohne Rücksicht auf die Art der verwendeten pflanzlichen Gerbmateriale zuverlässig wirksam sein sollte.

Über die Faktoren, die die Lichtechtheit pflanzlich gegerbter Leder beeinflussen

Die ersten Untersuchungen wurden an Kalbfellen vorgenommen, die unter Einsatz von 25% Reingerbstoff verschiedener pflanzlicher Gerbmateriale bei unterschiedlichem pH-Wert gegerbt, nach der Gerbung nur abtropfen gelassen und ohne Auswaschen getrocknet wurden. Die Leder wurden dann hinsichtlich Lichtechtheit geprüft, nachdem sie zunächst den folgenden Nachbehandlungen unterzogen worden waren:

1. Ohne Auswaschen
2. Gründliches Auswaschen mit Wasser

3. Gründliches Auswaschen, dann Flotte mit Ameisensäure auf pH 3,0 einstellen
4. Gründliches Auswaschen, dann Flotte mit Ameisensäure auf pH 2,0 einstellen
5. Mit Alkali schwach entgerben, dann auswaschen
6. Wie 5., dann Flotte mit Ameisensäure auf pH 3,0 einstellen
7. Mit Alkali stark entgerben, dann aus waschen
8. Wie 7., dann Flotte mit Ameisensäure auf pH 3,0 stellen

Die Entgerbungen wurden nach folgenden Verfahren durchgeführt, alle Angaben auf Trockengewicht bezogen:

- Schwache Entgerbung : Die Leder wurden zunächst 30 Minuten mit 600% Wasser von 45 °C bei zweimaligem Wasserwechsel gespült und dann mit 600% Wasser von 40 °C und 1% Soda calc. 90 Minuten entgerbt. Anschließend wurden sie im frischen Bad mit 600% Wasser von 40 °C und 1% Emulgator wieder 30 Minuten behandelt und schließlich erneut 30 Minuten mit 600% Wasser von 40 °C bei zweimaligem Wasserwechsel gespült.
- Starke Entgerbung : Spülen und 1. Entgerbung wurde in gleicher Weise durchgeführt, wobei allerdings die Sodamenge auf 2,5% erhöht war. Dann wurde die Flotte abgelassen und im neuen Bad nochmals mit 600% Wasser von 40 °C, 2,5% Soda calc. und 6% Kochsalz 90 Minuten behandelt. Im Anschluss daran wurde das Spülen mit Emulgator und das nachfolgende Spülen mit zweimaligem Wasserwechsel wieder wie bei der schwachen Entgerbung vorgenommen.

Die Analysendaten der so behandelten Leder sind aus Tab. 1 ersichtlich. Sie zeigen, dass erwartungsgemäß auch bei der stärkeren Entgerbung bei weitem keine vollständige Entfernung der gebundenen Gerbstoffe möglich war, sondern eine recht intensive Gerbintensität mit einer Durchgerbungszahl zwischen 40 und 50 bestehen bleibt. Andererseits deutet aber die Abnahme der Durchgerbungszahl im Vergleich mit den Werten der nicht ausgewaschenen Leder doch darauf hin, dass schon bei der schwachen und erst recht bei der starken Entgerbung eine erhebliche Ablösung auch des gebundenen Gerbstoffes aus der Bindung an Hautsubstanz erfolgte.

Tabelle 1:

Tab. 1 Analysendaten der nicht ausgewaschenen, schwach und stark entgerbten Leder

Leder Nr.	Art des Gerbmateri als	pH der Gerbung	% organischer Auswaschverlust			Durchgerbungszahl		
			nicht ausgewaschen	schwach entgerbt	stark entgerbt	nicht ausgewaschen	schwach entgerbt	stark entgerbt
1	Quebracho, schwach sulfitiert	4,5	8,8	7,1	4,7	80,8	63,4	51,9
2		3,0	8,3	6,8	4,4	96,0	44,3	40,1
3	Quebracho, stärker sulfitiert	4,5	15,6	5,8	3,7	85,0	49,7	42,5
4		3,0	15,3	5,2	3,9	96,6	55,9	43,5
5	Mimosa	4,5	9,5	2,8	3,4	68,8	54,4	45,7
6		3,0	12,4	3,5	4,0	91,5	63,9	51,7
7	Kastanienholz	4,5	9,0	6,8	8,8	68,7	55,8	41,4
8	Eichenholz	4,5	13,8	5,6	6,4	70,1	61,3	59,1
9		3,0	13,9	7,5	8,6	98,3	79,6	74,5
10	Sumach	4,5	9,3	6,7	7,6	59,4	54,6	46,9
11		3,0	9,1	5,3	7,6	84,5	70,1	57,8
12	Myrobalanen	4,5	13,3	3,8	5,0	56,7	50,3	42,3
13		3,0	16,1	5,2	8,0	79,4	65,7	62,8
14	Gambir	4,5	13,0	4,6	7,3	56,7	50,5	33,5
15		3,0	14,0	4,1	5,7	71,6	61,6	50,1

Tabelle 2:

Tab. 2 *Bestrahlung der nicht ausgewaschenen Leder mit verschiedenen Lichtquellen*

Leder Nr.*	UV-Lampe		Xenotest- lampe	IR-Lampe		Besprüht mit UV- Absorber. Xenotest- lampe	Aus- gewaschen. Mit UV- Absorber gewalkt. Xenotest- lampe
	254 mμ	366 mμ		Hell- strahler	Dunkel- strahler		
1	3	2	1	1	4-5	1	1-2
2	3	2	1	1	4-5	1	1-2
3	3	1-2	1	1	4	1	1
4	3	1-2	1	1	4	1	1
5	3	2	1	1	5	1-2	2
6	3	2	1	1	5	1-2	2
7	5	4-5	3	3-4	5	3	3-4
8	5	4-5	2-3	3	5	3	3
9	5	4-5	2-3	3	5	3	3
10	4-5	4	4	4	5	4	4
11	4-5	4	4	4	5	4	4
12	5	4-5	4	4	5	4	4
13	5	4-5	4	4	5	4	4
14	4-5	3-4	2-3	2-3	5	3-4	3
15	4-5	3	2	2	5	3	2-3

* Bedeutung der Nummern siehe Tab. 1.

Die Untersuchung der verschiedenen Leder hinsichtlich Lichtecheit erfolgte normalerweise im Licht des Xenotestgerätes, dessen Emissionsspektrum dem des Tageslichts weitgehend entspricht. Die Bewertung der Lichtecheit erfolgte nach DIN 54003 unter Heranziehung des Blaumaßstabes im Bereich der Stufen 1-5, wobei die Stufe 1 als schlechte, die Stufe 5 als sehr gute Lichtecheit zu werten ist. Daneben haben wir auch Belichtungen mit einer Reihe anderer Lichtquellen durchgeführt, um zu klären, welche Gebiete des elektromagnetischen Spektrums in erster Linie für die Verfärbung pflanzlich gegerbter Leder verantwortlich sind. Wir verwendeten einerseits 2 verschiedene Ultraviolett-Lampen (UV-Lampen) mit den Wellenlängen 254 und 366 mμ und auf der Gegenseite Infrarot-Lampen, wobei im Falle eines Hellstrahlers (Klarsichtglas) auch noch Strahlen des sichtbaren Spektrums, im Falle des Dunkelstrahlers (Rubinglas) nur noch Infrarotstrahlen (IR-Strahlen) zur Einwirkung kamen. Dabei zeigte sich (Tab. 2), dass entgegen unseren Erwartungen die Farbänderungen bei Belichtung im UV-Licht mit 254 mμ sehr gering und bei einer Wellenlänge von 366 mμ nur wenig stärker waren, dann aber im sichtbaren Gebiet (Xenotestgerät) sehr stark anstiegen, um im reinen IR-Gebiet wieder abzusinken, so dass bei den Dunkelstrahlern auch bei den empfindlichen Gerbmaterien (Quebracho und Mimosa) kaum noch eine Farbänderung eintrat. Dabei muss im letzteren Falle allerdings berücksichtigt werden, dass durch die Einschaltung des Rubinglases nicht nur die Zusammensetzung des Lichts verändert, sondern auch die Intensität der Bestrahlung vermindert wurde. Jedenfalls zeigen die Versuche aber, dass für die Dunklung und Farbtonänderung pflanzlich gegerbter Leder in erster Linie nicht die kurzwelligen UV-Strahlen bzw. die langwelligen IR-Strahlen, sondern die Strahlen des sichtbaren Spektralbereichs in Betracht kommen. Das bestätigt auch, dass es grundsätzlich falsch ist, die Lichtecheit von Leder durch Behandlung unter der UV-Quarzlampe beurteilen zu wollen, sondern dass als sicherer Maßstab neben der direkten Behandlung im Tageslicht nur das Xenotestgerät in Betracht kommen kann.

