

# 91 Untersuchungen über die Kältebeständigkeit von Leder und Deckschichten aus dem Jahre 1970

Von W. Pauckner

Der Kältebeständigkeit von Leder kommt in den Wintermonaten besondere Bedeutung zu. Sie kann sich in einer Versprödung des Leders oder der Deckschichten ungünstig auswirken. Im Rahmen der durchgeführten Arbeit wurden beide Fragen geprüft und dabei im Falle der Deckschicht auch eingehend untersucht, wie sich die verschiedenen Bestandteile in Deckbeschichtungen auf die Kältebeständigkeit auswirken. Kältefeste Deckschichten müssen in der Grundierung möglichst weich eingestellt sein, dürfen keine Überladung mit Pigmenten erfahren und sollen so dünn wie möglich sein.

Research on cold resistance of leather and its coatings

The cold resistance of leather has a particular importance during the winter months. The cold is likely to have an unfavourable influence on leather and coatings by rendering them more brittle. In the frame-work of the research work carried out both questions have been dealt with and in the case of the coatings it has been thoroughly examined how the various parts of coatings influence cold resistance. Cold resistant coatings ought to be as soft and thin as possible in the first layer and should not be overcharged with pigments.

Der Frage der Kältebeständigkeit von Leder kommt für die Wintermonate besondere Bedeutung zu, Versprödungen wirken sich in Rissbildung und Brüchen sowie Abblättern der Deckschicht bei Biege- und Knickbeanspruchungen aus. Bei Leder für den Schuhoberbau macht sich eine ungenügende Kältebeständigkeit nicht so sehr beim Verbraucher bemerkbar, da ja das Leder am Schuh, wenn er nicht mit Pelz gefüttert ist, auch bei kaltem Wetter genügend von innen durch den Fuß erwärmt wird. Dagegen kann sich ungenügende Kältebeständigkeit bei Lederwaren, Taschen, Behältern usw. aus Leder stets ungünstig auswirken. Insbesondere macht sich aber eine ungenügende Kältebeständigkeit auch auf dem Transport des Leders von der Lederfabrik zur Verarbeitungsstelle, wenn die in Rollen verpackten Leder durch rhythmische Druck- und Stoßbewegungen während des Transportes regelmäßig auf Biegung und Knickung beansprucht werden, ferner nach Kältelagerung, wenn die Leder vor der Weiterverarbeitung nicht wieder sachgemäß klimatisiert werden und nicht zuletzt auf dem Transport fertiger Schuhe oder Lederwaren von der Fertigungsstelle zum Händler in wenig geschützten Transportmitteln ungünstig bemerkbar. Zahlreiche Reklamationen in kalten Wintern haben immer wieder die Wichtigkeit dieses Problems aufgezeigt und dargelegt, dass zu dieser Frage systematische Untersuchungen durchgeführt werden sollten.

Wir haben daher dieses Problem aufgegriffen und Untersuchungen durchgeführt, die die Ursachen für die Verschlechterung der Kältebeständigkeit von Leder aufzeigen sollten, wobei zwei Teilgebiete zu betrachten waren, die Kältebeständigkeit der Leder selbst und die Kältebeständigkeit der aufgetragenen Deckschichten.

# Kältebeständigkeit der Leder bzw. des verwendeten Ledermaterials

Bei der Kältebeständigkeit des Materials können sich die verschiedenen Faktoren der Herstellung wie Art der Gerbung, Nachgerbung, Fettung und Trocknung ungünstig auswirken, und daher mussten wir bei unseren Untersuchungen alle diese Faktoren mit berücksichtigen. Weiter spielt die Dauer der Lagerung eine Rolle, da eine hierbei erfolgende Verminderung des Wassergehaltes durch Austrocknen der Leder in der Kälte ebenfalls zu reversibler Versprödung Veranlassung geben kann, was sehr häufig nicht genügend berücksichtigt wird, da exakte Angaben über das Ausmaß dieses Einflusses nicht bekannt sind.

Wir verwendeten bei unseren Versuchen zunächst 3 verschieden gegerbte Ledertypen, und zwar rein chromgare, schwach pflanzlich nachgegerbte und rein pflanzlich gegerbte Leder mit praxisüblicher Fettung. Alle Leder wurden nach normaler Klimatisierung bei 20 °C und 65 % relativer Luftfeuchtigkeit im Flexometer hinsichtlich der Dauerbiegefestigkeit geprüft. Gleichzeitig wurden korrespondierende Stücke nach Klimatisierung der Flexometerprüfung im Kälteraum bei -10 °C und -25 °C unterworfen, nachdem sie auf diese Temperaturen abgekühlt waren. Alle Proben hielten dabei 100000 Knickungen aus. Dieselben Leder wurden dann in einer weiteren Versuchsreihe zunächst bei unterschiedlichen Luftfeuchtigkeitsverhältnissen, und zwar einmal bei 20 °C und 30 % Luftfeuchtigkeit, das andere Mal bei 20 °C und 100% Luftfeuchtigkeit klimatisiert und anschließend wieder hinsichtlich des Dauerbiegeverhaltens bei -10 °C und -25 °C untersucht. Auch hierbei ergaben sich keine Unterschiede, alle Proben hielten 100 000 Knickungen aus.

Nachdem diese Versuche somit eindeutig aufzeigten, dass die Gerbung keinen Einfluss hinsichtlich einer Versprödung beim Lagern und Gebrauch in der Kälte ausübt, wenn die Leder von Haus aus eine einwandfreie Elastizität besitzen, wurde in einer dritten Versuchsreihe der Einfluss der Fettung untersucht, indem rein chromgare und rein pflanzlich gegerbte Leder mit 6 verschiedenen Fettmischungen gefettet wurden:

6% anionisches Fett

4 % anionisches Fett + 2 % Klauenöl

2 % anionisches Fett + 4 % Klauenöl

6% Klauenöl

4 % anionisches Fett + 2 % Mineralöl

4 % anionisches Fett + 2 % Klauenöl und als Aufsatz

1 % kationisches Fett

Jedes der 6 Fettgemische enthielt außerdem noch 0,1 % Emulgator. Die damit gefetteten Leder wurden wieder auf ihr Dauerbiegeverhalten untersucht, nachdem sie vorher bei 20 °C und 30 bzw. 65 bzw. 100% relativer Luftfeuchtigkeit klimatisiert worden waren. Auch hier zeigte sich bei -10 °C und -25 °C hinsichtlich der Knickbeanspruchung kein Unterschied, alle Proben hielten 100 000 Knickungen einwandfrei aus.

In weiteren Versuchen untersuchten wir den Einfluss der Trocknung, wobei als Trockenverfahren Vakuumtrocknung und Pastingtrocknung herangezogen wurden. Bei der Vakuumtrocknung wurden

die Bedingungen hinsichtlich Temperatur (95 °C und 80 °C bei den Chromledern, 65 °C und 50 °C bei den pflanzlich gegerbten Ledern), Druck (1 kp/cm<sup>2</sup> und 0 kp/cm<sup>2</sup> Belastung) und Dauer (stollfeucht und ausgetrocknet entnommen) variiert, bei der Pastingtrocknung einmal eine scharfe Trocknung (60 °C und 30 % relativer Luftfeuchtigkeit bei den Chromledern, 45 °C und 30 % relativer Luftfeuchtigkeit bei den pflanzlich gegerbten Ledern) und eine milde Trocknung (30 °C und 70 % relativer Luftfeuchtigkeit bei beiden Gerbungen) angewandt. Die Leder wurden anschließend wieder bei 20 °C und den 3 verschiedenen Luftfechtigkeiten (65 %, 30% und 100%) klimatisiert und bei -10 °C und -25 °C einer Flexometerbehandlung unterzogen. Auch hier hielten alle Proben 100 000 Knickungen aus. Um auch den Einfluss der Dauer der Lagerung zu erfassen, wurden in einer letzten Versuchsreihe die Proben aus den verschiedenen Untersuchungen einer Kälteeinwirkung von -10 °C und -25 °C 24 Stunden, 48 Stunden, 72 Stunden und 96 Stunden lang ausgesetzt und dann erst der Flexometerbehandlung unterzogen. Auch bei diesen Bedingungen verhielten sich die Proben einwandfrei, bis zu 100 000 Knickungen traten keinerlei Beschädigungen auf.

Die erhaltenen Ergebnisse zeigten also, dass - wenn die Leder von der Herstellung her eine genügende Elastizität mitbringen - eine Kälteeinwirkung sich nicht nachteilig auf das Dauerbiegeverhalten auswirkte, auch wenn unterschiedliche Gerbung, Fettung und Trockenbedingungen angewandt wurden. Eine auftretende Kälteempfindlichkeit ist daher allein auf die Zurichtung der Leder, d. h. auf den Deckfarbenauftrag zurückzuführen.

