

# 88 Über die Nachgerbung von Chromleder I aus dem Jahre 1970

Von H. Herfeld und W. Harr

Bei rationalisierten Herstellungsverfahren besteht heute die Tendenz, die Endsortierung möglichst weit hinauszuschieben, die Arbeiten der Wasserwerkstatt und Gerbung in Großpartien durchzuführen und erst bei der Nasszurichtung die Variationen hinsichtlich weicherer oder festerer Leder, Anilinleder oder Leder mit korrigiertem Narben vorzunehmen. Dazu bieten Variationen bei Neutralisation, Nachgerbung, Fettung und Trocknung vielfältige Möglichkeiten. Unter ihnen kommt der Nachgerbung im Hinblick auf die Steigerung der Wirtschaftlichkeit, Verbesserung der Lederqualität und Einsatz geringwertiger Rohhautsortimente besondere Bedeutung zu. In der vorliegenden Arbeit wird darüber berichtet, wie die Ledereigenschaften durch Mitverwendung neutralisierender synthetischer Gerbstoffe bei der Neutralisation, Nachgerbung mit pflanzlichen und synthetischen Gerbstoffen, Nachgerbung mit Mineralgerbstoffen und kombinierte Anwendung dieser verschiedenen Nachgerbmöglichkeiten beeinflusst werden können.

## Retannage of chrom leather

In the rationalised production processes there exists to-day the trend to retard, as far as possible, the end sorting to carry out the beam-house and tanning Operations in big lots and proceed only during wet dressing with the variations concerning softer and stronger leathers, aniline leather or leather with corrected grain. In this respect variations in neutralisation, retannage, fat-liquoring and drying offer multiple possibilities. Among them retannage, with a view to increased economicality, improvement of leather qualities and use of inferior raw hide lots, has a particular importance. In the present work it is explained how the properties of leather, by the use of neutralising synthetic tanning products, can be influenced in the processes of neutralisation, retannage with mineral tanning products and the com-bined use of these various retannage possibilities.

Über die Nachgerbung von Chromleder sind in den letzten Jahren zahlreiche Veröffentlichungen erschienen, und ebenso hat die Zahl der Nachgerbmittel eine ständige Erweiterung erfahren. Das ist verständlich, denn der Vorgang der Nachgerbung hat in den letzten Jahren eine immer steigende Bedeutung erlangt. Hat man damit ursprünglich nur gewisse Verarbeitungsmethoden wie das Klebetrocknen oder die Narbenkorrektur durch Schleifen und Abdecken von Chromleder erleichtern und gegebenenfalls z. B. durch die vegetabilische Nachgerbung die Fülle des Leders bei abfälliger Ware erhöhen wollen, so ist heute die Aufgabenstellung und die Einsatzbreite für die Nachgerbung wesentlich erweitert worden.

Einmal steht im Vordergrund die Forderung nach einem in Fläche und Dicke möglichst einheitlichen Leder, um damit den Ausschuss zu verbessern und die Verarbeitungsmöglichkeiten zu steigern. Wenn es gelingt, die naturgegebenen Ungleichmäßigkeiten weitestmöglich auszugleichen, so werden dadurch die Rationalisierungsmöglichkeiten in den verarbeitenden Industrien wesentlich erhöht. Zum anderen müssen heute in steigendem Maße Rohhäute für Oberleder verarbeitet werden, die früher hierfür ungeeignet erschienen, wenn nicht ein erheblicher Anteil an Untersortimenten entstehen soll. Schließlich werden die Nachgerbungen in Zukunft für die Rationalisierung der Nassarbeiten der Lederherstellung eine zunehmende Bedeutung erlangen. Insbesondere die Bestrebungen der Automatisierung dieser Nassarbeiten machen den Wunsch verständlich, bei der Erzeugung einer bestimmten Ledertype die Herstellung über möglichst viele Produktionsstadien einheitlich durchführen zu können, also etwa die Gesamtproduktion von der Weiche bis zum Ende der

Chromgerbung einheitlich im gleichen Fass vorzunehmen, erst nach der Gerbung zu sortieren und zu spalten und dann nach den verschiedenen Variationen weicherer und festerer Leder weiterzuarbeiten. Das hat den großen Vorteil, in Großpartien arbeiten zu können und vor allem die Endsortierung möglichst weit hinauszuschieben, sicherlich bis nach der Gerbung, wo die Beurteilung der Eignung für diese oder jene Ledertype wesentlich zuverlässiger als im Blößen Zustand erfolgen kann. Ein möglichst weitgehendes Hinausschieben der entscheidenden Sortierung würde auch den Umfang der Untersortimente verringern.

Dieser Weg ist inzwischen mit Erfolg beschritten worden. Das bedeutet natürlich, dass die alte Gerberregel, dass das Leder in der Wasserwerkstatt gemacht wird, nur noch bedingt richtig ist. Sie ist insofern richtig, als natürlich die Arbeiten der Wasserwerkstatt sachgemäß erfolgen müssen, und dort gemachte Fehler nur schwer bei den späteren Prozessen wieder ausgeglichen werden können. Sie ist nicht richtig, wenn damit zum Ausdruck gebracht werden soll, dass weichere und mehr standige Typen der gleichen Lederart schon in der Wasserwerkstatt hinsichtlich Äscheraufschluss und Beizintensität unterschiedlich gearbeitet werden müssen. Die verschiedenen Variationen hinsichtlich weicherer und festerer Leder, Anilinleder wie Leder mit korrigiertem Narben werden vielmehr in ihrer ganzen Breite erst bei der Zurichtung erreicht, wozu die vielen Variationsmöglichkeiten bei Neutralisation, Nachgerbung, Fettung und Trocknung vielfältige Möglichkeiten bieten. Unter diesen Teilvorgängen wird in Zukunft insbesondere der Nachgerbung besondere Bedeutung zukommen, sie wird namentlich im Hinblick auf die Steigerung der Wirtschaftlichkeit, Verbesserung der Lederqualität und Einsatz geringwertiger Rohhautsortimente noch viel mehr zu leisten haben als bisher und unsere ganze Aufmerksamkeit verdienen. Der Zweck der durchgeführten Untersuchungen war daher, die verschiedenen Gruppen von Nachgerb- und Nachbehandlungsmitteln unter Variation von Art und Menge, Einsatzbedingungen und dadurch bedingte Verteilung innerhalb der Haut vergleichend zu untersuchen, wobei das moderne Arbeiten in kurzen Flotten besonders zu berücksichtigen war.

Was wird von solchen Nachgerbungen gewünscht und erhofft?

1. Möglichst feiner Narbenwurf beim Zusammenbiegen und möglichst fester Narben. Die äußere Narbenschicht soll mit den darunterliegenden Hautteilen fest verbunden sein.
2. Gute Narbenfeinheit, kein grober, körniger und gehobener Narben (siehe auch unter 5). Das gilt insbesondere für vollnarbige Leder.
3. Gute Narbenelastizität und milder Griff, kein Platzen beim doppelten Umbiegen.
4. Gute Schleifbarkeit, wobei je nach dem Einsatzgebiet bzw. den gegebenen Moderichtungen variierbar sein sollte, ob ein mehr kurzer Schliff oder ein längerer Schreibvelour erreicht wird.
5. Steigerung der Fülle des Leders, d. h. gute Aufpolsterung des Fasergefüges, die möglichst in den abfälligen Teilen stärker als im Kern erfolgen sollte, um die strukturellen Unterschiedlichkeiten innerhalb der Fläche der Haut auszugleichen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass übermäßige Steigerung der Fülle meist gleichzeitig mit einer Vergrößerung des Narbens verbunden ist (siehe auch unter 2).
6. Einstellung der Weichheit und Dehnbarkeit des Leders je nach dem Einsatzzweck.
7. Der für Chromleder typische gummiartige Sprung sollte erhalten bleiben.
8. Das Saugvermögen des Leders sollte so beschaffen sein, dass die Grundierschichten der Deckfarbenzurichtung eine gute Verankerung im Fasergefüge erfahren, aber nicht durch ein überstarkes Saugvermögen zu tief in das Leder einfallen, weil dadurch der Griff verschlechtert und leicht ein rinnender Narben erzeugt wird.

Ein einzelnes Nachgerbmittel wird kaum in der Lage sein, diese Vielzahl von gewünschten Faktoren gleichzeitig beeinflussen zu können, durch sachgemäße Kombination verschiedener Nachgerbmittel können aber die Eigenschaften des Leders bei der Nasszurichtung in weiten Grenzen variiert werden. Auch die durchgeführten Untersuchungen konnten keine für jeden Fall ideale Lösung erwarten lassen,

sie sollten aber der Praxis durch einen Vergleich unter einheitlichen Bedingungen weitere Hinweise bringen, welche Möglichkeiten bestehen, das weite Gebiet von ganz weichen bis zu mehr ständigen Ledern durch Variationen bei der Nachgerbung abzustreuen. Wenn diese Untersuchungen auch in erster Linie bei der Nachgerbung von Rindoberleder durchgeführt wurden, so sind die dabei erhaltenen Ergebnisse im grundsätzlichen auch auf jede andere Lederart und jedes andere Hautmaterial sinngemäß zu übertragen.

Bei unseren Untersuchungen sind wir von einer Rahmentechnologie für Rindboxleder ausgegangen, die wir bereits früher ausführlich diskutierten, die aber doch inzwischen durch weitere Untersuchungen insbesondere beim Äscher noch wichtige Änderungen erfuhr, so dass sie hier nochmals angeführt sei (Tabelle 1). Dabei wurde bei allen Versuchen einheitlich mit Kuhhäuten der Gewichtsklasse 25/29,5 kg in Hälften gearbeitet, das Entfleischen erfolgte nach der Vorweiche, von der Hauptweiche bis zum Ende der Chromgerbung wurde im gleichen Fass mit insgesamt 31 Stunden gearbeitet, und das Spalten wurde erst nach der Chromgerbung und dem Sortieren vorgenommen. Bezüglich der bei der Hauptgerbung angewandten Chromgerbung haben wir schon wiederholt darauf hingewiesen, dass die Variationsmöglichkeiten bei der Nachgerbung nach einer mageren Hauptgerbung wesentlich vielfältiger sind, als wenn wir schon die Hauptgerbung satt durchführten, und diese Feststellungen haben sich auch bei den Versuchen dieser Arbeit wieder bestätigt. Außerdem wird die Gefahr eines zu groben Narbens bei füllenden Nachgerbungen (z. B. pflanzlichen und synthetischen Gerbstoffen) vermindert, wenn das Leder keinen zu hohen Chromoxidgehalt von der Hauptgerbung her mitbringt. Wir haben daher die Hauptgerbung mit 2,0 % Cr2O3 (7,7 % Chromosal B) durchgeführt, und man sollte nach unseren Erfahrungen nicht über diese Menge hinausgehen. Natürlich muss dann dort, wo eine reine Chromgerbung gewünscht wird, bei der späteren Nasszurichtung noch eine Chromnachgerbung nachgesetzt werden.