In Übereinstimmung mit diesen Befunden steht weiterhin auch die Feststellung, dass durch

Behandlung des Leders mit UV-Absorbern eine Verbesserung der Lichtehtheit nicht erreicht werden konnte. Wie die diesbezüglichen Werte der Tab. 2 zeigen, hat ein Aufsprühen von UV-Absorbern (UV-Absorber Merck) auf die Oberfläche des nicht ausgewaschenen Leders überhaupt keine Verbesserung der Lichtehttheit erbracht und auch ein Einwalken von 10 °C des UV-Absorbers im Fass hat die Lichtehttheitswerte nur geringfügig verbessert. Der Weg der Verbesserung der Lichtehttheit von Ledern mit UV-Absorbern war also nicht gangbar.

Die Werte der Tab. 3 bestätigen die bekannte Tatsache, dass der Grad der Lichtehttheit pflanzlich gegerbter Leder in starkem Maße von der Art der Gerbstoffe abhängt. Wenn man hier zunächst von den vorgegebenen ostindischen Fellen absieht, die in dieser Serie noch nicht geprüft wurden, aber stets das weitaus ungünstigste Verhalten aufweisen, so zeigen die vorliegenden Kalbleder die stärkste Verfärbung mit der Echtheitsstufe 1 bei den mit Quebracho- und Mimosaextrakt gegerbten Ledern (Nr. 1-6), dann folgen schon etwas günstiger die mit Gambir (Nr. 14-15) und mit Eichenholzextrakt (Nr. 8-9) gegerbten Leder mit der Echtheitsstufe 2 bzw. 2-3 und das mit Kastanienholzextrakt gegerbte Leder (Nr. 7) mit der Echtheitsstufe 3. Die mit Myrobalanenextrakt (Nr. 12-13) und Sumachextrakt (Nr. 10-11) gegerbten Leder ergaben schließlich die besten Befunde mit der Lichtehttheitsstufe 4, obwohl gerade bei diesen Ledern infolge ihrer hellen Eigenfarbe Veränderungen des Farbtons sich am ehesten hätten erkennbar machen müssen. Wir haben daher bei unseren weiteren Untersuchungen nur noch die mit Quebracho-, Mimosa-, Kastanienholz- und Gambirextrakt gegerbten Leder und selbstverständlich die vorgegebenen ostindischen Bastardleder herangezogen, da sich bei ihnen alle Faktoren der Beeinflussung der Lichtehttheit am stärksten auswirken mussten.

Tabelle 3:

Tab. 3. Lichtehttheit der verschiedenartig behandelten Leder im Xenotestlicht

Leder Nr. *	Nicht aus- gewaschen	Ausgewaschen			Schwach entgerbt		Stark entgerbt	
		–	auf pH 3 gestellt	auf pH 2 gestellt	–	auf pH 3 gestellt	–	auf pH 3 gestellt
1	1	1	1	1	1-2	2-3	2	2
2	1	1	1	1	1-2	2-3	2	2
3	1	1	1	1	1	1-2	2	2
4	1	1	1	1	1	1	1-2	2
5	1	1-2	1-2	1	1-2	2-3	2	2
6	1	1	1	1	1-2	2	1-2	2
7	3	3-4	3-4	3	4	4	4-5	4-5
8	2-3	3-4	3-4	3-4	4	4	4-5	4-5
9	2-3	3-4	3-4	3-4	4	4	4-5	4-5
10	4	4	4	4	4	4	4	4
11	4	4	4	4	4	4	4	4
12	4	4	4	3-4	4	4-5	4	4-5
13	4	4	4	3-4	4	4-5	4	4-5
14	2-3	3	3	1-2	3-4	4-5	4	4-5
15	2	2-3	2-3	1	3	4	3-4	4-5

* Bedeutung der Nummern siehe Tab. 1.

Die Werte der Tab. 3 zeigen weiter, dass durch ein gründliches Auswaschen mit Wasser von 45 °C nur eine geringfügige, in ihrer Intensität keineswegs ausreichende Verbesserung der Lichtehttheit erreicht wird und dass ein nachträgliches Einstellen auf einen bestimmten pH-Wert ebenfalls keine

Verbesserung bringt. Durch ein mäßiges Entgerben konnte, insbesondere wenn die Leder nachträglich wieder sauer gestellt wurden, die Lichtechtheit namentlich bei den vier vorgenannten Gerbextrakten verbessert werden, wenn die Verbesserung auch für sich noch nicht ausreicht, um eine genügende Lichtechtheit zu gewährleisten. Eine starke Entgerbung brachte in dieser Versuchsreihe zunächst keine weitere Verbesserung, da die stark entgerbten Leder schon hornartig und recht dunkel auftrickneten, so dass nachträgliche Farbveränderungen durch Belichtung nur noch beschränkt festgestellt werden konnten. Eine starke Entgerbung verlangt daher zwangsläufig eine nachfolgende Nachgerbung mit lichtechten Gerbstoffen.

Entgerbung und Chromnachgerbung

Im Verfolg der im vorhergehenden Abschnitt erhaltenen Ergebnisse wurden in einer weiteren Versuchsreihe die gleichen, unterschiedlich gegerbten Leder 1-15 und außerdem drei verschiedenartig vorgegerbte ostindische Bastardleder (Nr. 16-18) zunächst gründlich ausgewaschen und dann folgender Nachbehandlung unterzogen:

1. Chromnachgerbung mit 2,1% Chromoxyd in Form von Kaliumbichromat und Chromlauge basisch. Nähere Angaben über die Durchführung der Nachgerbung siehe unter Abschnitt 4.
2. Starke Entgerbung, Pickel und Chromnachgerbung wie unter 1.
3. Starke Entgerbung, Bleiche mit Permanganat und Bisulfit, Pickel und Chromnachgerbung wie unter 1.

Durch eine Chromnachgerbung nach gründlichem Auswaschen wird, wie die Werte der Tab. 4 zeigen, die Lichtechtheit wesentlich verbessert. Andererseits wurde aber die Lederfarbe je nach der Art der verwendeten Gerbstoffe durch eine einfache Chromnachgerbung mehr und mehr mißfarben, wie das bei Chromnachbehandlungen pflanzlich gegerbter Leder leicht der Fall ist, so dass auf einem solchen Lederuntergrund insbesondere lichte Modetöne nicht mehr mit genügender Klarheit ausgefärbt werden können. Erhielten die Leder nach Arbeitsverfahren 2 zunächst eine Entgerbung und dann eine Chromnachgerbung, so war die Lichtechtheit noch etwas besser und die Leder entsprachen mit den Echtheitsstufen 4-5 durchaus den diesbezüglichen Anforderungen, doch traten auch hier ähnliche Missfärbungen ein, wenn auch in der Intensität wesentlich geringer als bei den Versuchen ohne Entgerbung. Wurde dagegen im Anschluss an die Entgerbung noch eine Bleiche mit Permanganat und Bisulfit eingeschaltet, so war die Lederfarbe natürlich nach der Chromgerbung ausgesprochen grünstichig, aber in allen Fällen sehr hell und gleichmäßig, so dass auf solchem Untergrund relativ helle Farbtöne gefärbt werden können. Außerdem war die Lichtechtheit dieser Leder durch die Einschaltung der Bleiche nochmals gesteigert und in allen Fällen völlig einwandfrei. Damit ist die Arbeitsweise 3 in vielen Fällen geeignet, die Lichtechtheit pflanzlich gegerbter Leder entscheidend zu verbessern, und wird daher für viele Leder ausreichend sein.