## **Kältebeständigkeit der aufgetragenen Deckschichten**

In den letzten Jahrzehnten haben sich für die Deckbeschichtung von Leder immer stärker die sogenannten Polymerisatbinder eingeführt. Sie haben für viele Ledereigenschaften eine Verbesserung gebracht, aber im Hinblick auf die Kältefestigkeit doch Schwierigkeiten ergeben, wenn auch bei den verschiedenen Typen in unterschiedlichem Maße. Fischer und Schmidt haben zur Frage der Kältebeständigkeit von Deckschichten Stellung genommen und durch Untersuchungen gezeigt, dass es durch Einsatz von kältebeständigen Bindern möglich ist, kältebeständige Zurichtungen herzustellen, dass dabei Binder auf Basis von Butadien eine höhere Kältefestigkeit besitzen als solche auf Acrylatbasis, wie auch schon von anderer Seite wiederholt erwähnt, und dass außerdem die Dicke des Auftrages und die Verwendung mehr oder weniger kältebeständiger Weichmacher einen Einfluss ausübt bzw. Berücksichtigung finden müsse. Diese Untersuchungen reichen aber für die Praxis kaum aus, um kältebeständige Beschichtungen zu garantieren, da andere Faktoren wie Art des Auftrages der Deckschichten, Menge und Art der Pigmente, Verwendung anderer Bindemittel usw. einen wesentlichen Einfluss auf die Kältebeständigkeit besitzen dürften.

## **Kältebeständigkeit von pigmentfreien Polymerisatfilmen**

Bei unseren Untersuchungen über das Kälteverhalten der Deckschichten haben wir 38 handelsübliche Polymerisatbindemittel verwendet, wobei sowohl auf Narbenleder als auch auf geschliffene Leder gleiche Mengen (20 g Trockensubstanz/m<sup>2</sup>) ohne Zugabe anderer Substanzen oder Hilfsmittel aufgetragen wurden. Die gebildeten Filme waren also frei von Pigmenten, Weichmachern usw. Um auch den Einfluss der Auftragsweise zu berücksichtigen, wurden die Bindemittel einmal mittels Spritzen, zum anderen durch Plüschen auf die Leder aufgetragen. Nach dem Trocknen wurden die Deckschichten bei 70 °C/150 atü abgebügelt, anschließend einer normalen Klimatisierung bei 20 °C und 65 % relativer Luftfeuchtigkeit ausgesetzt und dann sowohl im klimatisierten Zustand als auch bei -10 °C und -20 °C vergleichenden Untersuchungen hinsichtlich Haftfestigkeit, Dauerbiegefestigkeit und Dehnungsverhalten unterzogen, wobei diese Untersuchungen für jedes Bindemittel fünffach

durchgeführt wurden. Da das bei diesen Versuchen erhaltene Zahlenmaterial sehr umfangreich ist und bei Anführung für jedes einzelne Bindemittel zu unübersichtlich würde, haben wir die Bindemittel in 4 Gruppen mit abnehmendem Weichheitsgrad zusammengefasst. Die für jede Gruppe angegebenen Zahlenwerte stellen also Mittelwerte aus 50 Einzelbestimmungen bzw. 40 Einzelbestimmungen in der 4. Gruppe dar und gestatten damit, repräsentative Aussagen zu machen.

## Tabelle 1:

**Tabelle 1: Haftfestigkeit der pigmentfreien Bindemittelbeschichtung in g**

| Bindemittel-<br>gruppe    | 20 °C     |          | - 10 °C        |           |
|---------------------------|-----------|----------|----------------|-----------|
|                           | gespritzt | geplüsch | geplüsch       | gespritzt |
| <b>Narbenleder</b>        |           |          |                |           |
| 1—10                      | 750       | 670      | 1820           | 1620      |
| 11—20                     | 645       | 580      | 1670           | 1445      |
| 21—30                     | 635       | 570      | 1530           | 1305      |
| 31—38                     | 585       | 510      | 1500           | 1290      |
| <b>geschliffene Leder</b> |           |          |                |           |
| 1—10                      | 925       | 825      | nicht abgelöst |           |
| 11—20                     | 900       | 820      | nicht abgelöst |           |
| 21—30                     | 890       | 805      | nicht abgelöst |           |
| 31—38                     | 835       | 725      | 2000           | 1750      |

Wie aus Tabelle 1 zu ersehen ist, nahmen die Werte für die Haftfestigkeit, die in Anlehnung an Arnos und Thompson<sup>8)</sup> durchgeführt wurde, sowohl bei den Narbenledern als auch bei den geschliffenen Ledern mit geringerem Weichheitsgrad ab. Dies zeigte sich bei den klimatisierten in gleicher Weise wie bei den in der Kälte untersuchten Proben. Ferner lagen die Werte der in der Kälte geprüften Proben gegenüber den normal klimatisierten Proben etwa um das Drei- bis Fünffache höher, und bei den meisten Bindemitteln konnte auf den geschliffenen Ledern überhaupt kein Ablösen mehr erreicht werden. Beim Senken der Temperatur auf -20 °C - nicht in der Tabelle angeführt - war allgemein eine weitere Verbesserung der Haftfestigkeit festzustellen, so dass sich bei den geschliffenen Ledern alle Deckschichten nicht mehr vom Leder ablösen ließen. Bei den nur gespritzten Ledern lagen die Werte für die Haftfestigkeit insgesamt etwas ungünstiger als bei den geplüschten Ledern, doch war der Kälteeinfluss bei beiden Auftragsarten in gleicher Weise festzustellen. Die etwas bessere Haftfestigkeit bei den geplüschten Ledern dürfte auf die tiefere Verankerung der Bindemittel zurückzuführen sein. dasselbe gilt auch für den Unterschied zwischen geschliffenen Ledern und Narbenledern. Erstere ergaben allgemein deutlich bessere Haftfestigkeitswerte, wobei sich diese Unterschiede in der Kälte stärker bemerkbar machten. Hinsichtlich des Einflusses der Konstitution der Bindemittel war keine einheitliche Linie zu erkennen, denn es zeigten sowohl Acrylat- als auch Butadienbindemittel sehr gute Werte und umgekehrt. Hier dürfte vor allem der Weichheitsgrad, d. h. die Polymerisation von entsprechenden Monomeren, die Art der Veresterung bei den Acrylaten und der Polymerisationsgrad die Hauptursache der besseren Haftfestigkeit sein, da dadurch ein tieferes Eindringen der Bindemittel in die Lederoberfläche und damit eine bessere Verankerung gegeben ist.

## Tabelle 2:

**Tabelle 2: Dauerbiegeverhalten der pigmentfreien Bindemittelbeschichtungen (Zahl der Knickungen)**

| Bindemittel-<br>gruppe                                       | 20 °C    |           | - 10 °C  |           |
|--|----------|-----------|----------|-----------|
|  | geplüsch | gespritzt | geplüsch | gespritzt |
| <b>Narbenleder</b>   |          |           |          |           |
| 1—10   | 100 000  | 100 000   | 100 000  | 100 000   |
| 11—20  | 100 000  | 100 000   | 100 000  | 100 000   |
| 21—30  | 100 000  | 100 000   | 99 200   | 98 400    |
| 31—38  | 97 500   | 97 500    | 95 000   | 91 375    |
| <b>geschliffene Leder</b>                                    |          |           |          |           |
| Alle Gruppen halten 100 000 Knickungen auch in der Kälte aus |          |           |          |           |

## Tabelle 3:

**Tabelle 3: % Dehnung der pigmentfreien Bindemittelbeschichtungen**

| Bindemittel-<br>gruppe    | 20 °C    |           | - 10 °C  |           |
|---------------------------|----------|-----------|----------|-----------|
|                           | geplüsch | gespritzt | geplüsch | gespritzt |
| <b>Narbenleder</b>        |          |           |          |           |
| 1—10                      | 30,2     | 28,2      | 25,8     | 24,0      |
| 11—20                     | 30,0     | 27,2      | 25,3     | 22,7      |
| 21—30                     | 29,3     | 26,4      | 25,2     | 22,4      |
| 31—38                     | 28,0     | 26,0      | 23,3     | 21,2      |
| <b>geschliffene Leder</b> |          |           |          |           |
| 1—10                      | 33,9     | 30,9      | 28,1     | 26,3      |
| 11—20                     | 33,0     | 30,6      | 27,8     | 26,2      |
| 21—30                     | 32,8     | 30,2      | 27,6     | 25,1      |
| 31—38                     | 32,2     | 30,0      | 25,2     | 23,3      |

Hinsichtlich des Dauerbiegeverhaltens im Flexometer (Tabelle 2) ergaben die meisten Bindemittel mit zunehmender Temperatursenkung keine grundsätzliche Änderung im Knickverhalten, die Proben hielten vielmehr auch in der Kälte 100 000 Knickungen aus. Bei wenigen Bindemitteltypen allerdings - vor allem in Gruppe 4, die weniger weich eingestellt vorliegen - verschlechterten sich die Werte in der Kälte, doch trat diese Verschlechterung nur bei solchen Bindemitteln zutage, deren Filme schon bei normaler Temperatur eine gewisse Empfindlichkeit zum Sprödwerden zeigten und dadurch zur Rissbildung bzw. zum Abblättern neigten. Diese Schwäche wiesen sowohl Acrylat- als auch Butadienbindemittel auf, wobei es wieder den Anschein hatte, dass dieses ungünstige Verhalten weniger konstitutionsbedingt war als vielmehr von der Eindringtiefe her bestimmt wurde. Das

bedeutet, dass die Einstellung der Weichheit hierfür ausschlaggebend war. Ein Zeichen hierfür war auch das Verhalten zwischen Narbenleder und geschliffenen Ledern, wobei sich ganz allgemein die Narbenleder im Dauerbiegeverhalten empfindlicher erwiesen, denn bei den geschliffenen Ledern wurden durchweg in allen 4 Gruppen 100 000 Knickungen erreicht. Zwischen den beiden Auftragsmethoden trat kein wesentlicher Unterschied auf, vielleicht lagen die geplüschten Proben wieder etwas günstiger als diejenigen, die nur eine Spritzzurichtung erhalten hatten. Dies dürfte auch hier wieder auf die bessere bzw. tiefere Verankerung der Bindemittelfilme durch das Plüsch zurückzuführen sein.