Weiter sei darauf hingewiesen, dass wir bei allen Versuchen nach der Hauptgerbung und dem anschließenden Sortieren, Spalten und Falzen bei der Nasszurichtung möglichst einheitlich gearbeitet haben. Alle Angaben beziehen sich auf Falzgewicht. Wir haben vor der Neutralisation stets mit 300 % Wasser von 50 °C 15 Minuten diskontinuierlich gespült, wobei sich infolge der Abkühlung durch das Hautmaterial eine Badtemperatur von etwa 35-37 °C einstellte. Die Neutralisation erfolgte normalerweise mit 20 % Wasser von 40 °C, 1 % Natriumformiat und 2 % Tanigan spez. P 2 Pulver während einer Stunde, wobei während der gesamten Zeitspanne gleichzeitig Natriumbikarbonat 1:10 gelöst mittels pH-Steuerung so zugegeben wurde, dass der pH-Wert der Neutralisationsflotte konstant auf pH 5,0 eingestellt blieb. Die Neutralisation verlief dann vielleicht etwas langsamer als bei der üblichen Bikarbonatzugabe, aber andererseits wurden dadurch Spitzen zwischen pH 5 und 6, teilweise bis 7, vermieden, die erfahrungsgemäß die Narbenfeinheit ungünstig beeinflussen. Bei anionischen Nachgerbungen wurde dem Neutralisationsbad gleichzeitig 1 % sulfiertes Öl zugesetzt, obwohl man mit solcher Vorfettung vorsichtig sein muss, da sie leicht die Leder etwas losnarbig macht. Anschließend an die Neutralisation wurde wieder mit 300 % Wasser von 60 °C 15 Minuten diskontinuierlich gespült. Soweit Abweichungen von dieser Arbeitsweise notwendig waren, wird das bei der Besprechung der Versuche jeweils angeführt. Nach der Nachgerbung wurden alle Leder einheitlich mit 0,5 % Luganilbraun N3B bei 100 % Flotte gefärbt und nach 10 Minuten stets 6 % Reinfett einer einheitlichen Fettmischung ins gleiche Bad zugegeben und weitere 45 Minuten laufen gelassen. Dann wurde mit 0,25 % Ameisensäure 85 %ig abgesäuert und noch 1 % eines kationischen Fettaufsatzes gegeben. Wir waren uns darüber im klaren, dass je nach dem Einsatz von anionischen oder kationischen Nachgerbmitteln natürlich die Verteilung der Färb- und Fettstoffe eine unterschiedliche war und dadurch auch unterschiedlich farbstarke Färbungen erreicht wurden, und dass der Grad der Durchfettung ebenfalls durch die Art der Nachgerbung beeinflusst wurde. Wir haben diesen Nachteil aber in Kauf genommen, weil wir ja in erster Linie den Einfluss der Nachgerbungen auf die Ledereigenschaften feststellen wollten, möchten aber darauf hinweisen, dass natürlich durch entsprechende Einstellung der Färbung und Fettung auf die jeweilige Nachgerbung

noch weitere Variationsmöglichkeiten gegeben sind, als in dieser Veröffentlichung zum Ausdruck kommen. Alle Versuche wurden in automatisch gesteuerten Gerbanlagen vorgenommen, so dass die gewünschte Einstellung von Temperatur und pH-Wert mit Sicherheit gewährleistet war, und die gleichzeitig erhaltenen Kurven jeweils eine exakte Kontrolle des richtigen Versuchsablaufs gestatteten.

## **Tabelle 1:**

## Rahmentechnologie der Herstellung von Chromrindoberleder

(Spalten erst nach der Chromgerbung)

Kuhhäute 25—29,5 kg

### 1. Tag

#### Schmutzweiche

- 7.00 Uhr 300 % Wasser von 30 °C, 35 Min. ruhen, 15 Min. bewegen, 10 Min. wieder ruhen. 2 U/Min.
- 8.00 Uhr Schmutzweiche ablassen. Spülen mit 400 % Wasser von 30 °C, 2 U/Min.
- 8.15 Uhr Entleeren, entfleischen, beschneiden, wiegen. Entfleischgewicht + 10—20 % für alle weiteren Mengenangaben verwenden.

#### Hauptweiche

- 10.00 Uhr 300 % Wasser 30 °C  
0,7 % Pellvit F  
2 U/Min. Erst 15 Min. und dann alle Stunde 10 Min. bewegen (Automatik)

#### Faßschwöde und -ächer

- 14.00 Uhr Weichflotte so weit wie möglich ablassen (unter 25 %)
- 14.10 Uhr 1,5 % NaSH flüssig 30 %ig  
0,3 % netzendes Äscherhilfsmittel  
Mit 2 U/Min 15 Min. laufen lassen, 15 Min. stehen lassen
- 14.40 Uhr 2,5 % Na<sub>2</sub>S konz.  
3,0 % Ca(OH)<sub>2</sub>  
Mit 2 U/Min. laufen lassen
- 15.00 Uhr Mit 2 U/Min. alle 1/2 Std. 5 Min. laufen lassen (Automatik)
- 16.45 Uhr 25 % Wasser von 30 °C zugeben. Mit 2 U/Min. 5 Min. laufen lassen, 15 Min. stehen lassen
- 17.05 Uhr 25 % Wasser von 30 °C zugeben. Mit 2 U/Min. 5 Minuten laufen lassen, 15 Minuten stehen lassen
- 17.25 Uhr 25 % Wasser von 30 °C zugeben. Mit 2 U/Min. 5 Min. laufen lassen, 15 Min. stehen lassen
- 17.45 Uhr 175 % Wasser von 30 °C zugeben. Mit 2 U/Min. alle Stunde 5 Min. laufen lassen (Automatik)

### 2. Tag

#### Spülen nach dem Äscher

- 6.30 Uhr Äscherflotte ablassen. Mit 300 % Wasser von 30 °C füllen. 5 Min. walken, 2 U/Min., dann Flotte wieder ablassen. (Entfernung der Haarreste und des Hauptschmutzes)

6.45 Uhr Meßgefäß, Lochplatte am Schöpfrichter und Schnecke anbringen. Programmsteuerung einschalten.

7.00 Uhr Spülen mit Wasser von 30 °C bis zur Achse. 5 U/Min.

7.12 Uhr Entleeren durch Rückwärtslauf. 5 U/Min.

7.15 Uhr Spülen mit Wasser von 30 °C bis zur Achse. 5 U/Min.

7.25 Uhr Entleeren durch Rückwärtslauf. 5 U/Min. Etwa 15 % Wasser bleiben im Faß zurück.

#### **Entkälken und Belzen**

7.30 Uhr 1. Vorwärtslauf. 5 U/Min.  
2. 4 % Decaltal R in 15 % Wasser über pH-Steuerung so zugeben, daß der pH-Wert nicht unter 5 absinkt.  
3. 0,2 % Hydrophan AS (Kempen) zugeben.

7.35 Uhr Heizung bis 8.30 Uhr auf 30 °C eingestellt

7.45 Uhr 0,7 % Oropon O zugeben

#### **Spülen nach der Belze**

8.30 Uhr Entleeren der Beizflüssigkeit durch Rückwärtslauf 10 U/Min.

8.33 Uhr Spülen mit Wasser von 28 °C bis zur Achse, 10 U/Min.

8.45 Uhr Entleeren durch Rückwärtslauf. 10 U/Min. Etwa 15 % Wasser bleiben im Faß zurück.

#### **Pickel**

8.50 Uhr 1. Vorwärtslauf. 9 U/Min.  
2. Zufluß von 3,0 % NaCl in 15 % Wasser  
3. Heizung bis 13.30 Uhr auf 25 °C eingestellt.

9.00 Uhr Zufluß von 2,3 % Ameisensäure + 1 % Formalin 40 Vol. % in 10 % Wasser

#### **Chromgerbung**

11.30 Uhr 7,7 % Chromosal B Pulver über Schnecke zugeben

12.00 Uhr Zufluß von Soda calc., 1:10 gelöst, über pH-Steuerung, so daß der pH-Wert sich konstant auf 3,8 einstellt

13.30 Uhr Heizung bis 16.55 Uhr auf 40 °C eingestellt

17.00 Uhr Ende der Gerbung. Steuerung stellt sich automatisch ab.

Bei der Trockenzurichtung wurden die Leder einheitlich im Vakuum bei 80 °C und 0,6 atü Gegenvakuum etwa 3-3V2 Minuten getrocknet, bis ein Wassergehalt von 25-27% erreicht war. Dann wurden sie an der Luft hängend fertiggetrocknet, angefeuchtet, gestollt und im Vakuumapparat nachgetrocknet (IV2-2 Minuten). Die Leder wurden dann hinsichtlich ihrer äußeren Beschaffenheit untersucht. Die dabei erhaltenen Befunde sind in den Tabellen der Arbeit mit folgenden Kurzzeichen und Bewertungsmaßstäben wiedergegeben:

- Griff (G): weich (1), etwas fest (2), mittelfest (3), fest (4)
- Fülle (F): voll (1), noch voll (2), etwas leer (3), leer (4)
- Narbenzug (NZ): nicht (1), etwas (2), mittel (3), stark (4)
- Narbenfestigkeit (NF): gut (1), noch gut (2), etwas lose (3), lose (4)
- Narbenwurf (NW): fein (1), noch fein (2), mittelmäßig (3), grob (4)
- Flamen (FL): gut (1), noch gut (2), etwas lose (3), lose (4)
- Mastriefen (M): sichtbar, aber nicht fühlbar (1), kaum fühlbar (2), fühlbar (3)
- Schliff (S): Oberflächlich (1), mitteltief, aber geschlossen (2), mitteltief, aber etwas aufgerissene Faser (3), tiefer, grober Schliff (4).

Außerdem wurden bei allen Ledern einige analytische Daten festgehalten, und zwar die Höhe des Chromoxidgehaltes, des Fettgehaltes und des pH-Wertes und unter den physikalischen Eigenschaften die Zugfestigkeit in kp/cm<sup>2</sup> (Z), die Weiterreißfestigkeit in kp/cm (WR), die lineare Dehnung in % bei 10 kp/cm<sup>2</sup> Belastung (D), die bleibende Dehnung bei der Prüfung im Tensometer nach zehnfacher Verdehnung bis 3 atü (bl. D) und schließlich die Scheuerfestigkeit, die in der Franck'schen Abnutzungsmaschine mit einer freien Prüffläche von 50 cm<sup>2</sup> und einer Wölbhöhe von 5 mm bei einer Belastung von 2 kp bestimmt wurde (Sch) und in den Tabellen als mg Scheuerverlust bei 600 Umdrehungen angegeben ist.

### Synthetische Gerbstoffe bei der Neutralisation

Es ist wichtig, dass vor der Nachgerbung die richtige Neutralisation durchgeführt wird. Dabei sollte der pH-Wert des wässrigen Lederauszugs nicht unter 3,5 liegen, weil bei niedrigeren Werten Säureschäden des Leders, Metallkorrosionen, Zerstörung von Nähfäden und Ekzembildung zu befürchten sind<sup>3)</sup>. Andererseits ist eine besonders intensive Neutralisation unerwünscht, da dann viele Ledereigenschaften ungünstig beeinflusst werden, und im Extremfall Überneutralisation zu befürchten ist. Daher sollte der pH-Wert des wässrigen Lederauszugs nicht über 4,5 betragen. Bei der Nachgerbung mit anionischen Mitteln (z. B. pflanzlichen und synthetischen Gerbstoffen) ist schließlich auch keine gleichmäßige Durchneutralisation erwünscht. Die Neutralisation muss vielmehr so eingestellt sein, dass die Nachgerbstoffe vorwiegend in der Zone unmittelbar unter dem Narben abgelagert werden, wo die Faserstruktur der Haut von Natur aus stärker aufgelockert ist und daher einer Aufpolsterung bedarf. Sie muss daher in den Außenschichten genügend intensiv sein, um ein vorzeitiges Anfallen der Nachgerbstoffe in der äußersten Narbenzone zu verhindern, da sonst Griffverschlechterungen, Narbenversprödungen und im Extrem Narbenbrüchigkeit zu befürchten sind. Im Inneren der Haut sollen aber gewisse Säurereserven erhalten bleiben, um die Diffusion der anionischen Nachgerbstoffe an der richtigen Stelle abzustoppen. Ist die Neutralisation zu durchgreifend, so besteht zudem stets die Gefahr der Losnarbigkeit des Leders.#

Für die Neutralisation von Chromleder stehen bekanntlich 3 Gruppen von Neutralisationsmitteln zur Verfügung:

1. Milde Neutralisationsmittel, wie Calcium- und Natriumformiat, Natriumsulfit, Neutrigan und niedermolekulare Polyphosphate, die eine rasche und gleichmäßige Durchneutralisation

gewährleisten, die Ledereigenschaften günstig beeinflussen und auch bei hohem Mengeneinsatz nicht überneutralisieren. Die Mittel dieser Gruppe stellen bei einer modernen Neutralisation stets die Grundsubstanz dar. Für sich allein angewandt, gewährleisten sie aber meist keine genügende Neutralisation, der maximal erreichbare pH-Wert bewegt sich ganz an der unteren Grenze des erwünschten Bereiches (pH 3,5), und die Außenschichten erhalten nicht die gewünschte stärkere Neutralisation, um ein zu frühzeitiges Ausfallen der anionischen Nachgerbstoffe zu verhindern.