Eine Ausnahme machten dagegen die drei vorgegerbten ostindischen Bastardleder, bei denen nach dem Arbeitsverfahren 3 zwar ebenfalls die besten Ergebnisse erhalten wurden, die Lichtechtheit mit den Stufen 2-3 bzw. 3 aber noch nicht befriedigte. Das bedeutet, dass diese Leder durch die Art ihrer Vorgerbung wesentlich lichtunechter sind als die von uns hergestellten Kalbleder. Die Erkenntnis, dass vorgegerbte ostindische Bastardfelle sich in Bezug auf die Verbesserung ihrer Lichtechtheit besonders renitent verhielten und daher zugleich den besten Maßstab für die Brauchbarkeit eines Arbeitsverfahrens zur Verbesserung dieser Eigenschaft liefern, hat sich im Laufe dieser Arbeit immer wieder bestätigt. Es waren daher in Fortentwicklung der Arbeitsweise 3 noch weitere Versuche notwendig, um zu klären, inwieweit durch eine nochmalige Steigerung der Intensität der alkalischen Entgerbung und der Bleiche mit Permanganat und Bisulfit auch eine befriedigende Verbesserung der Lichtechtheit vorgegerbter Bastardfelle zu erreichen wäre, wobei allerdings mit zunehmender

Intensität dieser Behandlung auch mit einem gewissen Angriff auf das Fasergefüge des Leders und damit einer Verminderung der Festigkeitseigenschaften gerechnet werden musste.

Tabelle 4:

Tab. 4 Lichtechtheit chromnachgegerbter Leder

Leder Nr.*	Nicht ausgewaschen	Ausgewaschen		
		Chrom-nachgerbung	Stark entgerbt	
			Chrom-nachgerbung	Gebleicht Chrom-nachgerbung
1	1	3-4	4	4-5
2	1	3	3-4	4
3	1	3-4	4	4-5
4	1	3	3-4	4
5	1	3-4	4	4-5
6	1	3-4	4	4
7	3	4-5	4-5	5
8	2-3	4-5	5	5
9	2-3	4-5	5	5
10	4	5	5	5
11	4	5	5	5
12	4	5	5	5
13	4	5	5	5
14	2-3	4	4-5	4-5
15	2	4	4-5	4-5
16	1	2	2-3	3
17	1	1-2	2	2-3
18	1-2	2	2-3	3

* Bedeutung der Nummern siehe Tab. 1.

Nachbehandlung mit kationischen Produkten

Bevor der im vorhergehenden Abschnitt beschriebene Weg weiter verfolgt wurde, erschien es uns zweckmäßig, zunächst noch eine andere mögliche Entwicklungsrichtung zu prüfen, ob nämlich die Lichtechtheit pflanzlich gegerbter Leder auch ohne ein so starkes Entgerben und Bleichen verbessert werden könne, wenn man die Leder mit kationischen Produkten der verschiedensten Art nachbehandelt, insbesondere mit solchen Produkten, durch die eine gute Fixierung des pflanzlichen Gerbstoffs erreicht wird. Der eine von uns hatte zusammen mit Härtewig bei früheren Untersuchungen über die Verbesserung der Schweißbeständigkeit pflanzlich gegerbter Leder [3] mit solchen Produkten gute Ergebnisse erhalten und es lag daher nahe, sie auch hier einzuschalten, zumal solche Nachbehandlungen im Gegensatz zur Chromvorgerbung noch den Vorteil hätten, dass keine Eigenfärbung auftritt, sondern meist eine starke Aufhellung der Lederfarbe erreicht wird. Entsprechend wurden mit den Ledern, die mit Quebracho-, Mimosa-, Kastanienholz- und Gambirextrakt bei pH 4,5 gegerbt und nur ausgewaschen worden waren, Versuche durchgeführt, wobei eine Nachbehandlung mit Lutan O, Lutan B, Baykanol SR 52, Gerbstoff 55 A, Cassatan ML flüssig, Versuchsprodukt 270, Harnstoff + Formaldehyd, Retingan R 4 B, Drasil II und Relugan erfolgte. Die Leder wurden zunächst 2 Stunden aufbroschürt, 10 Minuten gespült, abgewelkt und dann den

nachfolgenden Behandlungen unterzogen, wobei die Prozentangaben sich auf das Abwelkgewicht beziehen.

- Versuch 1: Nachbehandlung mit Lutan O (BASF) Nachgerbung mit 70% Wasser von 20 °C und 10% Lutan O über 2 Stunden.
- Versuch 2: Nachbehandlung mit Lutan B (BASF) Arbeitsweise wie bei Versuch 1, aber mit 10% Lutan B.
- Versuch 3: Nachbehandlung mit Baykanol SR 52 (Bayer) Nachgerbung mit 100% Wasser von 20°C, 15% Baykanol SR 52 und 0,1% Essigsäure konz. über 2 Stunden.
- Versuch 4: Nachbehandlung mit Gerbstoff 55 A (Cassella) Nachgerbung mit 100% Wasser von 30 °C und 5% Gerbstoff 55 A. Nach 20 Minuten Zugabe von weiteren 5% Gerbstoff 55 A und 10% Wasser von 30 °C. Nach 20 Minuten Fixierung im gleichen Bad mit 0,6% Neutrigan C und 10% Wasser von 50 °C. Nach 10 Minuten nochmals Zugabe von 0,6% Neutrigan C und 10% Wasser von 50 °C. Nach weiteren 10 Minuten Zugabe von 2% Tamol GA und 10% Wasser von 50 °C, Walkdauer nochmals 30 Minuten.
- Versuch 5: Nachbehandlung mit Cassatan ML flüssig (Cassella) Nachbehandlung mit 50% Wasser von 35 °C und 10% Cassatan ML flüssig. Nach 30 Minuten Zugabe von 0,1% Oxalsäure (pH 4,3) und weitere Walkdauer von 45 Minuten.
- Versuch 6: Nachbehandlung mit Versuchsprodukt 270 (Cassella) Nachgerbung mit 70% Wasser von 20 °C und 10% des Versuchsprodukts 270 über 2 Stunden.
- Versuch 7: Nachbehandlung mit Harnstoff Formaldehyd Nachbehandlung mit 100% Wasser von 20°C, 8% Harnstoff + 5% Formaldehyd (100%ig) über 2 Stunden. Über Nacht in der Flotte, am nächsten Tag mit 2% Schwefelsäure konz. (1:3) ansäuern und 24 Stunden in dieser Flotte unter gelegentlichem Bewegen belassen. Der pH-Wert schwankte zwischen 1,7 und 1,9, er soll nicht über 2 liegen. Anschließend 2 Tage auf dem Bock, spülen, mit 200% Wasser von 40 °C und 1% Natriumbicarbonat neutralisieren (End-pH-Wert der Flotte 4,2) und nochmals 1i, Stunde spülen.
- Versuch 8: Nachbehandlung mit Retingan R 4 B (Bayer) 10% Retingan R 4 B wurde 1:1 verdünnt und innerhalb von 45 Minuten in das Leder eingewalkt.
- Versuch 9: Nachbehandlung mit Drasil II (Böhme Fettchemie) Nachbehandlung mit 70% Wasser von 25 °C und 10% Drasil II über 2 Stunden.
- Versuch 10: Nachbehandlung mit Relugan (BASF) Nachbehandlung mit 100% Wasser von 35°C und 10% Relugan, das in der vierfachen Wassermenge von 35 °C aufgeschlemmt und dann in drei Teilen mit je 20 Minuten Abstand zugegeben wurde. Gesamtlauddauer 1 Stunde.

Tabelle 5:

Tab. 5 Lichtechtheit der mit kationischen Produkten nachbehandelten Leder

Nachbehandelt mit	Quebracho	Mimosa	Kastanienholz	Gambir	Vorgegebene Bastardleder		
					1	2	3
Unbehandelt	1	1-2	3-4	3	1	1	1-2
10% Lutan O	2-3	2-3	4	4			
10% Lutan B	2-3	2-3	4-5	4			
15% Baykanol SR 52	1-2	2	3	4			
10% Gerbstoff 55 A	2-3	3-4	4	4	1-2	1-2	2
10% Cassatan ML flüssig	2-3	3	4	4-5	1-2	1-2	2
10% Versuchsprodukt 270	2	2	4	4			
Harnstoff + Formaldehyd	2-3	3-4	4	4	1-2	1-2	2
10% Retingan R 4 B	2-3	3-4	4	3-4	1-2	1-2	1-2
10% Drasil II	2	3	4	4			
10% Relugan	2	3	3-4	4			

Die Leder wurden anschließend über Nacht auf dem Bock gelassen, abgewelkt und getrocknet.