Im Dehnungsverhalten (Tabelle 3), das als Flächendehnung im Lastometer erfasst wurde, trat im Gegensatz zur Haftfestigkeit und dem Dauerbiegeverhalten bei allen Bindemittelfilmen in der Kälte ein beträchtlicher Abfall der Werte ein. Die Verschlechterung lag im Durchschnitt zwischen 10% und 20 %, letzteres vor allem bei der 4. Gruppe, wo einige Bindemittel sogar noch höher im Abfall waren, was im Mittelwert der Gruppe ausgeglichen wurde. Diese Tendenz des Dehnungsabfalles war sowohl bei den Narbenledern als auch bei den geschliffenen Ledern ohne gravierenden Unterschied zwischen beiden vorhanden, obwohl manches darauf hindeutet, als würde der Abfall bei den geschliffenen Ledern etwas stärker sein. Desgleichen liegt auch der Kälteabfall im Dehnungsverhalten der beiden Auftragsweisen etwa in gleicher Größenordnung. Schließlich konnten auch hier wieder keine typischen konstitutionsbedingten Unterschiede erkannt werden, da sowohl einige Acrylatbindemittel als auch einige Butadienbindemittel ein über dem Durchschnitt liegendes Absinken der Dehnung zeigten. Wieder war der Weichheitsgrad der Bindemittel der entscheidende Faktor für das Verhalten in der Kälte. Das Dehnungsverhalten bei tieferer Temperatur als -10 °C konnte nicht mehr überprüft werden, da die Beweglichkeit des Lastometers dann nicht mehr gegeben war.

Um auch den Einfluss der Auftragsmenge zu erfassen, wurde in einer weiteren Versuchsserie auf die Narbenleder und die geschliffenen Leder die doppelte Menge Trockensubstanz, d. h. 40 g/m<sup>2</sup> der Bindemittel aufgetragen. Dabei erhielten wir im Prinzip die gleichen Ergebnisse - sie sind in den Tabellen nicht angeführt -, nur lagen die absoluten Werte bedeutend schlechter als beim Auftrag von nur 20 g Trockensubstanz/m<sup>2</sup>, was auch schon von anderen Autoren festgestellt wurde.

Anhand der vorliegenden Ergebnisse lässt sich also eindeutig erkennen, dass im Prinzip alle Bindemitteltypen bei entsprechender Auftragsmenge und Auftragsweise, so lange sie ohne Zusätze verwendet werden, Filme lieferten, die den Anforderungen im Kälteverhalten in Bezug auf Haftfestigkeit und Dauerbiegefestigkeit genügten, während die Dehnung mit zunehmender Temperatursenkung mehr oder weniger stark abnahm. Hier spielen ohne Zweifel Zusammenhänge zwischen der Adhäsion des Films (also der Haftung mit dem Untergrund) und seiner Kohäsion (also dem Zusammenhalt im Film selbst) eine Rolle, wobei schon Eitel darauf hingewiesen hatte, dass diese beiden Kräfte häufig gegenläufig sind und eine Verbesserung der einen Eigenschaft mit einer Verschlechterung der anderen verbunden ist. So wurde auch vom gleichen Autor darauf aufmerksam gemacht, dass die Kohäsionskräfte nicht größer sein dürfen als die Adhäsionskräfte, weil sonst die Gefahr des Abschälens der Deckschichten besteht. Durch die Kälteeinwirkung werden ohne Zweifel die Kohäsionskräfte in der Horizontalen geschwächt, was sich in der Verminderung der Flächendehnung im Lastometer auswirkt.

Dadurch wird andererseits die Adhäsion, also die Haftung mit dem Untergrund, verbessert. Bei Annahme dieser Betrachtungsweise wird der unterschiedliche Einfluss der Kälte auf Haftfestigkeit und Dehnungsverhalten durchaus verständlich. Bei dem Dauerbiegeverhalten dagegen spielen beide, d. h. Kohäsions- und Adhäsionskräfte eine Rolle, wobei nach unseren Erfahrungen die Kohäsionskräfte im allgemeinen etwas stärker zu bewerten sind, so dass sich der Kälteeinfluss bei der Dauerbiegefestigkeit noch nicht oder nur im Sinne einer mäßigen Verschlechterung dieser Eigenschaft auswirkt. Der Feststellung, dass sich zwischen Acrylat- und Butadienbindemitteln keine

konstitutionsbedingten größeren Unterschiede erkennen lassen, sollte keine besondere Bedeutung beigemessen werden, da die Einteilung in diese 2 Gruppen viel zu grob ist, um solche Unterschiede zu erfassen. Hier spielt einmal der Polymerisationsgrad, aber auch die Einstellung der Weichheit durch die Art der Veresterung bei den Acrylaten und durch Mischpolymerisation mit anderen Monomeren usw. eine entscheidende Rolle. Deshalb ist auch die immer wieder zum Ausdruck gebrachte Behauptung, dass Butadienbindemittel grundsätzlich kältebeständiger seien als Acrylatbinder, nur zum Teil richtig, wenn man diese grobe Einteilung in 2 Gruppen ohne Berücksichtigung spezifischer Unterschiede in der Zusammensetzung, die den Weichheitsgrad stark beeinflussen, wählt.

## **Einfluss des Pigmentzusatzes auf die Kältebeständigkeit von Deckschichten**

Nachdem bei den im vorhergehenden Abschnitt behandelten Untersuchungen ohne Pigmentzusatz gearbeitet wurde, haben wir in den folgenden Versuchsreihen mit Ansätzen gearbeitet, die gleichzeitig Pigmente enthielten. Dabei wurden handelsübliche Pigmente verwendet, die keine Bindemittel enthielten, um den Einfluss eines zusätzlichen Bindemittels auf die Eigenschaften der Deckschichten auszuschließen.

Zunächst wurde den Bindemitteln ein Angebot von 50 Teilen Pigment pro Liter Deckfarbe zugesetzt. Als Pigment diente ein anorganisches Produkt. Mit den so eingestellten Dispersionen wurden wieder bei allen 38 handelsüblichen Polymerisatbindern gleiche Mengen (20 g Trockensubstanz an Bindemittel/ m<sup>2</sup>) sowohl auf Narbenleder als auch auf geschliffene Leder aufgetragen. Um auch wieder den Einfluss der Auftragsweise festzustellen, wurden die Zurichtflotten wie bei den vorhergehenden Versuchsreihen sowohl mittels Spritzauftrag wie durch Plüschen aufgetragen. Nach dem Trocknen erfolgte wieder ein Abbügeln bei 70 °C/150 atü, anschließend eine normale Klimatisierung und Alterung bei 20 °C und 65 % relativer Luftfeuchtigkeit und dann wurden die Proben sowohl im klimatisierten Zustand als auch bei -10 °C wieder vergleichend untersucht.

Bei der Haftfestigkeit (Tabelle 4) nahmen die Werte sowohl bei den Narbenledern als auch bei den geschliffenen Ledern in der Kälte wieder zu. Sie lagen aber in der Steigerung nicht mehr so extrem hoch wie bei den Bindemittelfilmen ohne Pigmentzusatz. Im Mittel wurde die Haftfestigkeit in der Kälte etwa um das Doppelte verbessert, eine drei- bis fünffache Steigerung gegenüber den normal klimatisierten Proben wurde jedoch nicht mehr erreicht. Sehr hart eingestellte Zurichtungen verbesserten sich im Einzelfall nur um 50 %. Durch den Pigmentzusatz scheint also eine gewisse Lockerung der Verankerung vorzuliegen. Dies beweisen auch die Werte für die geschliffenen Leder, bei denen sich im Gegensatz zu den unpigmentierten Proben alle Deckschichten der einzelnen Gruppen ohne Ausnahme bei Bestimmung der Haftfestigkeit vom Ledergrund ablösten. Die Werte lagen bei den geschliffenen Ledern naturgemäß wieder höher als bei den Narbenledern und die geplüschten Proben ergaben etwas günstigere Ergebnisse als die nur gespritzten Leder.