2. Starke Neutralisationsmittel wie Borax, Natrium- und Ammoniumbikarbonat wirken stärker neutralisierend als die Mittel der 1. Gruppe, bewirken eine wesentlich stärkere Neutralisation der Außenzonen als der Innenschichten, und bei ihrer Verwendung ist bei höherem Mengeneinsatz stets die Gefahr einer Überneutralisation der Außenzonen gegeben. Während Mittel dieser Gruppe früher meist allein zur Neutralisation verwendet wurden, kommen sie heute - zumindest bei Narbenleder - aus den angeführten Gründen nur noch als Zusatzmittel in Betracht, um in Kombination mit Mitteln der 1. Gruppe die gewünschte etwas stärkere Neutralisation der Außenschichten zu erreichen. Dabei sollte sie zweckmäßig mittels pH-Dosierung auf pH 4,8-5,0 zugesetzt werden, um die Außenschichten des Leders auch nicht zeitweilig einem zu hohen pH-Wert auszusetzen, was stets zu Lasten der Narbenfeinheit geht.
3. Als weitere Gruppe von Neutralisationsmitteln kommt eine Reihe von niedermolekularen synthetischen Gerbstoffen in Frage, die speziell für diesen Zweck entweder als freie Sulfosäuren oder insbesondere deren Salze in den Handel kommen und in Form einer Verdrängungsneutralisation die Schwefelsäure aus ihrer Bindung verdrängen bzw. gleichzeitig neutralisieren. Insbesondere die Salze der synthetischen Hilfsgerbstoffe sind wegen ihrer geringen Adstringens und ihres hohen Puffervermögens den freien Säuren überlegen. Sie kommen nicht als Alleinmittel für die Neutralisation in Betracht, haben aber in Kombination mit anderen Neutralisationsmitteln den Vorteil, dass sie infolge ihrer milden Gerbwirkung die äußeren Lederzonen angerben und damit vor den nachfolgenden anionischen Nachgerbstoffen, insbesondere pflanzlichen und synthetischen Gerbstoffen, reservieren, so dass diese in kurzer Flotte angewandt werden können, ohne eine Übergerbung und damit Vergröberung bzw. Verhärtung des Narbens befürchten zu müssen.

Es war zu erwarten, dass sich die verschiedenen synthetischen Neutralisationsgerbstoffe unterschiedlich auf die Ledereigenschaften auswirken, sei es, dass sie sich selbst verschiedenartig verhalten, sei es, dass sie die Nachgerbung mit pflanzlichen Gerbstoffen unterschiedlich beeinflussen. Da die Neutralisation mit diesen synthetischen Neutralisationsgerbstoffen gleichzeitig bereits eine anteilige Nachgerbung bedeutet, haben wir im Rahmen dieser Untersuchungen eine Vergleichsreihe mit einer Anzahl der Produkte durchgeführt.

Nach diskontinuierlichem Spülen wurde in 20 % Flotte von 40 °C zunächst 1 % Natriumformiat vorgegeben und dann die folgenden synthetischen Produkte nachgesetzt:

- Versuch 1: 2 % Tanigan spez. P2 - Pulver
- Versuch 2: 2 % Tanigan spez. P1 - Pulver
- Versuch 3: 2 % Tamol GA - Pulver
- Versuch 4: 1 % Tamol GA +1 % Basyntan FC
- Versuch 5: 3 % Basyntan C
- Versuch 6: 2 % Basyntan PC - Pulver
- Versuch 7: 3 % Sellasol P
- Versuch 8: 5 % Sellasol N
- Versuch 9: 2 % Coriagen CRM

Nach 30 Minuten wurden 6 % Rg. Mimosaextrakt ins gleiche Bad gegeben und noch 45 Minuten laufen

gelassen. Dann wurde wieder diskontinuierlich gespült und anschließend gefärbt und gefettet.

- Versuch 10: Durchführung wie Versuch 1, aber vor der Zugabe des Mimosaeextraktes wurde 10 Minuten diskontinuierlich gespült, dann mit 20 % Flotte von 45 °C mit der halben Reinfettmenge (3 %) gefettet und erst nach 10 Minuten der Mimosaeextrakt zugegeben. Natürlich wurde dann die spätere Fettung nur noch mit der Restfettmenge (3 % Reinfett) durchgeführt.

Die Ergebnisse der manuellen Prüfung und der Untersuchung der erhaltenen Leder sind in Tabelle 2 und 3 enthalten. Der ermittelte Chromoxidgehalt von im Durchschnitt 3 % ist für Leder, die nur mit 2 % Chromoxid in der Hauptgerbung gegerbt wurden und bei der Nachgerbung keine weitere Chromgerbung erhielten, normal, ebenso wie der Fettgehalt von etwa 5 %, wobei die Zahlen für alle Versuche eine etwa gleiche Fettaufnahme zeigen. Die ermittelten pH-Werte des Leders zeigen, dass die ausschließliche Verwendung von Neutralisationsmitteln der Gruppen 1 und 3 nicht ausreicht, um den pH-Wert über die Mindestgrenze von 3,5 zu steigern, so dass ein zusätzlicher Einsatz von Natriumbikarbonat, den wir bei dieser Versuchsreihe nicht anwandten, für eine sachgemäße Neutralisation unerlässlich ist. Aus dieser Erkenntnis wurden die eingangs der Arbeit angeführte Normalarbeitsweise für die Neutralisation entwickelt und bei allen späteren Versuchen angewandt.

Die Leder der Versuche 1-7 waren von ähnlicher Beschaffenheit. Sie zeigten sämtlich fast keinen Narbenzug, eine gute bzw. noch gute Narbenfestigkeit und einen feinen bzw. noch feineren Narbenwurf. Die Fülle der Flamen war als gut bzw. noch gut zu bezeichnen, die Mastriefen waren in fast allen Fällen nicht fühlbar, und der Schliff war in allen Fällen etwa mit 2 zu bewerten. Im Griff zeigten sie natürlich die für eine Nachgerbung mit pflanzlichen Gerbstoffen übliche Verfestigung. Der Mimosagerbstoff war bei dieser Nachgerbung vorwiegend in den Außenschichten angereichert, was im Hinblick auf eine Füllung der Zone zwischen Narben und Retikularschicht erwünscht ist, aber ohne Zweifel wäre ein etwas tieferes Eindringen erreicht worden, wenn die Neutralisation der Außenschichten noch etwas intensiver gewesen wäre. Hinsichtlich der Festigkeitseigenschaften, der Dehnung bei geringer Belastung und der bleibenden Dehnung waren zwischen den verschiedenen Ledern ebenfalls keine grundsätzlichen Unterschiede festzustellen, und auch die Scheuerfestigkeit lag bei allen Ledern etwa in der gleichen Größenordnung zwischen 350 und 370 mg. Bei Versuch 10 mit einer teilweisen Fettung vor der Nachgerbung mit Mimosaeextrakt waren die Leder im Griff etwas weicher, der Narben zeigte eine gute Verbundenheit, die Flamen waren vielleicht etwas loser, wengleich dieser Unterschied nicht sehr groß war. Auch hinsichtlich des Schliffes waren keine grundsätzlichen Unterschiede festzustellen, obwohl die ermittelte Scheuerfestigkeit etwas günstiger lag, was mit einer höheren Narbenelastizität in Zusammenhang stehen dürfte, die sich auch bei den Werten für die Dehnung bei geringer Belastung und die bleibende Dehnung bemerkbar macht. Ohne Zweifel ist danach eine mäßige anionische Vorfettung vor der Zugabe des pflanzlichen Gerbstoffes als günstig zu bewerten und wurde daher bei allen Versuchen der nächsten Versuchsreihe angewandt.

## **Tabelle 2:**

**Tabelle 2**

**Lederbeschaffenheit bei synthetischen Neutralisationsgerbstoffen**

Versuch Nr.	G	F	NZ	NF	NW	FL	M	S
1	2/3	1	1/2	1	1/2	1/2	1/2	2
2	2/3	1	1/2	1	1/2	1/2	1/2	2
3	2/3	1	1/2	2	1/2	1	1/2	1
4	2	1	1/2	2	2	1	1/2	2
5	2/3	1	1/2	1	1/2	2	1/2	2
6	2/3	1	1/2	1	1/2	2	1/2	2
7	2/3	1	1/2	1	1/2	1	1/2	1/2
8	1/2	1	1/2	2	2	2/3	1/2	2
9	1	1	1/2	2	3	2/3	1/2	2
10	1/2	1	1/2	1	2	2	1/2	2

Bei den Versuchen 8 und 9 waren die Leder erheblich weicher, fast so weich wie bei den Vergleichshälften mit reiner Chromnachgerbung (vergl. Abschnitt 3), was auch in den Daten der Tabelle 2 und bei der Dehnung bei geringer Belastung und der bleibenden Dehnung deutlich zum Ausdruck kommt. Andererseits war allerdings die Narbenverbundenheit nicht ganz so gut wie bei den anderen Versuchen und auch die Flamen schienen etwas loser zu sein.

Insgesamt ist demgemäß festzustellen, dass es günstig ist, insbesondere bei der Nachgerbung mit anionischen Gerbstoffen schon bei der Neutralisation neben den üblichen Neutralisationsmitteln auch neutralisierende synthetische Gerbstoffe mitzuverwenden, die durch die Reservierung der äußeren Narbenschichten die eigentliche Nachgerbung günstiger gestalten, so dass einer Verhärtung und Versprödung des Narbens vorgebeugt wird. Nennenswerte Unterschiede waren zwischen den verschiedenen Produkten dieser Gruppe nicht festzustellen, wenn man von einem gewissen abweichenden Verhalten des Sellasol N und des Coriagen CRM absieht. Auch eine Vorfettung mit anionischen Lickerprodukten im Rahmen der Neutralisation ist, wenn sie sich in mäßigen Grenzen hält, vorteilhaft, da sie gleichfalls ein zu rasches Anfallen der anionischen Nachgerbstoffe verhütet, doch sollte die Menge relativ gering gehalten werden, da sonst leicht Losnarbigkeit auftritt.