Die Xenotestwerte der Tab. 5 zeigen, dass sich die verschiedenen kationischen Produkte in Bezug auf die erreichbare Verbesserung der Lichtechtheit unterschiedlich verhielten. Am günstigsten waren die Ergebnisse mit Gerbstoff 55 A, Cassatan ML flüssig, Harnstoff + Formaldehyd und Retingan R 4 B. Bei manchen Ledern, z. B. bei den mit Kastanienholz- und Gambirextrakt gegerbten, war die erreichte Verbesserung befriedigend, um auch ohne zusätzliches Entgerben und Bleichen die Lichtechtheit so zu verbessern, dass ein ausreichender Xenotestwert erreicht wurde, wobei als Vorteil dieser Behandlung vor dem Nachchromieren auch eine gleichzeitig sehr starke Aufhellung der ursprünglichen Lederfarbe hinzukommt, was für die spätere Färbung von Bedeutung ist. Bei den mit Mimosa- und Quebrachoextrakt gegerbten Ledern und insbesondere bei den vorgegebenen ostindischen Bastardfellen reicht dagegen die so erhaltene Verbesserung in keiner Weise aus, um eine genügende Lichtechtheit zu erzielen, sie war vielmehr noch geringer, als sie mit starker Entgerbung und Chromnachgerbung bzw. mit starker Entgerbung, Bleiche und Chromnachgerbung (Tab. 4) erzielt wurde. In diesen Fällen kommt man daher um eine gewisse Entgerbung und ein eventuelles Bleichen nicht herum.

Kombination von Entgerbung, Bleiche und Nachbehandlung mit kationischen Produkten

Nach den Erkenntnissen des vorhergehenden Abschnittes haben wir in weiteren Versuchen die Leder zunächst schwach bzw. stark alkalisch entgerbt (siehe Abschnitt 1), teilweise wieder mit Ameisensäure auf pH 4,5 angesäuert und dann mit den ausgewählten günstigsten kationischen Produkten unter Verwendung der oben angeführten Arbeitsverfahren nachbehandelt. Nach den Werten der Tab. 6 wird schon bei schwacher Entgerbung auf diese Weise in allen Fällen eine wesentlich bessere Lichtechtheit erreicht, als mit den kationischen Produkten allein (Tab. 5), wobei sich diese Verbesserung naturgemäß bei den mit Mimosa- und Quebrachoextrakt gegerbten Ledern stärker auswirkt als bei den Ledern, die mit Kastanienholz- und Gambirextrakt gegerbt sind. Die so erreichte Lichtechtheit ist aber bei den ersteren Ledern auch erheblich besser als bei den Ledern, die nur eine schwache Entgerbung erfahren hatten (Tab. 3), so dass also auch der Einfluss der gleichzeitig mitverwendeten kationischen Produkte deutlich erkennbar ist. Durch ein Ansäuern wurde die Lederfarbe wohl heller, die Lichtechtheit aber nicht verbessert, teilweise sogar etwas ungünstiger. Durch die Verstärkung der Intensität der Entgerbung wurde die Lichtechtheit noch weiter erhöht, so dass die mit Mimosa-, Kastanienholz- und Gambirextrakt gegerbten Leder Werte zeigten, die voll den Anforderungen entsprechen, die man beispielsweise für Bekleidungsleder fordern muss. Daher ist bei vielen Ledern die Verbesserung, die man durch Kombination einer mittleren bis stärkeren alkalischen Entgerbung, Ansäuern und nachfolgender Behandlung mit den vier angeführten kationischen Produkten erreicht, völlig ausreichend, wobei hier nochmals betont sei, dass der Mitverwendung

dieser kationischen Produkte vor der Anwendung einer Chromnachgerbung auch deswegen oft der Vorzug zu geben ist, weil eine sehr helle Lederfarbe erreicht wird, die auch die Ausfärbung besonders heller Farbtöne gestattet. Bezüglich einer hellen und gleichmäßigen Lederfarbe stand Cassatan ALL flüssig an erster Stelle, dann folgte der Gerbstoff 55 A und Harnstoff + Formaldehyd und schließlich Retigan R 4 B.

Tabelle 6:

Tab. 6 Lichtechtheit der entgerbten und dann mit kationischen Produkten nachbehandelten Leder

Nachbehandelt mit		Quebracho	Mimosa	Kastanienholz	Gambir	Vorgegerbte Bastardleder	
						2	3
Unbehandelt		1	1-2	3-4	3	1	1-2
Schwach entgerbt							
Nicht angesäuert	10% Gerbstoff 55 A	3-4	3-4	4	4	2	2-3
	10% Cassatan ML flüssig	3-4	3-4	4	4	1-2	2
	Harnstoff + Formaldehyd	3-4	3-4	4-5	4-5	1-2	2
	10% Retigan R 4 B	3-4	3-4	4	4	1-2	1-2
Angesäuert	10% Gerbstoff 55 A	3	3-4	4-5	4	2	2
	10% Cassatan ML flüssig	3	4	4-5	4	2	2
	Harnstoff + Formaldehyd	3	3-4	4-5	4-5	2	2
	10% Retigan R 4 B	3	3-4	4	4	1-2	2
Stark entgerbt							
Nicht angesäuert	10% Gerbstoff 55 A	3-4	4	4-5	4-5	2-3	3-4
	10% Cassatan ML flüssig	3-4	4	4-5	4-5	2	2-3
	Harnstoff + Formaldehyd	3-4	4	4-5	4-5	2-3	3
	10% Retigan R 4 B	3-4	4	4-5	4-5	2	2
Angesäuert	10% Gerbstoff 55 A	3-4	4	4-5	4-5	3	3-4
	10% Cassatan ML flüssig	3-4	4	4-5	4-5	3	3
	Harnstoff + Formaldehyd	4	4	4-5	4-5	3	3-4
	10% Retigan R 4 B	4	4	4-5	4-5	3	3

In anderen Fällen reicht indessen auch die so erzielte Verbesserung der Lichtechtheit noch nicht aus. Das gilt in etwa für das mit Quebrachoextrakt gegerbte Leder, vor allem aber für die vorgegerbten ostindischen Bastardfelle. Auch hier wurden, wie Tab. 6 zeigt, die bisher besten Werte erhalten, die höher liegen, als bei der Nachbehandlung mit den kationischen Produkten für sich (Tab. 5) und auch günstiger, als sie mit einer Entgerbung und Chromnachgerbung erreicht wurden (Tab. 4), aber diese Werte reichen für eine einwandfreie Lichtechtheit noch nicht aus. Für die Behandlung solchen im Hinblick auf die Lichtechtheit besonders renitenten Ledermaterials erschien es daher erforderlich, die Entgerbung nochmals zu verstärken und vor allem nach dem Ansäuern auch wieder eine zusätzliche Bleiche mit Permanganat und Bisulfit einzuschalten, bevor die Nachgerbung mit den bewährten kationischen Produkten oder eine Chromnachbehandlung erfolgte. Die Entgerbung wurde daher - einem Vorschlag von Sandoz folgend - in dreimaliger Behandlung mit 2,5%, 2,5% und 2,0% Soda calc. mit gleichzeitigem Kochsalzzusatz und Zugabe eines Faserschuttmittels vorgenommen. Zur Durchführung dieser Entgerbung wurde das Ledermaterial zunächst 15 Minuten gespült und dann nach den folgenden Angaben behandelt, wobei sich die Prozentzahlen auf Trockengewicht beziehen:

1.Bad:

600% Wasser 35°C

0,5% Imerol HB 50 0,5% Sandozol NE 2,5% Soda calc.

80 Minuten walken, 15 Minuten mit fließendem Wasser spülen.

2.Bad:

600% Wasser 35°C

1% Cartan O 0,3% Sandozol NE 2,5% Soda calc.