### **Tabelle 4:**

**Tabelle 4: Haftfestigkeit der Bindemittelfilme bei Pigmentzusatz in g**

| Bindemittel-<br>gruppe    | 20 °C    |     |           |     | - 10 °C  |      |           |      |
|---------------------------|----------|-----|-----------|-----|----------|------|-----------|------|
|                           | geplüsch |     | gespritzt |     | geplüsch |      | gespritzt |      |
|                           | Teile    |     | Teile     |     | Teile    |      | Teile     |      |
|                           | 0        | 50  | 0         | 50  | 0        | 50   | 0         | 50   |
| <b>Narbenleder</b>        |          |     |           |     |          |      |           |      |
| 1—10                      | 750      | 690 | 670       | 620 | 1830     | 1410 | 1630      | 1205 |
| 11—20                     | 645      | 590 | 580       | 520 | 1690     | 1200 | 1420      | 1045 |
| 21—30                     | 635      | 580 | 570       | 520 | 1530     | 1150 | 1300      | 960  |
| 31—38                     | 585      | 520 | 510       | 450 | 1510     | 1035 | 1090      | 850  |
| <b>geschliffene Leder</b> |          |     |           |     |          |      |           |      |
| 1—10                      | 925      | 870 | 825       | 775 | nicht    | 1990 | nicht     | 1760 |
| 11—20                     | 900      | 850 | 820       | 755 | abge-    | 1940 | abge-     | 1735 |
| 21—30                     | 890      | 830 | 805       | 750 | löst     | 1880 | löst      | 1700 |
| 31—38                     | 835      | 765 | 725       | 650 | 2000     | 1630 | 1750      | 1470 |

## Tabelle 5:

**Tabelle 5: Dauerblegeverhalten der Bindemittelfilme bei Pigmentzusatz (Zahl der Knickungen)**

| Binde-<br>mittel-<br>gruppe | 20 °C    |        |           |       | - 10 °C  |       |           |       |
|-----------------------------|----------|--------|-----------|-------|----------|-------|-----------|-------|
|                             | geplüsch |        | gespritzt |       | geplüsch |       | gespritzt |       |
|                             | Teile    |        | Teile     |       | Teile    |       | Teile     |       |
|                             | 0        | 50     | 0         | 50    | 0        | 50    | 0         | 50    |
| <b>Narbenleder</b>          |          |        |           |       |          |       |           |       |
| 1—10                        | 100000   | 96600  | 100000    | 93900 | 100000   | 49250 | 100000    | 45500 |
| 11—20                       | 100000   | 91760  | 100000    | 89500 | 100000   | 36600 | 100000    | 34400 |
| 21—30                       | 100000   | 84900  | 100000    | 82500 | 99200    | 33600 | 98400     | 30500 |
| 31—38                       | 97500    | 46375  | 97500     | 43500 | 95000    | 20060 | 91375     | 17000 |
| <b>geschliffene Leder</b>   |          |        |           |       |          |       |           |       |
| 1—10                        | 100000   | 100000 | 100000    | 97700 | 100000   | 55700 | 100000    | 47400 |
| 11—20                       | 100000   | 92050  | 100000    | 89500 | 100000   | 40800 | 100000    | 38400 |
| 21—30                       | 100000   | 84400  | 100000    | 82000 | 100000   | 35500 | 100000    | 33000 |
| 31—38                       | 100000   | 48475  | 100000    | 44625 | 100000   | 23575 | 100000    | 22050 |

Hinsichtlich der Dauerbiegefestigkeit (Tabelle 5) zeigten alle pigmentierten Bindemittelfilme mit zunehmender Temperatursenkung eine bedeutende Verschlechterung im Knickverhalten. Schon bei normalen Bedingungen konnten nur wenige Bindemittel noch 100 000 Knickungen (1. Gruppe) aushalten, wenn auch die Werte bei den meisten Deckschichten noch verhältnismäßig hoch lagen, und nur in der 4. Gruppe, also den sehr harten Typen, der Abfall größer war. Bei Kälteeinwirkung sanken jedoch die Werte fast durchweg um die Hälfte ab. Vor allem die sehr hart eingestellten Bindemittel ergaben teilweise noch schlechtere Werte. Dieser starke Abfall in der Kälte war bei beiden

Lederarten gleichermaßen gegeben. Natürlich lagen auch hier die Werte bei den geschliffenen Ledern schon wegen der besseren Verankerung insgesamt etwas günstiger. Zwischen den beiden Auftragsweisen war kein sehr ausgeprägter Unterschied gegeben, doch lagen die Werte der mittels Plüschauftrag zugerichteten Leder auch in der Kälte wieder etwas günstiger als für die Leder, die nur im Spritzverfahren zugerichtet waren.

Im Dehnungsverhalten (Tabelle 6), das wieder als flächenhafte Verdehnung im Lastometer ermittelt wurde, war wie bei den reinen Bindemittelfilmen in der Kälte ein deutlicher Abfall der Werte festzustellen. Diese Tendenz war sowohl bei den Narbenledern als auch bei den geschliffenen Ledern ohne wesentlichen Unterschied zwischen beiden vorhanden. Dagegen war zwischen beiden Auftragsmethoden, wenn man von der schon geringeren Anfangsdehnung absieht, kein gesicherter Unterschied des Kälteeinflusses gegeben. Die weicheren Bindemittelfilme verhielten sich allgemein günstiger als die härter eingestellten, wobei bei letzteren durch den Pigmentzusatz ein Abfall von über 20 % in der Kälte eintrat.

Um auch den Einfluss der Art des Pigmentes zu erfassen, wurde anstelle des anorganischen Pigmentes in einer weiteren Versuchsreihe ein organisches Pigment eingesetzt. Die Ergebnisse (nicht in den Tabellen angeführt) zeigten insgesamt die gleichen Auswirkungen hinsichtlich Haftfestigkeit, Dauerbiegeverhalten und Dehnung. Auch hier war der Einfluss des Pigmentes am deutlichsten bei der Dauerbiegefestigkeit zu erkennen. Beim Vergleich der beiden Pigmente ergab sich eine gewisse Tendenz zu besseren Werten bei dem organischen Produkt. Vielleicht ist dies aber auch auf den geringeren Trockensubstanzgehalt des letzteren zurückzuführen, obwohl dies durch die größere Oberfläche sehr wahrscheinlich ausgeglichen wird.

## Tabelle 6:

**Tabelle 6: % Dehnung der Bindemittelfilme bei Pigmentzusatz**

| Bindemittel-<br>gruppe    | 20 °C    |      |           |      | - 10 °C  |      |           |      |
|---------------------------|----------|------|-----------|------|----------|------|-----------|------|
|                           | geplüsch |      | gespritzt |      | geplüsch |      | gespritzt |      |
|                           | 0        | 50   | 0         | 50   | 0        | 50   | 0         | 50   |
| <b>Narbenleder</b>        |          |      |           |      |          |      |           |      |
| 1—10                      | 30,2     | 28,2 | 28,2      | 25,9 | 25,8     | 23,3 | 24,0      | 21,2 |
| 11—20                     | 30,0     | 27,6 | 27,2      | 25,5 | 25,3     | 22,6 | 22,7      | 20,2 |
| 21—30                     | 29,9     | 27,2 | 26,4      | 23,8 | 25,1     | 21,7 | 22,4      | 19,1 |
| 31—38                     | 28,0     | 25,9 | 26,0      | 23,3 | 23,3     | 19,6 | 21,2      | 17,8 |
| <b>geschliffene Leder</b> |          |      |           |      |          |      |           |      |
| 1—10                      | 33,9     | 31,5 | 31,2      | 28,9 | 28,0     | 25,0 | 26,3      | 23,0 |
| 11—20                     | 33,0     | 30,5 | 30,9      | 27,9 | 27,6     | 24,8 | 26,2      | 22,4 |
| 21—30                     | 32,8     | 29,9 | 30,2      | 27,7 | 27,5     | 23,5 | 25,2      | 21,3 |
| 31—38                     | 32,2     | 29,0 | 30,1      | 26,9 | 25,2     | 21,2 | 23,3      | 19,0 |

In Erweiterung der Versuche über den Einfluss des Pigmentzusatzes wurden sowohl vom anorganischen als auch vom organischen Pigment steigende Mengen (75 Teile und 100 Teile/l) den Bindemitteln zugesetzt. Diese Versuche wurden nicht auf alle 38 Bindemittel ausgedehnt, sondern nur 15 Bindemittel ausgewählt, wobei ungefähr gleich viele weich und härter eingestellte Polymerisate

zum Einsatz kamen. Infolge der besseren Übersicht wurden auch hier wieder diese Bindemittel in 2 Gruppen zusammengefasst, und zwar von 1-8 die weichen Polymerisate und von 9-15 die härteren Polymerisate. Die Werte ergaben sich dann wieder als Mittelwerte aus 40 Einzelbestimmungen in der 1. Gruppe bzw. 35 Einzelbestimmungen in der 2. Gruppe, da pro Bindemittelfilm 5 Einzelbestimmungen durchgeführt wurden.

Wie aus Tabelle 7 hervorgeht, trat bei der Haftfestigkeit mit steigendem Pigmentzusatz schon bei den normal klimatisierten Proben eine Verschlechterung von 20-30 % ein, wenn man den Zusatz von 0-100 Teilen Pigment betrachtet.