## 2. Nachgerbung mit pflanzlichen und synthetischen Gerbstoffen<sup>4)</sup>

Nachdem im vorhergehenden Abschnitt der Einfluss der synthetischen Neutralisationsgerbstoffe auf die Ledereigenschaften untersucht wurde, haben wir bei allen folgenden Untersuchungen die eingangs dieser Arbeit erwähnte Neutralisation unter Mitverwendung von Tanigan spez. P 2 - Pulver durchgeführt, hätten aber auch jedes andere in Abschnitt 1 untersuchte Mittel verwenden können. Zusätzlich haben wir bei der Neutralisation noch den pH-gesteuerten Einsatz von Natriumbikarbonat vorgenommen, um die Intensität der Nachgerbung in den Außenschichten noch mehr abzumildern, im Inneren aber eine genügende Bindung zu gewährleisten. Schließlich haben wir 1 % eines sulfierten Fettungsmittels zur Neutralisationsflotte zugegeben, um den Vorteil der Vorfettung auszunützen.

Um die Frage nach dem Einfluss der Art und Menge pflanzlicher Gerbstoffe auf die Eigenschaften des Leders zu beantworten, wurden folgende Mengen ohne Zwischenspülen ins Neutralisationsbad (25 bis 30%) gegeben:

- Versuch 11: 3 % Rg. Mimosaextrakt

- Versuch 12: 6 % Rg. Mimosaextrakt
- Versuch 13: 9 % Rg. Mimosaextrakt
- Versuch 14: 12 % Rg. Mimosaextrakt
- Versuch 15: 18 % Rg. Mimosaextrakt
- Versuch 16: 3 % Rg. Quebrachoextrakt
- Versuch 17: 3 % Rg. Kastanienholzextrakt
- Versuch 18: 3 % Rg. Kastanienholzextrakt

Die automatische Heizung wurde so eingestellt, dass die Temperatur der Nachgerbung 35 °C betrug. Nach 45 Minuten wurde 15 Minuten diskontinuierlich gespült und dann in üblicher Weise gefärbt und gefettet. Bei den höheren Gerbstoffeinsätzen musste die Dauer der Vakuumtrocknung etwas verlängert werden, um auf den gleichen Wassergehalt zu kommen.

Die Feststellungen über die Beschaffenheit der Leder sind aus Tabelle 4 und 5 ersichtlich. Die Versuche 11-15 zeigen, wie sich zunehmende Intensität der Nachgerbung mit pflanzlichen Gerbstoffen günstig auf die folgenden Ledereigenschaften auswirkt.

1. Die Fülle des Leders wird insbesondere in den abfälligen Teilen der Haut gesteigert. Darin ist ein wesentlicher Vorteil dieser Art der Nachgerbung zu erblicken. Damit wird einer Verflachung des Hautmaterials, etwa beim Klebetrocknen, vorgebeugt. Im Gegensatz zu den Harzgerbstoffen, die sich vorwiegend in den lockeren Hautteilen ablagern, kann aber bei der Nachgerbung mit pflanzlichen und synthetischen Gerbstoffen nicht verhindert werden, dass gleichzeitig auch eine stärkere Ablagerung in den Kernteilen der Haut erfolgt, die sich nach anderer Richtung ungünstig auswirkt, (s. u.).
2. Die Scheuerfestigkeit des Leders wird verbessert. Das wirkt sich in einer Verbesserung der Schleifbarkeit aus, der Schliff wird gleichmäßiger, der Velour kürzer. Da namentlich die Papillarschicht unmittelbar unter dem Narben gefüllt wird, ist ein tieferes Schleifen möglich, ohne dass das Fasergefüge zu sehr aufgerissen wird. Eine zu starke Ablagerung der pflanzlichen Gerbstoffe in den äußersten Narbenzonen und eine dadurch bewirkte stärkere Faserversprödung würde aber auch den Schliff ungünstig beeinflussen.
3. Die Narbenfestigkeit des Leders wird erhöht, was insbesondere bei von Natur aus zur Losnarbigkeit neigender Rohware von wesentlichem Vorteil ist und daher in vielen Fällen ermöglicht, Häute von geringerer Qualität zu verarbeiten. Tabelle 4 zeigt aber, dass sich bei zu hoher Intensität der Nachgerbung (Versuche 14 und 15) die Narbenfestigkeit wieder verschlechtert.

## **Tabelle 3:**

**Tabelle 3**

**Analytische Daten bei synthetischen Neutralisationsgerbstoffen**

Versuch Nr.	% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Fett	pH	Z	WR	D	bl. D	Sch
1	2.9	5.0	3.4	215	40	7.0	6.3	353
2	2.9	5.1	3.3	209	42	7.0	6.2	378
3	3.0	5.1	3.4	223	39	7.1	6.4	368
4	3.0	4.9	3.3	232	40	7.5	6.0	359
5	3.0	4.7	3.5	204	40	7.3	6.2	352
6	3.0	5.0	3.2	234	39	7.9	6.4	350
7	3.0	4.9	3.3	225	42	7.4	6.4	368
8	3.1	5.2	3.2	208	45	8.1	7.9	352
9	3.0	5.0	3.3	230	47	8.4	7.7	362
10	3.1	5.1	3.4	222	42	8.5	7.5	322

**Tabelle 4:**

**Tabelle 4**

**Lederbeschaffenheit bei pflanzlichen Gerbstoffen**

Versuch Nr.	G	F	NZ	NF	NW	FL	M	S
11	2	1/2	1/2	1/2	1	1/2	1	2/3
12	2	1/2	1/2	1	1/2	1/2	1	2
13	2/3	1	2	1	2	1/2	1/2	1
14	3	1	2/3	2	3	1/2	2	1
15	3/4	1	2/3	2/3	3	2/3	2/3	1
16	2	2	1/2	1/2	1	1/2	1	2
17	3	1	2	2/3	2	1/2	1	2
18	2	2	2	2	1/2	1/2	1	1/2

Diesen Vorteilen stehen mit zunehmender Intensität der Nachgerbung auch ungünstige Einflüsse gegenüber:

1. Der reine Chromleder-Charakter wird immer mehr beeinträchtigt und geht schließlich weitgehend verloren. Inwieweit das im einzelnen Falle für die Lederqualität tragbar ist, ist von Fall zu Fall zu entscheiden.
2. Der Stand des Leders wird gesteigert, und die Leder werden im Griff härter und fester. Das wirkt sich zunächst in einer Verminderung der Narbenelastizität und bei stärkerer Nachgerbung in einer eindeutigen Verminderung der Dehnbarkeit bei geringer Belastung und der bleibenden Dehnung aus. Inwieweit das von Vorteil oder Nachteil ist, hängt vom jeweiligen Verwendungszweck des Leders ab. Bei Oberleder ist im Interesse einer guten Formhaltung erwünscht, eine gewisse Verminderung der bleibenden Dehnung rein chromgegerbter Leder herbeizuführen, aber sie darf nicht zu intensiv sein, um noch eine genügende Anpassungsfähigkeit des Schuhoberbaues an die individuelle Fußform zu erhalten. Auch bei

Velour-Bekleidungsleder kommt man im allgemeinen bei der Nachgerbung nicht um einen gewissen Einsatz pflanzlich-synthetischer Gerbstoffe herum, um den natürlichen Zug des rein chromgegerbten Leders etwas zu vermindern, aber auch hier spielt die Intensität dieser Nachgerbung eine entscheidende Rolle.

3. Es findet eine Vergrößerung des Narbenbildes statt, die sich auch in den Werten der Tabelle 4 in einer Verschlechterung des Narbenwurfes äußert. Bei geringerem Mengeneinsatz lässt sich dieser Einfluss in tragbaren Grenzen halten, insbesondere wenn durch die Art der Neutralisation und der Vorfettung für eine nicht zu adstringente Einwirkung der pflanzlichen Gerbstoffe in den Außenzonen gesorgt wird. Das Ziel, einen möglichst glatten und feststehenden und doch genügend aufgepolsterten Narben zu erhalten, verlangt immer gewisse Konzessionen in Bezug auf die Narbenfeinheit, aber bei stärkerer Nachgerbung mit pflanzlichen Gerbstoffen tritt doch zwangsläufig eine Hebung des Narbens ein, und im Extremfall ist mit einem überladenen, verkrampften und evtl. sogar brüchigen Narben zu rechnen.
4. Bei mäßigen bis mittleren Mengen lässt sich ein Narbenzug weitgehend vermeiden. Bei höherem Einsatz ist dagegen mit einem gewissen Narbenzug zu rechnen, der vielleicht bei geschliffenen Ledern nicht allzu nachteilig zu bewerten, bei Vollnarbenledern dagegen nicht tragbar ist.
5. Mit zunehmender Intensität der Nachgerbung erfolgt eine Verminderung der Zugfestigkeit und Weiterreißfestigkeit, die sich namentlich bei den Versuchen 14 und 15 sehr deutlich auswirkt.

## Tabelle 5:

**Tabelle 5**

**Analytische Daten bei pflanzlichen Gerbstoffen**

Versuch Nr.	% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Fett	pH	Z	WR	D	bl. D	Sch
11	3.1	4.9	3.8	221	45	7.9	6.2	346
12	3.1	5.2	3.8	219	41	8.2	6.4	352
13	3.3	4.9	3.8	212	39	7.2	6.0	328
14	2.9	4.7	3.9	187	36	6.2	5.5	297
15	2.9	4.9	3.8	192	36	5.8	4.9	282
16	3.2	5.0	3.8	215	42	8.4	5.9	342
17	3.1	5.3	3.9	206	43	7.9	6.2	355
18	3.0	5.1	3.9	213	42	8.2	6.0	334

Der Mengeneinsatz pflanzlicher Gerbstoffe ist demgemäß sorgfältig danach abzuwägen, wie sich die jeweiligen Vor- und Nachteile für die betreffende Lederart auswirken. Mengen von 10-15 % Rg. dürften - von Spezialfällen abgesehen - für die meisten Lederarten kaum infrage kommen. Normalerweise werden sich die Mengen zwischen 3 und 6 % Rg. bewegen, wobei in diesem Bereich die Nachgerbung mit größeren Mengen in erster Linie für geschliffene Leder infrage kommt bzw. für billigere Rohware, die relativ stark gefüllt werden soll, während bei vollnarbigen Ledern mit Anilinzurichtung der Mengeneinsatz sich mehr nach der unteren Grenze bewegen muss.

Was die Art des verwendeten Gerbstoffs anbetrifft, so stimmen wir mit den Feststellungen von van Vlimmeren überein, wonach im allgemeinen mit Mimosaextrakt die günstigste Wirkung erreicht wird. Dabei müssen allerdings die nachstehend nochmals anzuführenden Faktoren besonders beachtet werden, da Mimosaextrakt auf Chromleder eine überraschend hohe Adstringens besitzt, die unbedingt

abgedämmt werden muss, um eine Überladung der Außenschichten zu vermeiden. Sulfitierter Quebrachoextrakt besitzt eine wesentlich schwächere Wechselwirkung zum Chromleder, die Leder sind etwas weicher, aber andererseits ist seine füllende Wirkung nicht ganz so ausgeprägt. Bei Einsatz von Kastanienextrakt empfiehlt sich, gesüßte Typen zu verwenden, da ungesüßter Extrakt leicht in den Oberflächenschichten hängen bleibt und dann zu einer stärkeren Narbenverfestigung und unerwünschten Narbenverkrampfung Veranlassung gibt.