80 Minuten walken, 15 Minuten mit fließendem Wasser spülen.

3.Bad:

600% Wasser 35°C

0,3% Sandozol NE 2% Soda calc. 6% Kochsalz

60 Minuten walken, 15 Minuten mit fließendem Wasser spülen.

Eine leichte alkalische Quellung und eine Transparenz der Blößen sind ein Zeichen genügender Entgerbung. Der pH-Wert der entgerbten und gespülten Leder soll bei etwa 7 liegen. Die Leder werden anschließend mit Ameisensäure auf pH 4,5 angesäuert und dann mit Permanganat und Natriumbisulfit nach folgenden Angaben, die sich jetzt auf Ausreckgewicht beziehen, gebleicht:

1.Bad:

400% Wasser 20 °C

5 g/l Kaliumpermanganat

30 Minuten walken, 5 Minuten spülen.

2.Bad:

400% Wasser 20 °C

60 g/l Natriumbisulfit

Nach 5 Minuten Zugabe von 7 g/l Ameisensäure 85%ig, 15 Minuten laufen lassen, 5 Minuten spülen.

Die nachfolgende Behandlung mit den kationischen Produkten erfolgte gemäß den früher gemachten Angaben. Wurde eine Chromnachgerbung verwendet, so wurde das Chrom teilweise in Form von Kaliumbichromat dargeboten, um ein tieferes Durchdringen und damit eine intensivere Fixierung des noch vorhandenen pflanzlichen Gerbstoffes zu gewährleisten. Insgesamt wurde 2,15% Chromoxyd verwendet und in folgender Arbeitsweise gearbeitet:

40% Wasser 25 °C

1,7% Kaliumbichromat

7% Chromlauge basisch

Tabelle 7:

Tab. 7 Lichtecktheit der sehr stark entgerbten, gebleichten und mit kationischen Produkten nachbehandelten Leder

Nachbehandelt mit	Quebracho	Mimosa	Kastanienholz	Gambir	Vorgegerbte Bastardleder	
					2	3
Unbehandelt	1	1-2	3-4	3	1	1-2
10% Gerbstoff 55 A	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
10% Cassatan ML flüssig	4-5	4	4-5	4-5	4	4-5
Harnstoff + Formaldehyd	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
10% Retingan R 4 B	4-5	4-5	4-5	4-5	4	4
Chrom	5	4-5	4-5	4-5	4	4

Nach 30 Minuten wurde 1,8% Natriumbisulfit (1:10 gelöst) in vier Raten zugegeben. Nach 2 Stunden blieben die Felle über Nacht im Fass (aber nicht in der Flotte) oder zugedeckt über Nacht auf dem Bock, wurden am nächsten Tag kurz gespült und mit 150% Wasser von 22 °C und 0,5% Natriumbicarbonat über 30 Minuten neutralisiert. Anschließend wurden sie wieder 15 Minuten gespült. Die Tab. 7 zeigt, dass mit dieser Arbeitsweise die bisher besten Ergebnisse erhalten wurden und bei allen Ledern, auch bei den vorgegerbten ostindischen Bastardfellen, mindestens die Stufe 4 erreicht wurde, die auf Leder allen Ansprüchen an die Lichtecktheit genügt. Zwischen den einzelnen Nachbehandlungsmitteln bestehen, soweit es die Verbesserung der Lichtecktheit anbetrifft, keine nennenswerte Unterschiede, so dass man sie etwa als gleichartig ansehen kann, wenn auch meist die Nachbehandlung mit Harnstoff + Formaldehyd eine Nuance besser war. Dagegen unterscheiden sie sich in der erreichten Lederfarbe, wobei die Chromnachgerbung immer eine ins grünlich gehende schmutzige Farbe ergab, die sich beim nachfolgenden Färben stets im Sinne einer nicht genügenden klaren Färbung insbesondere bei lichten Farbtönen ungünstig bemerkbar macht. Die Nachbehandlung mit Retingan R 4 B ergab von den kationischen Produkten meist die dunkelste Lederfarbe. Für die anderen drei Produkte kann dagegen keine für alle Gerbungen einheitliche Relation aufgestellt werden. Alle Produkte gaben stets eine gute Aufhellung und einen einheitlichen Ledergrund. Auf dem mit Mimosaextrakt gegerbten Kalbleder verhielt sich z. B. Cassatan ML flüssig am günstigsten, dann folgten Gerbstoff 55 A und Harnstoff + Formaldehyd, während bei den mit Quebrachoextrakt bzw. mit Kastanienholzextrakt gegerbten Ledern Harnstoff + Formaldehyd sich etwas günstiger als die beiden anderen Produkte verhielt. Man wird also von Fall zu Fall entscheiden müssen, welches Produkt für die jeweils vorliegende Vorgerbung auszuwählen ist.

Tabelle 8:

Tab. 8 Beeinflussung der Lichtecktheit durch Variation der eingesetzten Mengen der kationischen Produkte

Nachbehandelt	Menge %	Quebracho	Mimosa	Kastanien- holz	Vorgegerbte Bastardleder
Unbehandelt	—	1	1-2	3-4	1-2
Gerbstoff 55 A	10	4-5	4-5	4-5	4
	7,5	4-5	4-5	4-5	3-4
	5	4-5	4	4-5	3-4
	2,5	4-5	4	4-5	3-4
Cassatan ML flüssig	10	4-5	4-5	5	4
	7,5	4-5	4-5	5	3-4
	5	4-5	4	4-5	3-4
	2,5	4	4	4-5	3
Harnstoff + Formaldehyd	8	4-5	4-5	5	4
	4	4-5	4	5	3-4
	2	4	3-4	4-5	2-3
Chromnachgerbung		5	4-5	4-5	4

Nachdem damit der Weg gefunden war, die Lichtecktheit pflanzlich gegerbter Leder so zu verbessern, dass sie auch bei ungünstigen Verhältnissen allen Ansprüchen genügt, war schließlich noch zu klären, inwieweit aus Gründen der Kostenersparnis eine Herabsetzung der angewandten Mengen der kationischen Nachgerbprodukte vorgenommen werden kann, ohne die bisher günstigen Ergebnisse nennenswert zu verschlechtern. Wir haben daher entsprechende Versuche mit den drei uns am günstigsten erscheinenden kationischen Produkten unter Variation der eingesetzten Menge durchgeführt und die Chromnachgerbung ohne Mengenänderung des Vergleichs wegen nochmals mitlaufen lassen. Bei den in Tab. 8 zusammengestellten Ergebnissen sei betont, dass die bei diesen und den folgenden Versuchsserien verwendeten vorgegerbten Bastardleder aus einer neuen Lieferpartie stammten. Die Ergebnisse zeigen, dass vom Standpunkt der Lichtecktheit aus mit Verminderung der eingesetzten Mengen auch eine Minderung der Lichtecktheit eintrat, die wieder bei den vorgegerbten Bastardledern erheblich stärker als bei den anderen Ledern ausgeprägt war. Bei den meisten Ledern scheint eine gewisse Minderung der Einsatzmenge möglich, doch ist zu berücksichtigen, dass dabei teilweise Helligkeit und Gleichmäßigkeit der Lederfarbe ungünstig beeinflusst wurden, was sich wieder bei der nachfolgenden Färbung nachteilig auswirkt. So konnte z. B. bei den mit Quebrachoextrakt gegerbten Kalbledern sogar noch mit 2,5% der kationischen Produkte eine völlig ausreichende Lichtecktheit erreicht werden, aber die Lederfarbe ließ dann sehr zu wünschen übrig und es müssen insbesondere für helle Farbtöne mindestens 7,5% Cassatan ML flüssig bzw. Gerbstoff 55 A und 4% Harnstoff + Formaldehyd eingesetzt werden, um einen genügenden hellen Lederuntergrund zu gewährleisten. Ähnlich lagen die Verhältnisse auch bei den mit Mimosa- und Kastanienholzextrakt gegerbten Kalbledern und bei den vorgegerbten ostindischen Bastardfellen ist schon im Hinblick auf eine genügende Lichtecktheit eine wesentliche Herabsetzung der verwendeten Menge nicht zu empfehlen. Dabei ist bei der letzteren Lederart außerdem zu berücksichtigen, dass jede Lieferung sich völlig andersartig verhält, ja selbst zwischen Ledern aus gleichen Lieferballen beträchtliche Unterschiede auftreten können, so dass man stets von Fall zu Fall je nach der Beschaffenheit der Rohware und der Arbeitsweise des Betriebes den Mengeneinsatz der angeführten Produkte in den Grenzen zwischen 5 und 10% auf Abwelkgewicht variieren muss.