## Tabelle 7:

Tabelle 7: Einfluß eines steigenden Pigmentzusatzes zum Bindemittel

| Bindemittel-<br>gruppe                    | Narbenleder |       |       |       |          |       |       |      | geschliffene Leder |       |       |      |                 |       |       |      |
|---|-------------|-------|-------|-------|----------|-------|-------|------|--------------------|-------|-------|------|-----------------|-------|-------|------|
|   | 20 °C       |       |       |       | - 10 °C  |       |       |      | 20 °C              |       |       |      | - 10 °C         |       |       |      |
|   | geplüsch    |       |       |       | geplüsch |       |       |      | geplüsch           |       |       |      | geplüsch        |       |       |      |
|   | Teile       |       | Teile |       | Teile    |       | Teile |      | Teile              |       | Teile |      | Teile           |       | Teile |      |
|   | 0           | 50    | 75    | 100   | 0        | 50    | 75    | 100  | 0                  | 50    | 75    | 100  | 0               | 50    | 75    | 100  |
| Haftfestigkeit in g                       |             |       |       |       |          |       |       |      |                    |       |       |      |                 |       |       |      |
| 1-8                                       | 745         | 695   | 625   | 525   | 1700     | 1360  | 1215  | 1060 | 945                | 880   | 810   | 740  | nicht<br>abgel. | 2155  | 1845  | 1595 |
| 9-15                                      | 590         | 515   | 470   | 385   | 1090     | 915   | 780   | 670  | 785                | 755   | 700   | 620  | 2000            | 1725  | 1450  | 1215 |
| Dauerbiegeverhalten (Zahl der Knickungen) |             |       |       |       |          |       |       |      |                    |       |       |      |                 |       |       |      |
| 1-8                                       | 100000      | 94500 | 20375 | 10200 | 99750    | 47440 | 1800  | 805  | 100000             | 95375 | 18375 | 8940 | 100000          | 55375 | 1560  | 720  |
| 9-15                                      | 97150       | 39570 | 4360  | 2000  | 94430    | 15800 | 145   | 60   | 100000             | 38625 | 3150  | 2130 | 100000          | 18075 | 105   | 35   |
| % Dehnung                                 |             |       |       |       |          |       |       |      |                    |       |       |      |                 |       |       |      |
| 1-8                                       | 30,9        | 28,8  | 26,8  | 24,0  | 27,5     | 24,2  | 21,7  | 19,3 | 34,5               | 31,8  | 28,7  | 25,9 | 28,9            | 24,8  | 22,1  | 20,1 |
| 9-15                                      | 28,4        | 26,5  | 24,1  | 22,6  | 23,9     | 20,5  | 18,5  | 17,1 | 31,8               | 30,1  | 27,6  | 24,6 | 25,6            | 23,0  | 19,9  | 17,3 |

Diese Tendenz blieb auch in der Kälte mit einer Verschlechterung von 40-50 % bestehen, obwohl wie bei den bisherigen Versuchsreihen eine Verbesserung der Haftfestigkeitswerte gegenüber den normalen Proben erhalten wurde. Allerdings stiegen die Werte nicht mehr so stark an, was bei zunehmender Pigmentierung auf eine Lockerung der Adhäsionskräfte hinweist. Im Vergleich des Narbenleders zum geschliffenen Leder zeigten letztere wieder die weitaus bessere Haftfestigkeit. Der Unterschied bei Einsatz von anorganischem bzw. organischem Pigment, was nicht in der Tabelle angeführt wurde, war nicht sehr ausgeprägt, doch deuteten die Werte bei Verwendung von organischem Pigment auf eine geringe Verbesserung hin. Dagegen war, was ja eindeutig aus der Tabelle hervorgeht, die Haftfestigkeit der Zurichtung bei Einsatz von härteren Bindemitteln (Gruppe 9-15) wesentlich geringer als die mit weicheren (Gruppe 1-8) und die Haftfestigkeit nahm in der Kälte bei den ersteren auch weniger stark zu.

Am deutlichsten zeigte sich der negative Einfluss der erhöhten Pigmentzugabe jedoch beim Dauerbiegeverhalten im Flexometer. Wie aus der Tabelle 7 zu ersehen ist, wurden die Werte umso schlechter, je mehr Pigment zugesetzt wurde. So lag schon bei den bei normaler Temperatur geprüften Proben bei Pigmentzusätzen von mehr als 50 Teilen kein Wert mehr über 50 000 Knickungen. In der Kälte sanken die Werte weiter ab und es wurden sowohl bei den Narbenledern als auch bei den geschliffenen Ledern bei 100 Teilen Pigmentzusatz kaum mehr Werte über 1000 Knickungen erhalten. Der Unterschied zwischen beiden Lederarten fiel nicht mehr ins Gewicht, teils waren die Werte der geschliffenen Leder, teils die der Narbenleder besser und hier zeigte sich wieder das wesentlich bessere Verhalten der weicher eingestellten Bindemittel (Gruppe 1-8), denn die sehr harten Polymerisate (Gruppe 9-15) konnten fast nicht mehr eingespannt werden, ohne dass ein Ablättern der Deckschicht erfolgte. Dies geschah umso mehr und umso früher, je höher der Pigmentzusatz gewählt wurde. Im Vergleich der beiden Auftragsweisen (in der Tabelle nur die Plüschmethode angegeben) ergaben die geplüschten Proben etwas bessere Werte als die gespritzten

Leder.

Das Dehnungsverhalten im Lastometer brachte wieder die schon erwähnte, hier aber weitaus stärker ausgeprägte Tendenz, dass in der Kälte ein beträchtlicher Abfall der Werte eintrat. Die Verschlechterung lag bei der höchsten Pigmentmenge bei einzelnen Bindemitteln bei 40 %, im Mittel bei ca. 30 % (Tabelle 7). Die Werte der härteren Bindemittel (Gruppe 9-15) lagen deutlich niedriger als die der weicher eingestellten Polymerisate (Gruppe 1-8). Die geschliffenen Leder wiesen insgesamt einen stärkeren Abfall als die Narbenleder auf. Zwischen beiden Auftragsmethoden waren die Unterschiede (was nicht in der Tabelle aufgeführt ist) mit zunehmendem Pigmentzusatz etwas deutlicher ausgeprägt als bei den pigmentfreien Polymerisatfilmen. Die geplüschten Proben ergaben auch hier wieder allgemein etwas bessere Werte als die gespritzten Leder.

Aus den erhaltenen Ergebnissen über die Pigmentzusätze zu den Bindemittelfilmen lässt sich eindeutig erkennen, dass die Deckschichten umso empfindlicher in ihrem Kälteverhalten wurden, je mehr Pigment den Ansätzen zugesetzt wurde. Dabei nahmen nicht nur die Dehnungswerte stark ab, sondern auch die Haftfestigkeit und das Dauerbiegeverhalten wurden negativ beeinflusst, was bei Anwendung pigmentfreier Polymerisatfilme noch nicht oder nur geringfügig der Fall war.

Gleichzeitig gestaltete der Pigmentzusatz das Verhalten der Deckschichten bei Verwendung von härteren Bindemitteltypen wesentlich ungünstiger als bei weicher eingestellten Polymerisaten. Inwieweit konstitutionsbedingte Unterschiede der Bindemittel das Kälteverhalten beeinflussen, kann nur vollständig geklärt werden, wenn der Polymerisationsgrad und die Art der Mischpolymerisation bekannt sind. Einen Weg hierfür haben neuere Untersuchungen von Herfeld und Schmidt gezeigt, die durch infrarotspektroskopische Untersuchungen und Bestimmung der Eigenschaften von Polymerisaten eine gewisse Kenntnis über das Kälteverhalten der Bindemittel im Zusammenhang mit ihrem chemischen Aufbau erbrachten. Ein geringer Einfluss war auch durch die Art des Pigmentes gegeben, wobei die Werte beim Kälteverhalten zugunsten des organischen Farbträgers sprachen.

## Einfluss des Zusatzes von Weichmachern sowie einer Mischung von Bindemitteln auf die Kältebeständigkeit von Deckschichten

Tabelle 8:

Tabelle 8: Haftfestigkeit der 75 g Pigment/l enthaltenden Bindemittelfilme bei Zusatz von Weichmacher und Mischung von Bindemitteln in g

| Binde-<br>mittel | 20 °C |      |      |      |     |     | -10 °C |      |      |      |      |      |
|------------------|-------|------|------|------|-----|-----|--------|------|------|------|------|------|
|                  | 1     | 2    | 3    | 4    | 5   | 6   | 1      | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |
| Narbenleder      |       |      |      |      |     |     |        |      |      |      |      |      |
| 1                | 720   | 820  | 930  | ---  | --- | --- | 1280   | 1285 | 1385 | ---  | ---  | ---  |
| 22               | 740   | 790  | 795  | 1010 | 880 | 800 | 715    | 1060 | 1395 | 1530 | 1250 | 1100 |
| 24               | 340   | 450  | 495  | 590  | 505 | 485 | 845    | 960  | 1150 | 1450 | 1325 | 1020 |
| 28               | 350   | 450  | 700  | 895  | 710 | 550 | 685    | 790  | 935  | 1085 | 980  | 795  |
| 30               | 355   | 455  | 570  | 870  | 680 | 580 | 740    | 810  | 865  | 1165 | 1065 | 835  |
| 2                | 920   | 1010 | 1280 | ---  | --- | --- | 1275   | 1290 | 1385 | ---  | ---  | ---  |
| 8                | 440   | 460  | 585  | 805  | 680 | 460 | 830    | 930  | 1085 | 1250 | 1235 | 1020 |
| 29               | 445   | 450  | 635  | 810  | 660 | 465 | 620    | 685  | 1085 | 1325 | 1175 | 1155 |
| 34               | 360   | 395  | 610  | 935  | 755 | 565 | 560    | 620  | 980  | 1200 | 1155 | 855  |
| 37               | 390   | 480  | 620  | 750  | 600 | 490 | 585    | 740  | 865  | 1440 | 1355 | 965  |
| 3                | 620   | 670  | 895  | ---  | --- | --- | 1145   | 1320 | 1850 | ---  | ---  | ---  |
| 19               | 470   | 480  | 525  | 570  | 520 | 500 | 1600   | 1685 | 1685 | 1700 | 1645 | 1600 |
| 35               | 445   | 695  | 730  | 800  | 790 | 690 | 695    | 850  | 980  | 1540 | 1490 | 1070 |
| 36               | 315   | 395  | 410  | 480  | 430 | 400 | 470    | 550  | 655  | 1065 | 1000 | 680  |
| 38               | 330   | 390  | 455  | 635  | 595 | 490 | 460    | 545  | 665  | 1110 | 940  | 695  |