Werden pflanzliche Gerbstoffe zur Nachgerbung verwendet, so sollten 3 Punkte besonders beachtet werden:

1. Die früheren Angaben bezüglich einer zweckmäßigen Neutralisation müssen sorgfältig beachtet werden. Die Neutralisation darf nicht zu oberflächlich sein, da sonst infolge zu raschen Anfallens des Gerbstoffes in den Außenschichten die Gefahr einer unerwünschten Verfestigung und Verkrampfung des Narbens besteht. Im Innern des Leders muss andererseits eine gewisse Säurereserve aufrecht erhalten bleiben, da der Gerbstoff sonst zu stark in die Innenzonen eindringt und dann die Gefahr einer Losnarbigkeit gegeben ist. Daher ist die richtige Kombination von durchneutralisierend und oberflächlich wirkenden Neutralisationsmitteln von besonderer Bedeutung und der Einsatz von synthetischen Neutralisationsgerbstoffen unbedingt zu empfehlen.
2. Eine mäßige Vorfettung vor der Nachgerbung mit einem anionischen Fettungsmittel fördert die Feinheit des Narbens und die Milde des Griiffs. Die Fettmengen sollten nicht zu groß sein, da sonst die Gefahr einer Losnarbigkeit nicht auszuschließen ist.
3. Die Durchführung der Nachgerbung ohne Flotte oder in kurzer Flotte hat wesentliche Vorteile, da dadurch nicht nur eine rasche Aufnahme der Gerbstoffe und eine bessere Auszehung erreicht wird, sondern auch ein tieferes Eindringen erfolgt und damit bessere Narbenfestigkeit, feineres, glatteres Narbenbild und milderer Griff erhalten wird. Die Befürchtungen, dass das Arbeiten in kurzem Bad Losnarbigkeit und Walknarben fördern würde, hat sich nie bestätigt. Ein Walknarben ist unter diesen Bedingungen fast nicht zu erwarten, und man kann die Leder relativ intensiv nachgerben, ohne den Narben zu sehr zu belasten, wodurch das Ziel, bei guter Fülle eine einwandfreie Feinnarbigkeit zu erhalten, wesentlich besser als bei langer Flotte erreicht wird. Bei einer Neutralisationsflotte von 20-30 % kann der Extrakt pulverförmig zugegeben werden, und eine Walkdauer von maximal 45 Minuten genügt, um eine gute Auszehung des Bades zu erreichen. Die Steigerung der Flottentemperatur auf 35-40 °C fördert ebenfalls das Eindringen des Gerbstoffs.

Die Ausführungen dieses Abschnittes können nicht abgeschlossen werden, ohne auch einige Angaben über die Mitverwendung von synthetischen Gerbstoffen für die Nachgerbung zu machen. Wir haben auch nach dieser Richtung hin umfangreiche Untersuchungen durchgeführt, doch ist die Zahl der Produkte, die die chemische Hilfsmittelindustrie für diesen Zweck auf den Markt bringt, so groß, dass wir nur einen Teil davon erfassen konnten und es ein falsches Bild gäbe, einzelne Produkte bei dieser Betrachtung besonders herauszustellen. Das im Handel befindliche Sortiment ist sehr breit gestreut und gestattet, die Ledereigenschaften bei richtiger Auswahl sowohl nach der festen wie nach der milden Seite hin zu variieren. Da die synthetischen Gerbstoffe weniger reich an phenolischen Gruppen als die pflanzlichen Gerbstoffe sind, besitzen sie ganz allgemein eine geringere Adstringens als diese, wirken daher nicht ganz so füllend, sind ihnen aber insofern überlegen, als sie den Narben weniger überladen und daher bessere Narbenelastizität, milderen Griff und feineren Narbenwurf zu erhalten gestatten. Die Nachgerbung mit pflanzlichen Gerbstoffen allein ist in vielen Fällen nicht die ideale Lösung, da den Vorzügen hinsichtlich der Verbesserung von Fülle, Narbenfestigkeit und Schleifbarkeit doch eine ganze Reihe von Nachteilen gegenüberstehen. Da diese Nachteile bei richtiger Auswahl synthetischer Gerbstoffe in viel geringerem Maße gegeben sind, ist ihre Verwendung bei der Nachgerbung bei etwa gleichem Mengeneinsatz für sich allein oder in Kombination mit pflanzlichen

Gerbstoffen zu empfehlen, um damit die Gefahr der Überlagerung des Narbens mit Gerbstoffen und der Vergrößerung des Narbenbildes zu vermindern.

## Nachgerbung mit Mineralgerbstoffen

Zur Nachgerbung mit Mineralstoffen kommen Chrom-, Aluminium- und Zirkonsalze in Betracht, polymere Phosphate nur insoweit, als sie in Kombination mit Chrom- oder auch Zirkon-salzen maskierend wirken und damit den kationischen Charakter der Nachgerbung auf eine kationische Hauptgerbung dämpfen. Auch über den Einsatz von Mineralgerbstoffen zur Nachgerbung liegen bereits zahlreiche Untersuchungsergebnisse vor,,). Die Nachgerbungen mit Mineralgerbstoffen, die insbesondere bei vielen Volledern angewandt werden, unterscheiden sich grundsätzlich von denen mit pflanzlichen und synthetischen Gerbstoffen, da sie keine besonders ausgeprägte Füllwirkung besitzen, dafür aber den Chromledercharakter, insbesondere den gummiartigen Sprung des Chromleders besser erhalten. Da zwischen den verschiedenen Mineralsalzen eine Reihe von Unterschieden bestehen, haben wir auch nach dieser Richtung zahlreiche Versuche durchgeführt, von denen die wichtigsten hier angeführt seien.

Versuche 1-20, 31-74: Chromgerbung. Nach diskontinuierlichem Spülen wurden die Leder zunächst mit einem kleinteiligen Metaphosphat-Produkt (z. B. 1,5% Coriagen CR II) bei kurzer Flotte (20%; 30 °C) 30 Minuten gewalkt, dann 1,5 % Chromoxid in Form eines 33 % basischen Produktes in die gleiche Flotte gegeben und weitere 2 Stunden gewalkt. Dabei haben wir das Chromsalz teilweise schon am Tag zuvor in 20 % Flotte aufgelöst und heiß auf 50 % Basizität abgestumpft. Dann war im Gerbbad selbst keine weitere pH-Korrektur notwendig, der End-pH-Wert lag bei etwa 4. Meist haben wir nach dem Prinzip des Ungelöstverfahrens gearbeitet, das 33 % basische Chromsalz also ungelöst zugegeben und die Basizität erst in der Flotte gesteigert. Die Flottentemperatur war am Anfang auf 25 °C eingestellt, nach 1/2 Stunde wurde zur Beschleunigung des Zerfalls der anionischen Chromkomplexe auf 50 °C aufgeheizt. Das Chrombad wurde mit Soda bei pH-Dosierung auf pH 4,0 eingestellt. Nach 2 Stunden wurden noch 0,5 % Neutrigan zugegeben und noch 1/2 Stunde gewalkt. Dann wurde diskontinuierlich gespült, in üblicher Weise neutralisiert (pH-Wert des Bades konstant 5,0), wieder gespült und in frischem Bad gefärbt und gefettet.

- Versuch 95: Chromgerbung mit Coriagen V. Durchführung wie bei den Versuchen 1-20, aber anstelle von Coriagen CR II Einsatz von 1,5% Coriagen V + 0,2 % Natriumbikarbonat.
- Versuch 71: Chromgerbung mit Coriagen VPC III. Durchführung wie bei Versuch 95, aber anstelle von Coriagen V 1,5% des Versuchsproduktes Coriagen VPC III.
- Versuche 72 und 96: Chromgerbung mit Coriagen VPC III. Durchführung wie bei Versuch 71, aber außerdem wurde auch bei der späteren Neutralisation statt Natriumformiat nochmals 1,5% Coriagen VPC III eingesetzt.
- Versuch 29: 5 % Lutan B. Nach diskontinuierlichem Spülen wurde mit 80 % Wasser von 35 °C, 5 % Lutan B und 1 % Lipaminlicker O nachgegerbt. Beide Chemikalien wurden in 20 % Wasser von 40 °C gelöst und in 2 Anteilen bei 20 Minuten Abstand zugegeben. Nach 4 Stunden wurde in frischem Bad neutralisiert, dann diskontinuierlich gespült und in frischem Bad gefärbt und gefettet.
- Versuch 49: 4 % Blancorol AC (Chrom-Aluminium-Mischkomplex).
- Nach diskontinuierlichem Spülen wurde 30 Minuten mit 1,5% Coriagen CR II bei 20 % Flotte von 30 °C vorbehandelt und dann in gleichem Bad „mit 4 % Blancorol AC in Pulverform 90 Minuten nachgegerbt (Heizung auf 50 °C). Dann wurden 0,5 % Neutrigan zugesetzt und noch 30 Minuten gewalkt. Anschließend wurde diskontinuierlich gespült, neutralisiert, wieder diskontinuierlich gespült, gefärbt und gefettet.

- Versuch 19: 5% Blancorol ZB. Ohne Spülen und Vorneutralisation wurde die Nachgerbung mit 60% Wasser von 30 °C und 5% Blancorol ZB durchgeführt, wobei das Nachgerbeprodukt ungelöst zugegeben wurde. Nach 60 Minuten diskontinuierlich spülen, neutralisieren, wieder diskontinuierlich spülen, färben und fetten.
  - Versuch 21: 3 % Blancorol ZB. Durchführung wie bei Versuch 19, doch wurde
1. 1 % Eucoriol KSP (1:4 gelöst) als kationisches Fettungsmittel 10 Minuten vorgegeben und erst dann das Blancorol ZB zugesetzt,
    - die Menge Blancorol ZB auf 3% vermindert.
    - Versuch 24: 3 % Blancorol ZB + 2 % Coriagen CR II. Durchführung wie bei Versuch 21. Dann wurden ins Blancorol-Bad 2% Coriagen CR II (1:5 gelöst) zugegeben und weitere 30 Minuten gewalkt. Neutralisieren (pH 5,0), diskontinuierlich spülen, färben und fetten.
    - Versuch 52: 3% Blancorol ZB, 2% Coriagen CR II, 1,5% Crj03
    - Zirkongerbung und anschließende Behandlung mit Blancorol CR II wie bei Versuch 24. Nach 30 Minuten werden noch 1,5% Chromoxid in Form eines 33 % basischen üblichen Chromgerbsalzes ungelöst zugegeben und gleichzeitig die Heizung auf 40 °C eingestellt. Nach 30 Minuten in üblicher Weise neutralisieren (pH 5,0), dann diskontinuierlich spülen, färben und fetten.

Zwischen den verschiedenen Nachgerbungen mit Mineralstoffen sind sehr erhebliche Unterschiede vorhanden (Tabelle 6 und 7). Bei der Chromnachgerbung ist es nicht zweckmäßig, auf eine kationische Chromhauptgerbung direkt eine kationische Nachgerbung aufzusetzen, sondern es empfiehlt sich, durch Einschaltung eines Komplexbildners das Aufziehen der Chromsalze bei der Nachgerbung zu verbessern und außerdem die Weichheit des Leders noch zu steigern. Die bei den Versuchen 1-20, 31-74 durchgeführte Arbeitsweise wurde in zahlreichen Einzelversuchen erprobt, und dabei wurden Leder mit besonders feinem und glattem Narben erhalten, die sich auch durch eine sehr weiche und geschmeidige Beschaffenheit auszeichneten. Allerdings besaßen die Leder eine stärkere Zügigkeit, die sich auch in einer hohen Dehnung bei geringer Belastung und einer gesteigerten bleibenden Dehnung auswirkt, was nicht für alle Einsatzzwecke erwünscht ist. Die Leder waren natürlich wesentlich dunkler gefärbt als die Leder der vorhergehenden Abschnitte, da die Farbstoffe infolge des stark kationischen Ledercharakters vorwiegend in den Außenschichten anfielen. Sie hatten praktisch keinen Narbenzug oder Walknarben, zeigten aber eine manchmal schon etwas unbefriedigende Narbenfestigkeit bei noch einwandfreiem Narbenwurf. Mastfalten waren praktisch nicht zu fühlen. Dagegen zeigten sie bei der Prüfung der Scheuerfestigkeit im Vergleich zu den Ledern der vorherigen Gruppen eine höhere Narbenempfindlichkeit und in Zusammenhang damit wurde beim Schleifen ein relativ tiefer Schliff mit langen und wolligen Fasern erhalten, der für viele Verwendungszwecke in dieser Form unerwünscht ist. Die Leder waren etwas leer, und in Zusammenhang mit dieser etwas mangelnden Fülle war auch die Flämenbeschaffenheit meist nicht recht befriedigend. Eine Chromnachgerbung kann dementsprechend in erster Linie dort infrage kommen, wo besonders weiche und geschmeidige Leder gewünscht werden, wo das Hautmaterial schon von Haus aus eine gewisse Fülle mitbringt bzw. eine besondere Fülle nicht unbedingt erwünscht ist, und wo schließlich das Leder als Vollnarbenleder weiterverarbeitet werden soll oder ein mehr wolliger Schliff nicht von Nachteil ist oder im Falle des Schreibvelours sogar angestrebt wird. Auch bei der Herstellung von Spaltvelourleder aus Spalten, die erst nach der Chromgerbung abgespalten wurden und besonders weich weitergearbeitet werden sollten, haben wir mit einer Chromnachgerbung gute Erfahrungen gesammelt.