Versuche in größerem Umfange

Tabelle 9:

Tab. 9 Lichtechtheit der verschiedenartig gefärbten Bastardleder ohne und mit Vorentfettung

Nachbehandelt mit	Ungefärbt	gelb gefärbt	rot gefärbt	blau gefärbt	grün gefärbt	% Fett	
						extrahierbar	gebunden
Nicht entfettete Leder							
Nur ausgewaschen	1	2-3	2		2	21,3	2,2
10% Weißgerbstoff	1-2	2-3	3	2-3	2-3	12,5	1,7
10% Gerbstoff 55 A	3-4	4	4	3-4	3-4	13,8	1,4
10% Cassatan ML flüssig	3-4	4-5	4-5	4	3-4	15,2	1,8
Harnstoff + Formaldehyd	3-4	5	5	4	4	13,4	1,8
Chromnachgerbung	3	3-4	3-4	3-4	3-4	16,6	4,8
Zuvor entfettete Leder							
Nur ausgewaschen	2-3			3	3	14,6	2,0
10% Gerbstoff 55 A	4-5			4	4	9,1	1,7
10% Cassatan ML flüssig	4-5			4	4	8,6	1,7
Harnstoff + Formaldehyd	5			4-5	4-5	7,1	1,9
Chromnachgerbung	4-5			4	4	7,0	6,0

Nachdem die beschriebenen Kleinversuche ein Verfahren aufgezeigt hatten, das selbst bei den vorgegerbten ostindischen Bastardfellen eine allen Anforderungen genügende Lichtechtheit zu erzielen gestattet, haben wir gerade mit diesem schwierigen Hautmaterial nun Verarbeitungen in größerem Umfange durchgeführt, wobei die Leder nach der Nachbehandlung auch normal gefärbt und üblich auf Veloursleder zugerichtet wurden. Die Felle wurden zu diesem Zweck zunächst gründlich gespült, dann nach der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Rezeptur stark alkalisch entgerbt, mit Ameisensäure auf pH 4,5 angesäuert, mit Permanganat und Bisulfit gebleicht, gespült und mit den bewährten kationischen Produkten bzw. mit der beschriebenen Chromgerbung nachgegerbt. Außerdem wurde bei einigen Fellen zur Nachgerbung auch ein sehr gut lichtechter synthetischer Weißgerbstoff eingesetzt, um zu prüfen, ob auch solche anionische Produkte eine entsprechende Verbesserung der Lichtechtheit bewirken würden, obwohl wir das nach anderen vorliegenden Erfahrungen von vornherein bezweifelten. Die Leder wurden dann getrocknet, von der Fleischseite geschliffen und gefärbt. Dabei wurden insbesondere gelbe, rote, blaue und grüne Farbtöne ausgewählt, also Farbtöne, die bei modischen Bekleidungsledern gern verwendet werden, bei denen sich aber erfahrungsgemäß in besonders hohem Maße eine ungenügende Lichtechtheit des Lederuntergrundes bei Belichtung in einer Braunverschiebung des Farbtons und damit in einer unangenehmen schmutzigen Verfärbung auswirkt. Die zunächst einheitlich gefetteten Leder wurden daher mit 6% Dermalichtfarbstoff, bezogen auf Trockengewicht, in gelbem, rotem, blauem und grünem Farbton lichtecht ausgefärbt, abgesäuert, gespült, getrocknet, eingespänt, gestollt, wieder getrocknet und fertig zugerichtet. Die erhaltenen Leder gaben bei der Xenotestprüfung die im oberen Teil der Tab. 9 wiedergegebenen Werte. Diese Werte zeigen, dass durch den Einsatz des anionischen synthetischen Weiß-gerbstoffs auch in Kombination mit einer vorherigen Entgerbung und Bleiche keine nennenswerte Verbesserung der Lichtechtheit erreicht wird, wohl aber bei Einsatz der drei kationischen Produkte und der Chromnachgerbung eine erhebliche Steigerung erzielt wurde, die durch die nachfolgende Färbung mit den lichtechten Farbstoffen sich noch erhöhte. dass die Lichtechtheit für die gelb- und rotgefärbten Leder noch etwas günstiger war, ist verständlich, da diese Farbtöne im Bereich der Braunverschiebung liegen und sich daher ein geringfügiger Farbumschlag nach Braun weniger bemerkbar macht als bei blauen und grünen Farbtönen. Die Lederfarbe entsprach bei den ungefärbten Ledern dagegen in Helligkeit und Klarheit nur bei den mit Harnstoff + Formaldehyd behandelten Ledern voll den zu stellenden Anforderungen, sie konnten bei den mit Cassatan ML flüssig nachbehandelten Ledern noch gefallen, bei den mit Gerbstoff 55 A und insbesondere mit Chrom nachgegerbten Ledern wirkte sie dagegen dunkler und schmutziger. Bei den

gefärbten Ledern wurde mit dem Weißgerbstoff der hellste Farbton erhalten, dann folgten die mit Harnstoff + Formaldehyd und die mit Chrom nachgegerbten Leder und am dunkelsten und trübsten waren die Farbtöne mit Gerbstoff 55 A und Cassatan ML flüssig. Die Unterschiede in der Farbtiefe hängen ohne Zweifel mit der unterschiedlichen Ladung der Lederoberfläche zusammen. Je tiefer der Farbton, desto kationischer das Leder, desto mehr bleibt dann der anionische Farbstoff an der Oberfläche sitzen. Bezüglich der Klarheit des Farbtons übertraf die mit Harnstoff + Formaldehyd vorgenommene Nachgerbung alle anderen Verfahren.

Außerdem ergaben sich auch Unterschiede im Griff, wobei die mit Chrom nachbehandelten Leder stets am weichsten und geschmeidigsten waren, dann folgte die Nachbehandlung mit Harnstoff + Formaldehyd, wobei die so nachbehandelten Leder auch noch für Bekleidungsleder einsetzbar sind, wenn sie auch voller waren als bei der Chromnachbehandlung. In der Reihenfolge Cassatan ML flüssig, Gerbstoff 55 A und Tanigan supra 3 L R wurden die Leder immer fester. Auch hier muss also die Auswahl je nach dem Verwendungszweck getroffen werden, wobei Harnstoff + Formaldehyd und eventuell Cassatan ML flüssig noch für Bekleidungsleder in Frage kommen, Gerbstoff 55 A dagegen vorwiegend bei Leder für Buchbinder- und Portefeuillezwecke eingesetzt werden sollte. In Tab. 9 sind auch die Werte für die Fettgehalte der verschiedenen Leder, unterteilt in extrahierbares und gebundenes Fett, enthalten. Alle Leder dieser Reihe zeigen einen außerordentlich hohen Gesamtfettgehalt, der nicht mit der vorgenommenen Fettung in Zusammenhang steht, sondern nur darauf zurückzuführen sein kann, dass die verarbeiteten ostindischen Felle einen hohen Naturfettgehalt besitzen oder eine Fettung im Ursprungsland erhielten und vor der Nachbehandlung keine eigentliche Entfettung vorgenommen wurde. Durch die starke Alkalibehandlung bei der Entgerbung war zwar zugleich auch eine gewisse Fettver-seifung und Entfettung beim anschließenden Spülen erfolgt, die aber in keiner Weise ausreichte. Es war daher zu vermuten, dass bei dem hohen Fettgehalt die Chemikalien beim Entgerben, Bleichen und der Nachgerbung infolge von Benetzungsschwierigkeiten nicht genügend zur Auswirkung kamen. Daher wurden die Felle in einer weiteren Versuchsreihe zunächst einer gründlichen Trockenentfettung mit Schwerbenzin unterzogen und in sonst gleicher Weise weiterbehandelt, wobei wir uns bei der Ausfärbung auf die besonders empfindlichen blauen und grünen Farbtöne beschränkten, die Farbtonverschiebungen des Lederuntergrundes am ehesten erkennen lassen. Die entsprechenden Werte im unteren Teil der Tab. 9 zeigen, dass durch diese Einschaltung einer Entfettung eine weitere Verbesserung der Lichtecktheit erreicht wurde, so dass nun alle Leder mit Werten zwischen 4 und 5 den Anforderungen an die Lichtecktheit von Bekleidungsleder-voll entsprechen, auch bei den empfindlichsten Farbtönen. Mit Harnstoff + Formaldehyd wurde der hellste und reinste Farbton erhalten, mit den anderen kationischen Produkten war er etwas dunkler und satter und bei der Chromnachgerbung wohl hell, aber beim Grünton ziemlich schmutzig, beim Blauton etwas grünstichig. Bezüglich des Griffs galten wieder die oben angeführten Unterschiede.