geschliffene Leder

|    |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 1  | 26,6 | 35,0 | 45,7 | —    | —    | —    | 24,0 | 30,5 | 39,7 | —    | —    | —    |
| 22 | 22,8 | 27,3 | 29,8 | 36,8 | 30,9 | 29,1 | 21,0 | 24,0 | 25,6 | 30,0 | 27,4 | 25,7 |
| 24 | 28,7 | 31,0 | 32,7 | 41,1 | 34,7 | 32,7 | 25,1 | 28,9 | 30,3 | 35,2 | 31,0 | 27,0 |
| 28 | 20,8 | 24,7 | 25,9 | 31,6 | 30,0 | 26,5 | 19,5 | 23,0 | 23,9 | 27,9 | 26,8 | 23,6 |
| 30 | 28,7 | 29,0 | 30,6 | 34,3 | 32,1 | 30,2 | 24,2 | 26,3 | 27,0 | 31,1 | 28,3 | 25,2 |
| 2  | 35,5 | 38,1 | 41,1 | —    | —    | —    | 29,0 | 30,1 | 33,5 | —    | —    | —    |
| 8  | 23,6 | 29,7 | 32,5 | 34,5 | 31,7 | 27,8 | 21,0 | 25,5 | 29,0 | 30,5 | 28,2 | 24,0 |
| 29 | 27,1 | 28,0 | 29,2 | 34,4 | 32,3 | 30,2 | 22,1 | 23,0 | 24,2 | 30,5 | 27,2 | 25,0 |
| 34 | 24,3 | 27,6 | 32,2 | 38,8 | 31,4 | 29,2 | 21,5 | 22,8 | 26,5 | 31,5 | 26,4 | 23,2 |
| 37 | 22,4 | 25,4 | 33,4 | 35,7 | 26,4 | 25,3 | 18,5 | 20,8 | 29,4 | 31,5 | 22,4 | 20,3 |
| 3  | 32,5 | 32,8 | 37,2 | —    | —    | —    | 28,8 | 29,2 | 33,5 | —    | —    | —    |
| 19 | 28,6 | 29,8 | 31,5 | 32,9 | 30,8 | 29,9 | 23,0 | 23,9 | 27,5 | 29,3 | 27,0 | 24,0 |
| 35 | 24,0 | 25,1 | 28,2 | 31,1 | 26,0 | 25,1 | 21,7 | 22,7 | 24,4 | 26,3 | 23,5 | 22,1 |
| 36 | 28,7 | 29,5 | 31,1 | 36,0 | 33,2 | 29,1 | 24,0 | 25,1 | 27,1 | 32,0 | 28,5 | 23,5 |
| 38 | 26,8 | 27,7 | 28,1 | 31,9 | 28,0 | 26,5 | 21,9 | 22,3 | 24,0 | 27,9 | 23,9 | 20,0 |

Nachdem der negative Einfluss steigender Pigmentzusätze auf die Kältebeständigkeit der Deckschichten eindeutig bewiesen werden konnte, versuchten wir, eine Verbesserung einmal durch steigende Mengen an Weichmacherzugabe zu erreichen und zum anderen weich und hart eingestellte Bindemittel miteinander zu kombinieren. Insgesamt wurden die folgenden 6 Versuchsserien durchgeführt:

- Serie 1: Ohne Weichmacherzusatz (als Vergleich)
- Serie 2: Zusatz von 10 Teilen Weichmacher/I Deckfarbe
- Serie 3: Zusatz von 20 Teilen Weichmacher/I Deckfarbe
- Serie 4: Mischung aus gleichen Teilen eines sehr weich eingestellten Bindemittels mit unterschiedlich hart eingestellten Bindemitteln
- Serie 5: Grundierung mit dem sehr weichen Bindemittel und Topauftrag mit einem der härter eingestellten Bindemittel
- Serie 6: Grundierung mit einem der härter eingestellten Bindemittel und Topauftrag mit dem sehr weichen Bindemittel.

Von den 38 Polymerisaten wurden für diese Versuchsreihe wieder nur 15 ausgewählt, um nicht im Zahlenmaterial zu unübersichtlich zu werden, zumal die Tendenz ja bei allen Polymerisaten bei den ersten Versuchsreihen immer die gleiche war und somit eine Verkleinerung angebracht erschien. Dabei wurden je 4 unterschiedlich harte Polymerisate mit einem sehr weichen Bindemittel (1. Reihe jeder Gruppe) kombiniert, so dass in den folgenden Tabellen 3 Gruppen zu ersehen sind. Als Pigment wurde ein anorganisches, das keinen Bindemittelzusatz enthielt, mit einheitlich 75 g/l Deckfarbenansatz, eingesetzt.

Die Ergebnisse bezüglich der Haftfestigkeit in Tabelle 8 zeigten, dass die gleiche Tendenz wie bei allen bisherigen Versuchsreihen besteht, d. h. dass in der Kälte eine deutliche Zunahme der Haftung auftrat. Der Einfluss der Weichmacherzugabe machte sich bei allen Bindemitteltypen in einer Steigerung der Haftfestigkeit bemerkbar, trat aber in der Kälte bei den weicheren Typen schon bei geringerer Zugabe deutlicher in Erscheinung als bei den härteren Typen. Bei letzteren war eine wesentliche Verbesserung erst bei der maximalen Menge an Weichmachern gegeben. Die Zunahme der Haftfestigkeit war bei den meisten Bindemitteln in der Kälte stärker ausgeprägt als bei den normal klimatisierten Proben. Eine deutlichere Verbesserung der Kältebeständigkeit als der Weichmacherzusatz bringt eine Kombination von sehr weichem und härterem Bindemittel für das letztere. Diese Erscheinung zeigte sich meist unabhängig davon, ob eine Mischung von beiden Bindemitteln vorlag oder ob das weiche Bindemittel als Grundierung gegeben wurde, wobei allerdings die Mischung einwandfrei bessere Werte lieferte. Bei umgekehrter Reihenfolge des Auftrages, d. h. bei Verwendung der härteren Bindemittel als Grundierung, verminderte sich der Wert für die Haftfestigkeit wieder, da das härtere Polymerisat als Grundierung nicht genügend eindringen und sich

daher nicht genügend verankern kann. Trotzdem lag die Höhe der Haftfestigkeit immer noch so, dass sie den Werten, die bei geringem Weichmacherzusatz gegeben waren, entsprach. Diese Tendenz für die Haftfestigkeit war sowohl bei den Narbenledern als auch bei den geschliffenen Ledern zu erkennen, wobei die Werte für letztere allerdings deutlich höher lagen.

Beim Dauerbiegeverhalten im Flexometer (Tabelle g) zeigte sich ebenfalls die gleiche Abhängigkeit der Werte von den verschiedenen Zusätzen. So stieg mit zunehmendem Weichmachergehalt die Beständigkeit des Deckauftrages an. Dies war insgesamt gesehen bei den härteren Bindemitteltypen stärker ausgeprägt als bei den drei sehr weichen Typen. Allerdings erreichte auch hier der Weichmacherzusatz in den meisten Fällen nicht die Werte der Kombination des sehr weichen Bindertyps mit den härter eingestellten Typen, wenn man vor allem die Mischung betrachtet. Wurden dagegen die härteren Polymerisate als Grundierung angewandt, fielen die Werte wieder deutlich ab, so dass dann meist die Werte mit dem höheren Anteil an Weichmacherzugabe günstiger lagen.

Hinsichtlich der Dehnung im Lastometer (Tabelle 10) zeigte sich, dass die Werte mit zunehmendem Weichmachergehalt bis zu 30 % anstiegen und zwar bei den sehr weichen Bindemitteln im Schnitt stärker als bei den härter eingestellten. Diese Tendenz ergab sich sowohl bei den Narbenledern als auch bei den geschliffenen Ledern. Der Anstieg der Werte blieb auch in der Kälte erhalten, obwohl gegenüber den bei normaler Temperatur geprüften Proben ein Abfall von etwa 20 % gegeben war. Wie bei der Haftfestigkeit und dem Dauerbiegeverhalten war der Einfluss einer Mischung aus dem sehr weichen Bindemittel mit einem härter eingestellten Typ im Hinblick auf Verbesserung des Dehnungsverhaltens größer als bei der Zugabe auch von maximalen Mengen an Weichmachern. Die Werte lagen wieder ungefähr gleich, wenn der sehr weiche Bindertyp als Grundierung und der härtere als Top gegeben wurde, während sie bei umgekehrter Anwendung wieder abfielen.