## Tabelle 6:

**Tabelle 6****Lederbeschaffenheit bei reinen Mineralgerbungen**

Versuch Nr.	G	F	NZ	NF	NW	FL	M	S
1—20, 31—74	1	2	1/2	2	1/2	2/3	1	3
95	1/2	2/3	1/2	2	1/2	2	1	3
71	1	1	1/2	2	1/2	2/3	1	2
72, 96	1/2	1	1	1/2	1	1/2	1	2
29	2	2/3	1/2	1/2	2	2	1	1/2
49	1	2	1	1	1/2	2/3	1	2
19	3	3	1	1/2	1	1/2	1	1
21	2/3	3	1	1/2	1	1/2	1	1
24	2/3	2/3	1	1	1	1/2	1	1/2
52	2	2	1	1	1	1/2	1	1/2

Auf eine Zwischenbehandlung mit polymeren Phosphaten sollte man bei Qualitätsledern nicht verzichten, da dadurch eine gesteigerte Affinität des Chromsalzes und damit gute Auszeichnung des Chrombades und eine verbesserte Fülle erreicht wird, ohne dass der Chromledercharakter verloren geht. Dabei kommt es allerdings sehr auf die Type des gewählten Polyphosphates an. Bei Einsatz von Coriagen V (Versuch 95) war das Leder heller, wies aber von allen Chromnachgerbversuchen die geringste Fülle auf. Durch Einsatz von Coriagen CR II war die Fülle bereits wesentlich gesteigert, bei Verwendung von Coriagen VPC III wurde sie weiter erhöht und außerdem die Auszeichnung des Chrombades gesteigert, ohne dass ein Walknarben zu sehen war. Gleichzeitig nahm in der angeführten Reihenfolge die Weichheit des Leders zu, und schließlich wurde durch die Maskierung auch die Schleifbarkeit des Leders gegenüber einer Chromnachgerbung ohne Mitverwendung von maskierenden Substanzen verbessert. Als Nachteil des Einsatzes von Polyphosphaten bei der Chromnachgerbung ist lediglich anzuführen, dass die stärkere Eigenfärbung des Chromleders die Brillanz der nachfolgenden Anilinfärbung etwas beeinträchtigt.

**Tabelle 7:****Tabelle 7****Analytische Daten bei reinen Mineralgerbungen**

Versuch Nr.	% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Fett	pH	Z	WR	D	bl. D	Sch
1—20, 31—74	5.1	4.6	3.73	220	43	11.4	7.9	443
95	5.2	4.8	3.63	213	41	8.4	7.0	420
71	5.5	4.5	3.71	206	42	10.4	7.8	430
72, 96	5.7	4.6	3.67	218	43	10.6	7.4	455
29	3.1	4.7	3.85	245	49	9.6	5.0	296
49	4.2	4.7	3.90	225	47	12.2	8.0	360
19	2.9	4.9	3.75	220	43	4.5	4.2	250
21	3.1	5.9	3.73	260	52	8.0	4.6	275
24	3.0	5.7	3.70	264	55	9.6	4.8	290
52	4.8	5.5	3.82	203	41	10.9	6.9	365

Bei Einsatz von Lutan B als hochbasischem Aluminiumsalz (Versuch 29) wurde im Vergleich zur

Chromnachgerbung eine stärkere verfestigende Wirkung des Fasergefüges bewirkt, was sich in einem glatten und feinen Narben und einer Verbesserung der Narbenfestigkeit und der Flämenbeschaffenheit auswirkt. Außerdem wird ein wesentlich feinerer, dichter und kürzerer Schliiff erhalten. Die Leder haben im Vergleich zum chromnachgegerbten Leder weniger Dehnung, ohne dass auch bei größerem Mengeneinsatz eine Narbenversprödung auftritt. Schließlich wird die Eigenfärbung des Chromleders aufgehellt und dadurch die Brillanz der Färbung erheblich verbessert. Die Fülle des Leders ist dagegen erwartungsgemäß nicht ausreichend, was sich namentlich in einer zwar festen, aber nicht genügend vollen Flämenbeschaffenheit auswirkt. Daher dürfte der Einsatz von Lutan B bei der Nachgerbung weniger für sich allein als zweckmäßiger in Kombination mit mehr füllenden Nachgerbstoffen infrage kommen, da in solchen Kombinationen die angeführten günstigen Einflüsse auf die Lederbeschaffenheit voll zur Auswirkung kommen, während die nicht ganz ausreichende Füllwirkung durch das 2. Nachgerbmittel ausgeglichen wird. Wir werden in späteren Abschnitten auf solche Kombinationen zurückkommen.

In diesem Zusammenhang interessiert auch der Einsatz des Blancorol AC als Nachgerbmittel, da es sich hier um einen Chrom-Aluminium-Mischkomplex handelt. In der Tat hat dieses Produkt nach dem Ergebnis des Versuchs 49 ebenfalls einen günstigen Einfluss auf die Lederbeschaffenheit, die etwa zwischen der reinen Chromnachgerbung und der Nachgerbung mit Lutan B liegt. Vor allem wird durch die Verwendung von Blancorol AC die Schleifbarkeit verbessert, der Schliiff ist allerdings nicht so kurz wie bei Einsatz von Lutan B, sondern hat mehr einen reinen Schreibvelourcharakter. Außerdem werden Narbenfestigkeit und Narbenwurf im Vergleich zur Chromnachgerbung günstig beeinflusst und bei der Färbung mit Anilinfarbstoffen wird ebenfalls eine klarere Nuance erhalten. Durch die Verwendung von Zirkonsalzen zur Nachgerbung in Form von Blancorol ZB wird die verfestigende Wirkung auf die Faserstruktur, die sich bereits vom Chromsalz über das Chromosal AC zum Lutan gesteigert hat, noch weiter erhöht. Leder, die ausschließlich mit Blancorol ZB nachgegerbt werden, besitzen einen sehr glatten, geschlossenen und feinen Narben und sind gut und gleichmäßig schleifbar, wobei allerdings der Schliiff verhältnismäßig kurz ist. Narbenfestigkeit und Narbenwurf werden günstig beeinflusst, und auch die Narbenelastizität ist einwandfrei, wenn nicht zu große Mengen zum Einsatz kommen und alle Maßnahmen ergriffen werden, um ein zu rasches Anfallen des Zirkongerbstoffes in den Außenschichten zu verhindern. Über den Einsatz der Zirkonsalze wurde wiederholt ausführlich berichtet, so dass hier nur noch kurze Angaben zu machen sind. Einmal ist wichtig, dass das Chromleder möglichst sauer ist, also die Zugabe des Blancorols ohne vorheriges Spülen oder Vorneutralisieren erfolgt. In vielen Fällen mag sogar zweckmäßig sein, der Nachgerbflotte vor der Zugabe des Blancorol ZB noch geringe Mengen an Ameisensäure zuzusetzen. Außerdem sollte die Blancorolmenge nicht zu hoch gewählt werden, da sonst eine gewisse Verhärtung des Ledergriffs nicht vermieden werden kann. So war der Einsatz von 5 % Blancorol ZB im Versuch 19 ohne Zweifel zu hoch gewählt, so dass der Griff des Leders verhältnismäßig fest war. Diese starke Verfestigung machte sich auch in sehr niedrigen Werten für die Dehnbarkeit bei geringer Belastung und die bleibende Dehnung bemerkbar, während andererseits die Werte für die Scheuerfestigkeit außerordentlich niedrig lagen, durch die kompakte Beschaffenheit dieses Leders also eine hohe Narbenresistenz gegeben war, die sich beim Schleifen in einer sehr kurzfasrigen Schliiffbeschaffenheit auswirkte. Beim Versuch 21 konnte eine wesentliche Verbesserung dadurch erreicht werden, dass durch Vorschaltung eines kationischen Fettungsmittels das rasche Anfallen des Zirkongerbstoffes in den Außenschichten vermieden und gleichzeitig die Blancorolmenge auf 3 % vermindert wurde. Auch dieses Leder zeigte einen sehr feinen Narben und einen sehr kurzen Schliiff, der insgesamt aber günstiger als bei der starken Faserverhärtung des Versuchs 19 zu bewerten war. Noch günstiger war das Ergebnis des Versuchs 24, wo durch den Nachsatz von Coriagen CR II der Griff milder gestaltet wurde und doch ein sehr feiner geschlossener Narben und eine gute Schleifbarkeit erreicht wurde.

In allen Fällen war die Fülle der Leder nicht befriedigend, die Nachgerbung mit Zirkongerbstoffen

allein reicht nicht aus, um eine nennenswerte Steigerung der Fülle des Leders zu erreichen. Soll gleichzeitig auch die Fülle erhöht werden, so dürften 2 Wege gangbar sein. Der eine ist, die Zirkonnachgerbung noch mit einer Chromnachgerbung wie im Versuch 52 zu kombinieren. Dadurch wird das Leder insgesamt milder im Griff und ist auch hinsichtlich Narbenfestigkeit und Narbenwurf als einwandfrei zu bezeichnen, die Schleifbarkeit konnte nach wie vor befriedigen, da ein kurzer und doch elastischer Schliff erhalten wurde, und andererseits war die Fülle des Leders günstiger als bei den Versuchen 19, 21 und 24. Die andere Möglichkeit, eine Steigerung der Fülle zu erreichen und doch die günstigen Eigenschaften der Zirkonnachgerbung wirksam werden zu lassen, ist die Anwendung in Kombination mit mehr füllenden Nachgerbmitteln, sei es mit pflanzlichen oder synthetischen Gerbstoffen, wie im nachfolgenden Abschnitt noch behandelt wird, oder in Kombination mit Harzgerbstoffen, wie in einer späteren Veröffentlichung besprochen wird.