Wir haben diese Leder neben der Prüfung im Xenotestgerät auch am Tageslicht längere Zeit belichtet, bis bei den gleichzeitig mitlaufenden Streifen der Blauskala die Echtheitsstufe 5 erreicht war, was fast 3 Monate benötigte. Während dieser Zeit waren die Lederproben täglich von morgens bis abends dem Licht ausgesetzt, so dass diese Intensität der Belichtung bei einer praktischen Beanspruchung von Lederbekleidung einer Tragedauer von mindestens einem Jahr entsprechen dürfte. Auch bei dieser Prüfung, bei der die größerflächigen Proben Unterschiede in der Verfärbung noch stärker hervortreten ließen, zeigten die nur ausgewaschenen Leder die stärksten Verfärbungen, durch Entgerben und Bleichen wurde eine gewisse aber noch nicht ausreichende Verbesserung erzielt und die Nachbehandlung mit dem synthetischen Weißgerbstoff ergab keine weitere Verbesserung. Die Leder, die nach intensiver Entgerbung und Bleiche mit den angeführten kationischen Produkten bzw. Chromsalzen nachbehandelt worden waren, ließen dagegen keinerlei Farbänderung erkennen, höchstens eine leichte Aufhellung, die mit der Lichtecktheit des Farbstoffs zusammenhängt. Dieses Ergebnis ist um so höher zu bewerten, als wir für unsere Prüfung wieder besonders empfindliche

lichte Färbungen verwendeten.

Zugfestigkeit, Dehnbarkeit, Schweißbeständigkeit und Chemischreinigungsechtheit der behandelten Leder

Im Zusammenhang mit den durchgeführten Untersuchungen war von Interesse festzustellen, ob und in welchem Umfange auch andere Eigenschaften des Leders durch die vorgenommenen Behandlungen beeinflusst werden. Dabei interessierte einmal der Einfluss auf die Festigkeit, wobei zu befürchten war, dass insbesondere die im vorhergehenden Abschnitt besprochene stärkere alkalische Entgerbung und oxydative Bleiche eine Schädigung des Fasergefüges bewirken könnte. Daher wurden vergleichende Bestimmungen der Zugfestigkeit an Gegenhälften durchgeführt, von denen die einen (als unbehandelt bezeichnet) nur ausgewaschen wurden, die anderen jeweils eine intensive Entgerbung, Bleiche und Nachbehandlung mit den verschiedenen Mitteln erhalten hatten. Dabei schien zunächst beim Vergleich der auf einheitliche Dicke bezogenen Werte (kp/cm²), dass durch Entgerbung und Bleiche keine Verminderung der Werte eintrat, wohl aber bei den Ledern, die anschließend eine Nachbehandlung mit dem Weißgerbstoff oder den verschiedenen kationischen Produkten erhalten hatten. Die daraus möglicherweise zu ziehende Folgerung, ein auftretender Festigkeitsabfall würde nicht durch die Entgerbung und Bleiche, sondern durch die Nachbehandlung verursacht, war aber unwahrscheinlich und tatsächlich in erster Linie darauf zurückzuführen, dass durch die Entgerbung auch die Dicke der Leder vermindert wurde, während bei der Nachbehandlung wieder eine mehr oder weniger starke Steigerung der Fülle und damit auch Erhöhung der Dicke eintrat. Zuverlässige Rückschlüsse auf eine Schädigung des Fasergefüges sind also nur zu ziehen, wenn man die absoluten Belastungswerte miteinander in Vergleich setzt. In Tab. 10 sind diese Werte zusammengestellt, wobei es sich bei allen Zahlen um Mittelwerte aus einer Vielzahl von Einzelbestimmungen handelt. Sie zeigen, dass sich die absoluten Zahlen bei den einzelnen Fellen stark unterscheiden, was bei der stark unterschiedlichen Beschaffenheit ostindischer Bastardfelle nicht verwunderlich ist, dass aber in allen Fällen mit einer Verminderung der Festigkeitswerte durch die vorgenommene Behandlung zu rechnen ist, die im Mittel etwa 20% im Vergleich zu den nur ausgewaschenen Gegenhälften beträgt. Diese Verminderung ist in gleicher Höhe auch bei den nur entgerbten und gebleichten Ledern vorhanden, die Ursache für die Verminderung ist also in diesen beiden Arbeitsvorgängen zu suchen und man wird sich daher bemühen, die Intensität der Entgerbung und Bleiche nicht zu hoch zu wählen. Aber in Extremfällen wird man den Nachteil einer gewissen Verminderung der Festigkeitswerte in Kauf nehmen müssen, wenn man eine genügend hohe Lichtechtheit auf einem so schwierigen Material wie den vorgegerbten ostindischen Fellen erreichen muss.

Tabelle 10:

Tab. 10 Absolute Festigkeit und Dehnbarkeit der verschiedenartig behandelten Leder

	Zugfestigkeit (kp)		% Dehnung bei 10 kp/cm ²		% Bruchdehnung	
	unbehandelt	behandelt	unbehandelt	behandelt	unbehandelt	behandelt
Leder ohne Entfettung						
Entgerbt und gebleicht	25,8	19,9	4,0	10,8	85	84
10% Weißgerbstoff	12,0	9,1	4,0	4,0	63	55
10% Gerbstoff 55 A	19,7	16,2	6,0	10,0	69	78
10% Cassatan ML flüssig	18,7	12,3	7,0	13,0	75	72
8% Harnstoff + Formaldehyd	16,0	11,7	6,0	20,0	68	74
2% Cr ₂ O ₃	20,1	16,1	3,0	18,0	72	89
Leder mit Entfettung						
10% Gerbstoff 55 A	17,6	15,5	4	6	62	57
10% Cassatan ML flüssig	12,9	10,0	4	5	51	55
8% Harnstoff + Formaldehyd	17,6	15,0	5	7	64	73
2% Cr ₂ O ₃	25,1	21,1	4	10	86	82

In Tab. 10 sind auch die Vergleichswerte für die Dehnbarkeit der Leder zusammengestellt und zwar sowohl die Werte der Bruchdehnung wie auch die Werte der Dehnung bei geringer Belastung, die für die praktische Beanspruchung bei den meisten Verwendungszwecken eine wesentlich größere Aussagekraft haben. Dabei ist festzustellen, dass die Werte für die Bruchdehnung bei den behandelten Ledern teils höher, teils niedriger als bei den unbehandelten Ledern liegen, die Unterschiede aber nur relativ gering sind. Die Dehnbarkeit bei geringer Belastung liegt dagegen bei den behandelten Ledern stets höher als bei den unbehandelten. dass dieser Unterschied bei fehlender Entfettung viel größer ist als bei den zuvor entfetteten Fellen, hängt ohne Zweifel mit den im ersteren Falle höheren Fettgehalten zusammen. dass aber in keinem Falle eine Verminderung dieses Wertes stattfindet, bestätigt die gefühlsmäßige Feststellung, dass durch die vorgenommenen Behandlungen keine Versprödung im Griff, eher eine griffliche Verbesserung eintritt.