Die Ergebnisse dieser Versuche lassen erkennen, dass der Zusatz von Weichmacher eine gewisse Verbesserung der Kältebeständigkeit hervorruft. Diese Tendenz ist bei den sehr weichen Bindemitteln meist stärker ausgeprägt als bei den härteren. Ein deutlicherer Einfluss ist dagegen gegeben, wenn man die härter eingestellten Bindertypen mit dem sehr weichen Polymerisat mischt. Dabei wird eine sogenannte innere Weichmachung erhalten, die sich stärker auswirkt als der Zusatz auch maximaler Mengen an Weichmacher. Die Kombination des sehr weichen Bindemittels als Grundierung und des härteren als Top bringt etwa die gleiche Verbesserung wie ein Zusatz von maximalen Mengen an Weichmacher, während die Anwendung in umgekehrter Reihenfolge keine wesentliche Verbesserung erzielt.

## **Einfluss des Zusatzes eines eiweißbindemittelhaltigen Pigmentes auf die Kältebeständigkeit von Deckschichten**

### **Tabelle 9:**

**Tabelle 9: Dauerbiegeverhalten der 75 Pigment/l enthaltenden Bindemittelfilme bei Zusatz von Weichmacher und Mischung von Bindemittel (Zahl der Knickungen)**

| Binde-<br>mittel          | 20 °C |       |       |            |       |       | -10 °C   |      |      |            |      |      |          |  |
|---------------------------|-------|-------|-------|------------|-------|-------|----------|------|------|------------|------|------|----------|--|
|                           | 1     | 2     | 3     | Serie<br>4 | 5     | 6     | 1        | 2    | 3    | Serie<br>4 | 5    | 6    |          |  |
| <b>Narbenleder</b>        |       |       |       |            |       |       |          |      |      |            |      |      |          |  |
| 1                         | 29000 | 29000 | 29500 | ---        | ---   | ---   | 3060     | 4060 | 5250 | ---        | ---  | ---  |          |  |
| 22                        | 5200  | 5200  | 6000  | 13875      | 8935  | 5200  | 2350     | 3200 | 4060 | 5000       | 3200 | 2350 |          |  |
| 24                        | 7000  | 7000  | 7500  | 17000      | 14000 | 6850  | 1430     | 2600 | 3000 | 3000       | 2400 | 2300 |          |  |
| 28                        | 6800  | 8000  | 9000  | 14400      | 8760  | 6850  | 500      | 600  | 730  | 890        | 630  | 500  |          |  |
| 30                        | 2500  | 2500  | 5200  | 11900      | 5200  | 2500  | 500      | 500  | 600  | 1000       | 650  | 500  |          |  |
| 2                         | 20500 | 24600 | 30000 | ---        | ---   | ---   | 3100     | 3200 | 3500 | ---        | ---  | ---  |          |  |
| 8                         | 10000 | 14000 | 15400 | 18000      | 14500 | 10000 | 1400     | 1500 | 2000 | 3000       | 1800 | 1800 |          |  |
| 29                        | 6800  | 7000  | 8800  | 14700      | 7500  | 4600  | 1000     | 1000 | 2000 | 2500       | 2000 | 1000 |          |  |
| 34                        | 2000  | 3100  | 4500  | 8150       | 7150  | 4500  | 650      | 750  | 800  | 810        | 750  | 540  |          |  |
| 37                        | 1500  | 2200  | 2500  | 2950       | 2300  | 2200  | 100      | 150  | 300  | 350        | 330  | 200  |          |  |
| 3                         | 16500 | 17500 | 21300 | ---        | ---   | ---   | 2000     | 3000 | 3900 | ---        | ---  | ---  |          |  |
| 19                        | 5000  | 5000  | 7000  | 14700      | 10000 | 5000  | 1500     | 2000 | 2500 | 3000       | 2000 | 2000 |          |  |
| 35                        | 2000  | 2200  | 2890  | 9400       | 3000  | 2200  | 900      | 920  | 1000 | 1500       | 1000 | 900  |          |  |
| 36                        | 1470  | 2900  | 3500  | 5000       | 3550  | 2000  | 750      | 750  | 1100 | 1600       | 900  | 900  |          |  |
| 38                        | 1470  | 1500  | 3500  | 7900       | 2480  | 1470  | 450      | 500  | 600  | 1000       | 500  | 450  |          |  |
| <b>geschliffene Leder</b> |       |       |       |            |       |       |          |      |      |            |      |      |          |  |
| 1                         | 12550 | 12560 | 14700 | ---        | ---   | ---   | 1710     | 1750 | 2000 | ---        | ---  | ---  |          |  |
| 22                        | 2600  | 3700  | 4000  | 4500       | 4000  | 3700  | 780      | 790  | 1100 | 1600       | 1200 | 780  |          |  |
| 24                        | 9500  | 10000 | 12000 | 14250      | 9760  | 4000  | 450      | 700  | 820  | 900        | 800  | 400  |          |  |
| 28                        | 5400  | 5400  | 6000  | 9500       | 5400  | 5400  | 250      | 260  | 300  | 400        | 260  | 250  |          |  |
| 30                        | 5400  | 5480  | 8650  | 9000       | 8600  | 5500  | 50       | 60   | 200  | 360        | 300  | 100  |          |  |
| 2                         | 14300 | 14500 | 18500 | ---        | ---   | ---   | 1850     | 4200 | 4500 | ---        | ---  | ---  |          |  |
| 8                         | 4200  | 5000  | 12500 | 15000      | 11500 | 4500  | 180      | 250  | 500  | 1750       | 1500 | 850  |          |  |
| 29                        | 4300  | 5000  | 6250  | 9450       | 5200  | 4300  | 170      | 250  | 410  | 1400       | 1000 | 400  |          |  |
| 34                        | 2160  | 3000  | 6150  | 10400      | 8250  | 6100  | 200      | 240  | 300  | 400        | 250  | 190  |          |  |
| 37                        | 820   | 850   | 1500  | 2500       | 850   | 830   | geplatzt |      |      |            |      |      |          |  |
| 3                         | 14000 | 14500 | 15000 | ---        | ---   | ---   | 2500     | 2700 | 3000 | ---        | ---  | ---  |          |  |
| 19                        | 5300  | 5300  | 7400  | 13400      | 7900  | 5300  | 750      | 750  | 1000 | 1100       | 750  | 700  |          |  |
| 35                        | 1020  | 1200  | 1925  | 1980       | 1950  | 1300  | 255      | 300  | 500  | 680        | 255  | 100  |          |  |
| 36                        | 1220  | 1500  | 3000  | 4900       | 4500  | 4000  | 100      | 100  | 500  | 550        | 325  | 100  |          |  |
| 38                        | 500   | 530   | 600   | 750        | 530   | 500   | geplatzt |      | 25   | 50         | 100  | 25   | geplatzt |  |

## Tabelle 10:

**Tabelle 10: % Dehnung der 75 Pigment/l enthaltenden Bindemittelfilme bei Zusatz von Weichmacher und Mischung von Bindemitteln**