Grundsätzlich gestatten die 3 untersuchten mineralischen Nachgerbmittel, eine wertvolle Verbesserung der Lederbeschaffenheit zu erwirken, wobei allerdings die Eigenschaften bei den verschiedenen Mitteln stark unterschiedlich sind. Alle mineralischen Nachgerbmittel haben gemeinsam, dass sie die Fülle des Leders bei weitem nicht so stark steigern wie die im vorhergehenden Abschnitt besprochenen pflanzlichen und synthetischen Gerbstoffe. In der Reihenfolge vom Chrom über das Aluminium zum Zirkon nimmt die verfestigende Wirkung des Nachgerbstoffes zu, was sich in einer Steigerung der Feinheit und Geschlossenheit des Narbens, einem kürzeren Schliff und einer Verbesserung der Narbenfestigkeit und des Narbenwurfs auswirkt. Andererseits wird aber auch die Zügigkeit des Leders in dieser Reihenfolge geringer, und die Gefahr der Verhärtung des Leders und der Verminderung der Narbenelastizität nimmt in der gleichen Reihenfolge zu. Das gilt insbesondere auch für die Verwendung des Blancorol ZB, bei dem aber durch den richtigen Mengeneinsatz, Vorschaltung eines kationischen Lickers und gegebenenfalls Nachsatz eines polymeren Phosphates die verfestigenden Eigenschaften je nach dem zu erzielenden Effekt in weiten Grenzen variiert werden können. Soll gleichzeitig die Fülle des Leders noch mehr gesteigert werden, so können entweder Kombinationen von Mineralgerbungen infrage kommen (z. B. Versuch 52) oder die Mineralgerbstoffe müssen in Kombinationen mit anderen, mehr füllenden Nachgerbmitteln (pflanzlichen oder synthetischen Gerbstoffen, Harzgerbstoffen) eingesetzt werden.

## Nachgerbung mit Mineralgerbstoffen und pflanzlich-synthetischen Gerbstoffen

Es lag nahe, die Vorteile der Nachgerbung mit Mineralgerbstoffen hinsichtlich Feinheit und Glätte des Narbens, Verbesserung der Narbenfestigkeit und des Narbenwurfs und Beeinflussung des Schliffs mit dem Vorteil der Nachgerbung mit pflanzlichen oder synthetischen Gerbstoffen insbesondere hinsichtlich Fülle miteinander zu kombinieren. Dieser Weg wird in der Praxis viel beschritten, und wir haben auch im Rahmen unseres Versuchsprogramms dieser Möglichkeit einen breiten Raum eingeräumt. Nachstehend seien die wichtigsten Versuche angeführt:

- Versuch 30: 2% Lutan B + 3% Mimosaextrakt. Diskontinuierlich spülen, dann 100% Wasser von 40 °C und 2% Tamol GA und nach 30 Minuten 2 % Lutan B und 1 % Lipaminlicker O zugeben, die zuvor in 10% Wasser gelöst wurden. Nach 40 Minuten 10 Minuten diskontinuierlich bei 40 °C spülen und in neuer Flotte mit 20 % Wasser von 40 °C und 3 % Rg. Mimosaextrakt 30 Minuten nachgerben. Anschließend wieder diskontinuierlich spülen, färben und fetten.
- Versuch 51: 2% Lutan B + 3% Mimosaextrakt. Durchführung wie bei Versuch 30 aber nach dem 1. Spülen zunächst in üblicher Weise neutralisieren, erneut diskontinuierlich spülen und dann in frischer Flotte von 50 % Wasser mit 60 °C 2 % Lutan B und nach 30 Minuten

ins gleiche Bad 3% Rg. Mimosaextrakt zugeben. Nach 30 Minuten wieder diskontinuierlich spülen, färben und fetten.

- Versuch 20: 5 % Blancorol ZB + 6 % Mimosaextrakt. Vorgerbung wie bei Versuch 19 mit 5% Blancorol ZB. Nach 60 Minuten diskontinuierlich spülen, neutralisieren und dann ins Neutralisationsbad 6 % Rg. Mimosaextrakt nachsetzen. Nach 30 Minuten wieder diskontinuierlich spülen, färben und fetten.
- Versuch 22, 31-74: 3% Blancorol ZB + 3% Mimosaextrakt. Vorgerbung mit Blancorol ZB wie bei Versuch 21, also Vorschaltung von 1 % Eucoriol KSP und Verminderung der Blancorol-Menge auf 3 %. Dann Weiterbehandlung wie bei Versuch 20, aber unter Verminderung der Mimosaextraktmenge auf 3 % Rg.
- Versuch 103: 2 % Blancorol ZB + 3 % Mimosaextrakt. Durchführung wie bei Versuch 22, doch wurde die Blancorol-Menge auf 2% vermindert. Weiter wurde vor der Zugabe von 3 % Rg. Mimosaextrakt zunächst 2 % eines anionischen Lickerproduktes in das Neutralisationsbad gegeben, und die Zugabe des Mimosaextraktes erfolgte in 3 Raten mit je 10 Minuten Abstand. Gesamtdauer der Nachgerbung mit Mimosaextrakt 50 Minuten. Dann diskontinuierlich spülen, färben und fetten.
- Versuch 58: 3% Blancorol ZB + 2 % Coriagen CR II + 3 % Mimosaextrakt. Durchführung wie bei Versuch 24 mit 3 % Blancorol ZB und 2% Coriagen CR II. Nach der Neutralisation wurden 3% Mimosaextrakt ins Neutralisationsbad nachgesetzt. Nach 40 Minuten in üblicher Weise diskontinuierlich spülen, färben und fetten.
- Versuch 57: 3 % Blancorol ZB, 2 % Coriagen CR II, 0,7 % Cr203, 3 % Mimosaextrakt. Durchführung wie bei Versuch 52 unter Einsatz von 3% Blancorol ZB, 2% Coriagen CR II und 0,75% Cr203 in Form eines 33 % basischen Chromgerbesalzes. Nach dem Neutralisieren noch 3 % Rg. Mimosaextrakt ins Neutralisationsbad geben und weitere 40 Minuten walken. Dann diskontinuierlich spülen, färben und fetten.
- Versuch 104: Chrom-Synthan-Zirkon-Sellazol, In Anlehnung an einen Vorschlag der Firma Geigy wurde nach dem diskontinuierlichen Spülen eine Chrom-Synthan-Nachgerbung mit 30 % Flotte von 50 °C, 3 % Tannesco H und 0,75 % Cr203 in Form eines 33 % basischen Chromsalzes durchgeführt. Nach 45 Minuten wurde diskontinuierlich gespült und anschließend eine Zirkonnachgerbung mit 30 % Wasser von 25 °C, 0,3 % Ameisensäure und 2 % Blancorol ZB gegeben. Nach 25 Minuten wurde wieder diskontinuierlich gespült, in üblicher Weise neutralisiert und schließlich im Neutralisationsbad 3 % Sellazol HF 45 Minuten nachgesetzt. Wieder diskontinuierlich spülen, färben und fetten.
- Versuch 64: 3 % Blancorol ZB + 3 % Tanigan extra BN. Zirkongerbung wie bei Versuch 21 unter Vorgabe von 1 % Eucoriol KSP und 3 % Blancorol ZB. Nach der Neutralisation wurden 3 % Tanigan extra BN ins Neutralisationsbad gegeben und die Heizung auf 40 °C gestellt. Nach weiteren 30 Minuten diskontinuierlich spülen, färben und fetten.
- Versuch 65: 3 % Blancorol ZB + 3 % Tanigan spez. P 2. Durchführung wie Versuch 64, aber statt Tanigan extra BN Tanigan spez. P 2.
- Versuch 66: 3 % Blancorol ZB + 3 % Tamol GA. Durchführung wie Versuch 64, aber statt Tanigan extra BN Tamol GA.
- Versuch 73: 3 % Blancorol ZB + 3 % Basyntan extra J. Durchführung wie Versuch 64, aber statt Tanigan extra BN Basyntan extra J.
- Versuch 74: 3 % Blancorol ZB + 3 % Tanicor extra HSN. Durchführung wie Versuch 64, aber statt Tanigan extra BN Tanicor extra HSN.
- Versuch 82: 3 % Blancorol ZB + 3 % Irgatan B. Durchführung wie Versuch 64, aber statt Tanigan extra BN Irgatan B.
- Versuch 87: 3 % Blancorol ZB + 3 % Zewalon OSV. Durchführung wie Versuch 64, aber statt Tanigan extra BN Zewalon OSV.

Die erhaltenen Leder wiesen bei den verschiedenen Versuchen stark unterschiedliche Beschaffenheit auf. Die getroffenen Feststellungen sind aus den Werten der Tabellen 8 und 9 ersichtlich. Bei der Kombination von Lutan B mit Mimosaextrakt in den beiden Versuchen 30 und 51 zeigen die Leder im Vergleich zur reinen Lutangerbung (Versuch 29) eine entscheidende Verbesserung der Fülle, während im übrigen die durch die Lutangerbung bewirkten günstigen Eigenschaften praktisch keine Änderung erfahren haben. Lediglich die Scheuerfestigkeit ergab bei den kombiniert nachgegerbten Ledern einen etwas höheren Wert, und im Zusammenhang damit waren die Leder im Schliff etwas langfaseriger als bei ausschließlicher Verwendung von Lutan B. Die Vorschaltung einer Neutralisation vor die Behandlung mit Lutan B im Versuch 51 hat sich bewährt, neben einer besonders guten Fülle auch in den Seitenteilen wurde eine etwas weichere Beschaffenheit des Leders im Vergleich zu Versuch 30 erreicht.

## Tabelle 8:

**Tabelle 8**

**Lederbeschaffenheit bei Mineralgerbstoffen + pflanzl./synth. Gerbstoffen**

Versuch Nr.	G	F	NZ	NF	NW	FL	M	S
30	2	1	1/2	1/2	1/2	1/2	1	2
51	1	1	1/2	1/2	1/2	1/2	1	2
20	4	1	2	1	1	1	2	1
22, 31--74	2	1	1/2	1	1	1	1	2
103	1	1	1/2	2/3	2	2	1	2
57	1/2	1	2	2	2	2	1	2
58	1	2	2	2	2	2	1	2
104	2	1	2	1	1/2		1	1
64	2	1	2	2	2	2	2	2
65	1	1	2	2	2	2	2	2
66	1	1	1	2	2	2	2	2
73	1	2	2	2	2/3	2	1	2
74	2	1	2	1	1/2	2	2	2
82	2	2	2	1	1	2	2	2
87	1	2	2	1	1/2	2	2	2

## Tabelle 9:

**Tabelle 9**

**Analytische Daten bei Mineralgerbstoffen + pflanzl./synth. Gerbstoffen**

Versuch Nr.	% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Fett	pH	Z	WR	D	bl. D	Sch
30	3.1	5.4	3.68	210	46	6.7	5.7	346
51	3.1	5.1	3.86	195	43	8.7	6.4	337
20	2.9	5.0	3.80	206	41	4.0	4.1	340
22, 31—74	3.2	5.6	3.74	221	45	9.2	7.0	362
103	2.9	5.7	3.63	221	50	8.4	6.5	400
57	4.3	5.5	3.75	212	46	7.6	6.1	430
58	3.2	5.4	3.77	232	46	7.4	7.0	370
104	4.1	4.9	3.67	227	41	9.4	5.9	380
64	3.2	5.4	3.64	233	47	8.7	5.8	375
65	3.1	4.9	3.65	203	47	8.6	5.5	335
66	3.2	4.9	3.68	213	45	9.1	6.0	365
73	3.0	5.2	3.66	223	44	8.4	5.5	360
74	3.1	5.6	3.72	225	46	8.9	5.9	377
82	3.2	5.2	3.64	210	43	7.0	6.2	364
87	3.1	5.6	3.71	237	44	8.0	6.1	320