Da es sich bei den eingesetzten kationischen Produkten um solche handelt, die sich auch bei den früheren Untersuchungen über die Verbesserung der Schweißbeständigkeit pflanzlich gegerbter Leder bewährt hatten, war anzunehmen, dass auch im vorliegenden Falle die Schweißbeständigkeit der Leder günstig beeinflusst würde. Wir haben daher die Leder unter Heranziehung einer bei den früheren Versuche entwickelten Methode je fünfmal mit Wasser und einer künstlichen Schweißflüssigkeit behandelt und den eingetretenen Flächenverlust ermittelt. Dabei wird die Wasserbestimmung parallel durchgeführt, um zu verhindern, dass die Schrumpfungen, die etwa auf stärkeres Spannen beim Trocknen oder anderen Faktoren der Zurichtung zurückzuführen sind, der Einwirkung der Schweißflüssigkeit zur Last gelegt werden. Nur die Differenz zwischen Wasser- und Schweißwert ist als Maß für die Schweißbeständigkeit zu werten und die diesbezüglichen Werte in Tab. 11, die jeweils Mittelwerte zahlreicher Einzelbestimmungen darstellen, zeigen, dass die nur ausgewaschenen und die entgerbten und gebleichten Leder eine schlechte Schweißbeständigkeit aufweisen, dass durch Nachbehandlung mit dem anionischen Weißgerbstoff keine Änderung bewirkt wird, wohl aber mit den kationischen Produkten eine starke Verbesserung eintritt. Die Schrumpfungswerte der mit ihnen behandelten Leder liegen stets unter 10%, der Grenze, die normalerweise für die Beurteilung einer guten Schweißbeständigkeit etwa von Futterleder zugrunde gelegt wird. dass die Nachbehandlung mit Chromsalzen graduell keine so gute Wirkung wie die mit den anderen kationischen Produkten hat, hatten wir bereits früher festgestellt.

Tabelle 11:

Tab. 11 Prozentualer Flächenverlust der Leder bei Wasser- und Schweißeinwirkung

	Wasser	Schweiß	Differenz
Nicht entfettete Leder			
Nur ausgewaschen	92	60	32
Entgerbt, gebleicht	87	67	20
10% Weißgerbstoff	91	62	29
10% Gerbstoff 55 A	84	77	7
10% Cassatan ML flüssig	87	82	5
8% Harnstoff + Formaldehyd	85	75	10
2% Cr ₂ O ₃	90	74	16
Zuvor entfettete Leder			
Nur ausgewaschen	91	72	19
10% Gerbstoff 55 A	87	81	6
10% Cassatan ML flüssig	87	82	5
8% Harnstoff + Formaldehyd	85	78	7
2% Cr ₂ O ₃	87	78	9

Tabelle 12:

Tab. 12 Chemischreinigungsechtheit der Leder

	% Restfläche		Griff	
	Benzin	Per	Benzin	Per
Nur ausgewaschen	99,7	98,6	3-4	3
Entgerbt und gebleicht	99,3	99,0	3-4	3
10% Weißgerbstoff	99,0	98,6	4	3-4
10% Gerbstoff 55 A	99,1	98,3	4	3-4
10% Cassatan ML flüssig	99,2	98,8	3-4	3
8% Harnstoff + Formaldehyd	98,7	97,8	4	3-4
2% Cr ₂ O ₃	99,5	98,1	4	3-4

Schließlich erschien es uns wichtig, auch die Chemischreinigungsechtheit der nachbehandelten Leder zu prüfen, da die entwickelten Verfahren ja in erster Linie für Bekleidungsleder bestimmt sind, bei denen diese Eigenschaft eine wichtige Rolle spielt. Die Durchführung der Prüfung und die Bewertung der erhaltenen Ergebnisse erfolgte unter Zugrundelegung unserer früheren Untersuchungen über die Chemischreinigungsechtheit von Bekleidungsleder [2]. Die Leder wurden 30 Minuten bei 30 °C mit Schwerbenzin bzw. mit Perchloräthylen bei einem Flottenverhältnis von 1:20 unter Zusatz von 0,2% Reinigungsverstärker und 0,4% Wasser gereinigt, danach wurde gespült und in diesem Spülbad mit 15% Klauenöl gleichzeitig nachgefettet. Dabei war die Flächenschrumpfung in allen Fällen, wie die Zahlen der Tab. 12 zeigen, nur gering. Es bestätigte sich die frühere Feststellung, dass bei Verwendung von Perchloräthylen eine etwas stärkere Flächenveränderung eintritt, aber die zulässige Höchstgrenze der Schrumpfung von 3% wird in allen Fällen einwandfrei eingehalten. Bezüglich der Griffänderung zeigen die ebenfalls in Tab. 12 enthaltenen Wertzahlen, dass auch hier der Griff bei Verwendung von Benzin etwas günstiger ist als bei Reinigung mit Perchloräthylen, dass er durch die Entgerbung und Bleiche etwas verschlechtert wird, dass aber durch die meisten Nachbehandlungen die gewünschte Wertstufe von 4 wieder erreicht wird. Dabei werden für Bekleidungsleder die besten Griffeigenschaften mit der Chromnachbehandlung, Gerbstoff 55 A und Harnstoff + Formaldehyd

erhalten.

Zusammenfassung

Nach dem Ergebnis der durchgeführten Untersuchungen sind für die Dunklung und Farbtonänderung pflanzlich gegerbter Leder am Licht in erster Linie die Strahlen des sichtbaren Spektralbereichs verantwortlich. Entsprechend ist eine Verbesserung der Lichtecktheit durch Behandlung der Leder mit UV-Absorbern nicht möglich. Ein gründliches Auswaschen oder eine alkalische Entgerbung allein reichen ebenfalls nicht aus, um die Lichtecktheit pflanzlich gegerbter Leder genügend zu verbessern. Dagegen haben sich folgende Wege zur Erreichung dieses Zieles als gangbar erwiesen:

1. In vielen Fällen (nicht bei vorgegerbten ostindischen Bastardfellen) führt eine stärkere Entgerbung, Bleiche und Chromnachgerbung (siehe Abschnitt 2) bereits zu einer entscheidenden Verbesserung der Lichtecktheit.
2. In selteneren Fällen kann auch ein Auswaschen und Nachbehandeln mit bestimmten kationischen Produkten (siehe Abschnitt 3) schon eine genügende Lichtecktheit bewirken. In anderen Fällen kann die Kombination einer mittleren bis stärkeren alkalischen Entgerbung und nachfolgenden Nachbehandlung mit diesen kationischen Produkten (siehe Abschnitt 4) zum Ziel führen, wobei gegenüber 1. eine sehr helle Lederfarbe resultiert, die die Ausfärbung heller Farbtöne gestattet.
3. Bei Ledern, insbesondere bei ostindischen Bastardfellen, die sich bezüglich der Lichtecktheit besonders renitent verhalten, muss dagegen eine sehr starke alkalische Entgerbung, Bleiche mit Permanganat und Bisulfit und eine Nachbehandlung mit einer Chromgerbung oder mit den erwähnten kationischen Produkten (siehe Abschnitt 4 und 5) erfolgen, wobei sich die verschiedenen Nachbehandlungen in der erreichten Lederfarbe, Klarheit der Färbung und Griff etwas unterscheiden. Gleichzeitig wird damit auch eine Verbesserung der Schweißbeständigkeit erreicht, die Chemischreinigungsechtheit nicht ungünstig beeinflusst und in keinem Fall die Dehnbarkeit der Leder bei geringer Belastung vermindert. Allerdings muss bei der letzteren Arbeitsweise mit einer Herabsetzung der Zugfestigkeit bis zu 20% gerechnet werden. Man wird daher stets zunächst die unter 1. und 2. angeführten Wege erproben und mit einer geringeren Intensität der Entgerbung und Bleiche auszukommen versuchen und nur in extremen Fällen den letzteren Weg wählen.
4. In allen Fällen ist die Behandlung mit größerem Erfolg durchzuführen, wenn man bei stärker naturfetthaltigem Ledermaterial zunächst eine gute Vorentfettung durchführt.

Es ist uns ein Bedürfnis, dem Herrn Ministerpräsident des Landes Nordrhein-Westfalen für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit herzlich zu danken. Weiter danken wir Fräulein Helga Gottschild für ihre verständnisvolle Mitarbeit.

Literaturverzeichnis

1. 4. Mitteilung: Herfeld, H., und M. Oppelt, Über die elektrostatische Aufladung von Leder und ihre Verhütung, Gerbereiwissenschaft und -praxis, September 1966.
2. Herfeld, H., und W. Pauckner, Gerbereiwissenschaft und -praxis, Mai 1961.
3. Herfeld, H., und K. Härtewig, Gerbereiwissenschaft und -praxis, Oktober und November 1960.

Kategorien:

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

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/65_ueber_die_moeglichkeiten_der_verbesserung_der_lichtechtheit_pflanzlich_gegerbter_leder_aus_dem_jahre_1966

Last update: 2019/05/09 14:26