Bei den Kombinationen der Zirkongerbung mit Mimosaextrakt hängt die Beschaffenheit der Leder entscheidend von dem Mengeneinsatz der beiden Komponenten ab. Wenn schon bei Versuch 19 bei Einsatz von 5 % Blancorol ZB ohne Vorschaltung eines kationischen Fettungsmittels die Verfestigung des Fasergefüges zu stark war, so musste sich das bei einem Nachsatz von 6 % Rg. in Versuch 20 noch intensiver auswirken, und in der Tat waren die Leder in den Kernteilen relativ hart mit teilweiser Neigung zu Narbenbrüchigkeit, die erkennen ließ, dass der Mengeneinsatz zu hoch gewählt war. Wesentlich günstiger war daher die Beschaffenheit bei Versuch 22, 31 bis 74, einem Versuch, den wir in vielen Versuchsserien als Vergleichsgerbung durchführten. Durch Verminderung der Blancorolmenge auf 3 %, der Mimosaextraktmenge ebenfalls auf 3% und Vorschaltung einer kationischen Fettung vor die Blancorol-Gerbung wurde die Lederbeschaffenheit wesentlich milder, die Fülle des Leders war im Vergleich zu Versuch 21 wesentlich verbessert und doch waren die Leder genügend weich, besaßen einen feinen und satten Narben, waren auch in den Flamen gut aufgepolstert und zeigten einwandfreie Narbenfestigkeit und guten Narbenwurf. Gegenüber der reinen Zirkongerbung war also die gewünschte Steigerung der Fülle erreicht worden, gegenüber der rein pflanzlichen Gerbung ein wesentlich zarterer Narben und eine Verminderung der Gefahr eines Narbenzuges das wesentliche Ergebnis. Der Schliff war nicht ganz so kurzfasrig wie bei Versuch 21, aber immer noch günstig. Durch die weitere Verminderung der Zirkonsalzmenge im Versuch 103 bei gleichzeitiger Zwischenschaltung einer anionischen Fettung und stufenweiser Zugabe

des Mimosaextraktes wurde zwar der Griff des Leders noch etwas weicher, die Gefahr des Auftretens eines Walknarbens wurde noch mehr verringert und die Auszehrung des Mimosaextraktes noch verbessert, aber im übrigen waren Narbenfestigkeit, Narbenwurf und Flämenbeschaffenheit nicht ganz so günstig wie bei Versuch 22, 31-74, so dass wir der letzteren Arbeitsweise den Vorzug geben. Auch die in den Versuchen 57 und 58 angewandten Kombinationen, bei denen neben Zirkonsalz und pflanzlichem Gerbstoff noch Polyphosphat und im Versuch 47 auch noch Chromsalz mitverwendet wurde, zeigten in der Lederbeschaffenheit günstige Befunde. Die Verfahren erscheinen vielleicht etwas kompliziert, haben aber den Vorteil, dass die Leder insgesamt weicher und im Falle des Versuchs 57 auch voller waren als die Leder, die unter ausschließlicher Verwendung von Zirkonsalz und pflanzlichem Gerbstoff gearbeitet wurden, und dass die nach diesen Systemen erhaltenen Leder sowohl als Schleifbox wie auch vollnarbig weitergearbeitet werden konnten. Allerdings haben wir bei

unseren Versuchen als normale Vergleichsgerbung stets dem Versuch 22 den Vorzug gegeben. Besonders möchten wir auch das Verfahren 104 hervorheben, weil es - wie die Werte der Tabelle 8 zeigen - bei guter Fülle in allen Eigenschaften eine günstige Lederbeschaffenheit ergab.

Die Versuche 64-87 können summarisch behandelt werden, Einzelheiten über die Ergebnisse sind aus den Tabellen 8 und 9 ersichtlich. In allen Fällen wurde eine Vorgerbung mit Blancorol ZB mit einer Nachgerbung mit verschiedenen synthetischen Gerbstoffen kombiniert. Wie bereits im Abschnitt 2 dieses Berichtes zum Ausdruck gebracht, haben die synthetischen Gerbstoffe gegenüber dem Einsatz von Mimosaextrakt den Vorteil, dass sie nicht so adstringent sind, daher nicht zu rasch anfallen und insgesamt eine mildere und geschmeidigere Lederbeschaffenheit ergeben. Das macht sich auch in diesen Kombinationen deutlich in einem milderem Griff bemerkbar. Zwischen den einzelnen Versuchen haben sich gewisse Unterschiede hinsichtlich des Griffs, des Narbenwurfs und der Flämenbeschaffenheit ergeben, die aus den Werten der Tabelle 8 ersehen werden können, aber allen Ledern war gemeinsam, dass sie bei sehr heller Eigenfarbe einen weichen Griff und eine gute Verbesserung der Fülle aufwiesen.

## Zusammenfassung

Auf Grund der durchgeführten Versuche zur Nachgerbung von Chromleder können folgende Feststellungen getroffen werden:

1. Es ist günstig, schon bei der Neutralisation neben den üblichen Neutralisationsmitteln auch neutralisierende synthetische Gerbstoffe mitzuverwenden. Durch eine milde Angerbung der äußeren Narbenschicht wird bei der eigentlichen Nachgerbung insbesondere mit anionischen Mitteln ein zu rasches Anfallen und damit Übergerbungen des Narbens verhindert. Auch eine Vorfettung mit anionischen Produkten im Anschluss an die Neutralisation ist aus dem gleichen Grunde zu empfehlen, doch sollte die Fettmenge relativ gering sein, da sonst leicht Losnarbigkeit eintritt.
2. Durch die Nachgerbung mit pflanzlichen Gerbstoffen werden Fülle, Scheuerfestigkeit, Schleifbarkeit und Narbenfestigkeit günstig beeinflusst. Andererseits wird aber der Chromledercharakter beeinträchtigt, die Leder werden fester, das Narbenbild gröber, die Gefahr des Narbenzugs wird erhöht, und die Festigkeitseigenschaften werden vermindert. Zwischen den verschiedenen pflanzlichen Gerbstoffen bestehen gewisse graduelle Unterschiede. Der Mengeneinsatz wird meist zwischen 3 und 6 % Rg. schwanken, die unter 1 angeführten Angaben wegen der richtigen Neutralisation und mäßigen Vorfettung sind sorgfältig zu beachten. Eine Nachgerbung ohne Flotte oder in geringer Flotte bietet viele Vorteile. Die alleinige oder anteilige Verwendung geeigneter synthetischer Gerbstoffe ist infolge der geringeren Adstringens dieser Produkte sehr zu empfehlen, weil dadurch die geschilderten nachteiligen Einflüsse erheblich verringert werden.
3. Die Nachgerbung mit mineralischen Nachgerbmitteln gestattet, eine wertvolle Verbesserung der Lederbeschaffenheit zu erreichen. Alle mineralischen Nachgerbmittel haben gemeinsam, dass sie die Fülle des Leders bei weitem nicht so stark steigern wie die pflanzlichen und synthetischen Gerbstoffe. In der Reihenfolge vom Chrom- über das Aluminium- zum Zirkonsalz nimmt die verfestigende Wirkung des Nachgerbstoffes zu, was sich in einer Steigerung der Feinheit und Geschlossenheit des Narbens, einem kürzeren Schliff und einer Verbesserung der Narbenfestigkeit und des Narbenwurfs auswirkt. Andererseits wird in der gleichen Reihenfolge auch die Zügigkeit des Leders geringer und die Gefahr der Verhärtung und der Verminderung der Narbenelastizität nimmt zu. Durch geeignete Arbeitsverfahren können die verfestigenden Eigenschaften je nach dem zu erzielenden Effekt in weiten Grenzen variiert werden.

Kombinationen mit polymeren Phosphaten sind in vielen Fällen zu empfehlen, weil dadurch die Fülle in gewissen Grenzen verbessert und außerdem die Weichheit und Geschmeidigkeit der Leder gesteigert wird. Kombinationen von Mineralnachgerbungen können zur Erreichung höherer Fülle in Betracht kommen.

4. Kombinationen der Nachgerbung mit Mineralgerbstoffen und mit pflanzlichen bzw. synthetischen Gerbstoffen gestatten, die günstigen Eigenschaften der ersteren Gerbstoffe hinsichtlich Feinheit und Glätte des Narbens, Verbesserung der Narbenfestigkeit und besserem Schliff mit der stärkeren Füllwirkung der pflanzlichen und synthetischen Gerbstoffe zu kombinieren. An einer Reihe von Beispielen werden die hier gegebenen Möglichkeiten demonstriert. Dabei hängt der zu erzielende Effekt entscheidend von der gewählten Arbeitsweise und der mengenmäßigen Kombination derverschiedenen Komponenten ab. Auch bei diesen Kombinationen hat sich die geringere Adstringens vieler synthetischer Gerbstoffe gegenüber den üblichen pflanzlichen Gerbstoffen in einem wesentlich milderem Griff günstig ausgewirkt.

Es ist uns ein besonderes Bedürfnis, dem Bayerischen Staatsministerium für Wirtschaft und Verkehr herzlich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit zu danken. Über weitere Untersuchungen, die sich mit dem Einsatz von Harzgerbstoffen, Glutaraldehyd, Immergan für sich oder in Kombination mit den in dieser Arbeit beschriebenen Nachgerbstoffen für die Nachgerbung von Chromleder beschäftigen, werden wir in Kürze in einer zweiten Veröffentlichung berichten.

## Literaturverzeichnis

1. H. Herfeld, E. Häussermann und St. Moll, Gerbereiwissenschaft und Praxis, April 1967.
1. H. Herfeld, Das Leder 1964, 157.
1. H. Herfeld und I. Steinlein, Gerbereiwissenschaft und Praxis, Mai 1963, August 1964; H. Herfeld, I. Steinlein und G. Königfeld, Gerbereiwissenschaft und Praxis, November 1962.
1. Siehe hierzu auch G. H. Humphreys, Das Leder 1952, 145; - G. Mauthe und F. Faber, Das Leder 1953, 294; - H. Herfeld und F. Stather, Ges. Abhandlungen des deutschen Lederinstituts, Heft 10 (1954) Seite 34; - F. Stather, H. Herfeld, H. Moser und K. Härtewig, ebenda Heft 12 (1955) Seite 3; - B. Zorn, Das Leder 1956, 193; - H. Herfeld, Gerbereiwissenschaft und Praxis 1958, 224, 240; - G. Otto, Das Leder 1958, 299; 1960, 217; 1962, 121; 1964, 49; Gerbereiwissenschaft und Praxis April 1965; - G. Vermes und E. Vermes, Das Leder 1959, 268; - R. Stubbings und C. A. Eisenfelder, JALCA 1961, 20; - W. Rieger, Gerbereiwissenschaft und Praxis Mai 1963; - D. A. Williams-Wynn, J.S.L.T.C. 1964, 46, 178; - K. Eitel, Das Leder 1965, 128; - J. H. Atkinson und N. J. Cutting, Gerbereiwissenschaft und Praxis August 1965; - J. Mahler, Gerbereiwissenschaft und Praxis, April 1967; - P. J. van Vlimmeren, Gerbereiwissenschaft und Praxis März 1966; Das Leder 1968, 54.
2. Siehe hierzu auch J. C. Somerville Ref. Das Leder 1959, 168, 170; - J. C. Somerville, J. Wendkos, L V. Hetzel und R. H. Franke, JALCA 1960, 670; - G. Otto, Das Leder 1960, 217; - H. Loewe, JSLTC1960, 384; - F. U. Feser, Ref. Das Leder 1962, 206; - B. Zorn, J. Rieger und H. Schmid, Das Leder 1965, 73; - K. Eitel, Das Leder 1965,128; - W. Rieger, Gerbereiwissenschaft und Praxis, Mai 1966;K. Faber, Gerbereiwissenschaft und Praxis, Dezember 1968.

## Kategorien:

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

---

## 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/88\\_ueber\\_die\\_nachgerbung\\_von\\_chromleder\\_i\\_aus\\_dem\\_jahre\\_1970](https://www.lederpedia.de/veroeffentlichungen/sonderdrucke/88_ueber_die_nachgerbung_von_chromleder_i_aus_dem_jahre_1970)

Last update: 2019/04/29 20:05