| Binde-<br>mittel          | 20 °C |      |      |            |      |      | -10 °C |      |      |            |      |      |
|---------------------------|-------|------|------|------------|------|------|--------|------|------|------------|------|------|
|                           | 1     | 2    | 3    | Serie<br>4 | 5    | 6    | 1      | 2    | 3    | Serie<br>4 | 5    | 6    |
| <b>Narbenleder</b>        |       |      |      |            |      |      |        |      |      |            |      |      |
| 1                         | 30,3  | 33,2 | 38,8 | ---        | ---  | ---  | 26,0   | 29,0 | 31,6 | ---        | ---  | ---  |
| 22                        | 22,9  | 23,8 | 26,1 | 33,8       | 33,3 | 28,1 | 20,6   | 22,0 | 24,8 | 30,7       | 30,0 | 24,3 |
| 24                        | 20,4  | 27,0 | 27,5 | 35,8       | 35,7 | 30,8 | 18,7   | 24,9 | 25,9 | 32,9       | 30,5 | 27,8 |
| 28                        | 27,0  | 27,5 | 30,4 | 35,7       | 32,8 | 28,5 | 25,0   | 26,0 | 27,5 | 30,6       | 28,0 | 26,1 |
| 30                        | 24,1  | 28,6 | 31,1 | 36,7       | 35,2 | 26,6 | 22,0   | 25,3 | 28,0 | 31,7       | 30,5 | 22,3 |
| 2                         | 32,4  | 37,5 | 42,5 | ---        | ---  | ---  | 26,5   | 30,5 | 33,7 | ---        | ---  | ---  |
| 8                         | 30,8  | 34,0 | 37,7 | 39,7       | 35,8 | 34,7 | 26,4   | 29,0 | 32,0 | 33,1       | 30,8 | 30,0 |
| 29                        | 27,1  | 30,4 | 31,8 | 38,0       | 31,6 | 30,6 | 20,8   | 23,5 | 26,1 | 32,1       | 25,5 | 24,0 |
| 34                        | 27,0  | 27,5 | 29,7 | 34,8       | 28,6 | 27,9 | 24,8   | 25,2 | 26,9 | 30,0       | 24,8 | 24,0 |
| 37                        | 29,8  | 30,4 | 33,9 | 35,9       | 34,0 | 30,1 | 20,7   | 22,4 | 27,5 | 30,1       | 29,5 | 22,8 |
| 3                         | 36,0  | 34,2 | 36,4 | ---        | ---  | ---  | 25,9   | 31,6 | 32,9 | ---        | ---  | ---  |
| 19                        | 23,1  | 24,6 | 26,3 | 29,5       | 27,7 | 25,6 | 21,3   | 22,4 | 24,1 | 26,5       | 25,1 | 21,9 |
| 35                        | 19,3  | 23,3 | 24,7 | 28,0       | 27,9 | 23,2 | 17,5   | 20,1 | 21,8 | 24,9       | 25,1 | 20,6 |
| 36                        | 24,5  | 26,3 | 28,0 | 33,8       | 31,1 | 27,4 | 20,6   | 22,2 | 24,2 | 30,3       | 29,0 | 22,4 |
| 38                        | 20,8  | 20,8 | 21,0 | 26,1       | 23,7 | 22,7 | 17,2   | 18,2 | 19,3 | 23,1       | 21,4 | 20,9 |
| <b>geschliffene Leder</b> |       |      |      |            |      |      |        |      |      |            |      |      |
| 1                         | 815   | 1035 | 1230 | ---        | ---  | ---  | 1975   | 2035 | 2100 | ---        | ---  | ---  |
| 22                        | 920   | 1015 | 1080 | 1140       | 1110 | 990  | 1360   | 1430 | 1510 | 1850       | 1650 | 1150 |
| 24                        | 740   | 855  | 970  | 1090       | 1030 | 815  | 1040   | 1185 | 1600 | 2045       | 1500 | 1175 |
| 28                        | 655   | 910  | 1070 | 1230       | 1135 | 1000 | 1385   | 1395 | 1525 | 1920       | 1740 | 1650 |
| 30                        | 570   | 720  | 960  | 1095       | 970  | 740  | 950    | 1015 | 1035 | 1235       | 1110 | 1050 |
| 2                         | 1115  | 1325 | 1340 | ---        | ---  | ---  | 1750   | 1935 | 2055 | ---        | ---  | ---  |
| 8                         | 895   | 915  | 1040 | 1160       | 1100 | 980  | 1450   | 1480 | 1675 | 2000       | 1625 | 1495 |
| 29                        | 805   | 890  | 960  | 1100       | 1000 | 950  | 1480   | 1520 | 1810 | 1900       | 1815 | 1600 |
| 34                        | 925   | 965  | 1050 | 1265       | 1190 | 1060 | 1155   | 1345 | 1505 | 2035       | 1820 | 1620 |
| 37                        | 785   | 855  | 950  | 1100       | 1070 | 1000 | 1135   | 1310 | 1520 | 1900       | 1615 | 1400 |
| 3                         | 870   | 910  | 975  | ---        | ---  | ---  | 1835   | 1950 | 2050 | ---        | ---  | ---  |
| 19                        | 570   | 650  | 930  | 1035       | 950  | 900  | 1865   | 1935 | 2000 | 2025       | 1910 | 1820 |
| 35                        | 655   | 855  | 1000 | 1070       | 1060 | 960  | 1805   | 1890 | 2010 | 2220       | 2145 | 2020 |
| 36                        | 710   | 755  | 795  | 1065       | 875  | 700  | 1200   | 1220 | 1420 | 1660       | 1295 | 1070 |
| 38                        | 560   | 670  | 735  | 815        | 695  | 670  | 985    | 1190 | 1540 | 1825       | 1580 | 1050 |

In einer letzten Versuchsreihe wurde die Auswirkung des Einsatzes eines mit Eiweißbindemittel versetzten Pigments untersucht. Dabei wurden wieder 75 g Pigment/1 Deckfarbenansatz eingesetzt und im übrigen die Zusätze an Weichmacher und die gleichen Kombinationen zweier verschiedenen eingestellter Bindertypen angewandt, wie bei den Versuchen des vorhergehenden Abschnittes (Serie 1-6). In einer Serie 1a wurde außerdem wie bei der Serie 1 gearbeitet, aber ein bindemittelfreies Pigment zugesetzt. Die Versuche dieser Reihe wurden nur noch mit 10 Bindemitteltypen, die sorgfältig ausgewählt wurden, durchgeführt.

Bei der Haftfestigkeit (Tabelle n) zeigte sich schon bei den normal klimatisierten Proben und dann natürlich auch in der Kälte, dass das bindemittelhaltige Pigment eine Verschlechterung der Werte gegenüber einem bindemittelfreien Pigment ergab. Durch Zusatz von geringen Mengen (10 Teile) Weichmacher wurde diese Verschlechterung gerade aufgehoben und bei größeren Mengen (20 Teile) deutlich verbessert. Diese Verbesserung stieg wie bei den Versuchen des vorhergehenden Abschnittes noch stärker an, wenn eine Mischung von Bindemitteln, d. h. ein sehr weich eingestelltes Bindemittel mit einem härteren im Verhältnis 1:1 vermischt zum Einsatz kam, fiel aber wieder ab, sobald das sehr weiche Bindemittel als Grundierung und das härtere als Top angewandt wurde. Trotzdem lag dieser Wert immer noch günstiger als bei Zugabe der geringen Menge an Weichmacher. Bei umgekehrtem Einsatz der Bindemittel ergaben sich dagegen Werte, die in etwa den Werten entsprachen, die bei Einstellung der Deckschicht mit dem bindemittelfreien Pigment ohne weitere Zusätze erhalten wurden. Diese Erscheinung war sowohl bei den Narbenledern als auch bei den geschliffenen Ledern zu beobachten.

Bei der Dauerbiegefestigkeit im Flexometer (Tabelle 12) zeigte sich ebenfalls sehr deutlich der negative Einfluss bei Einsatz des kaseinbindemittelhaltigen Pigments. Die Werte waren schon bei normaler Temperatur allgemein wesentlich schlechter als bei Einsatz von bindemittelfreiem Pigment. Durch Zusatz von Weichmacher und durch Mischung der Bindemittel stieg die Dauerbiegefestigkeit wieder steil an, so dass sie zum Teil bei der Mischung der Bindemittel (Serie 4) um das 5-fache und darüber höher lag als bei der Serie 1. Bei den härteren Bindemitteln war diese Tendenz ausgeprägter als bei den sehr weichen Typen. Diese Erscheinung galt sowohl für Narbenleder als auch für geschliffene Leder und für das Verhalten in der Kälte sowie bei normaler Temperatur, wobei im letzteren Falle die Gegensätze nicht so stark auftraten wie in der Kälte. Die Kombinationen, die in Grundierung und Top variiert wurden, fielen dann wieder in den Werten ab und entsprachen in ihren Ergebnissen bzw. Tendenzen denen, die schon bei der Haftfestigkeit erhalten wurden.

## **Tabelle 11:**

**Tabelle 11: Haftfestigkeit der 75 g Pigment (kaseinhaltig/l) enthaltenden Bindemittelfilme bei Zusatz von Weichmacher und Mischung von Bindemitteln in g**

| Binde-<br>mittel          | 20 °C |     |      |       |      |      |     | -10 °C |      |      |       |      |      |      |
|---------------------------|-------|-----|------|-------|------|------|-----|--------|------|------|-------|------|------|------|
|                           | 1     | 1a  | 2    | Serie |      |      | 6   | 1      | 1a   | 2    | Serie |      |      | 6    |
| <b>Narbenleder</b>        |       |     |      |       |      |      |     |        |      |      |       |      |      |      |
| 2                         | 415   | 580 | 620  | 745   | —    | —    | —   | 820    | 1010 | 1075 | 1660  | —    | —    | —    |
| 8                         | 285   | 390 | 405  | 470   | 480  | 480  | 300 | 780    | 990  | 1050 | 1430  | 1590 | 1525 | 955  |
| 29                        | 430   | 490 | 525  | 550   | 580  | 530  | 465 | 680    | 765  | 825  | 940   | 1175 | 1035 | 840  |
| 34                        | 320   | 390 | 405  | 485   | 485  | 405  | 320 | 510    | 690  | 710  | 790   | 1080 | 740  | 715  |
| 37                        | 260   | 325 | 380  | 400   | 480  | 425  | 295 | 470    | 690  | 735  | 760   | 940  | 725  | 690  |
| 3                         | 420   | 480 | 505  | 610   | —    | —    | —   | 750    | 890  | 965  | 1415  | —    | —    | —    |
| 19                        | 355   | 430 | 460  | 500   | 590  | 435  | 405 | 570    | 685  | 690  | 885   | 970  | 815  | 725  |
| 35                        | 360   | 405 | 465  | 505   | 520  | 480  | 380 | 670    | 870  | 800  | 1005  | 1180 | 880  | 800  |
| 36                        | 300   | 405 | 425  | 450   | 515  | 440  | 325 | 500    | 870  | 870  | 960   | 1085 | 900  | 850  |
| 38                        | 210   | 280 | 295  | 305   | 450  | 305  | 290 | 415    | 530  | 540  | 645   | 850  | 610  | 480  |
| <b>geschliffene Leder</b> |       |     |      |       |      |      |     |        |      |      |       |      |      |      |
| 2                         | 750   | 980 | 965  | 1345  | —    | —    | —   | 1910   | 2085 | 2145 | 2415  | —    | —    | —    |
| 8                         | 705   | 830 | 850  | 1020  | 1200 | 1050 | 930 | 1400   | 1895 | 1865 | 1965  | 2075 | 1715 | 1600 |
| 29                        | 680   | 765 | 770  | 840   | 1175 | 1035 | 840 | 1455   | 1735 | 1760 | 2045  | 2180 | 1730 | 1580 |
| 34                        | 745   | 825 | 885  | 1050  | 1235 | 925  | 845 | 1390   | 1720 | 1735 | 1835  | 2015 | 1680 | 1450 |
| 37                        | 770   | 900 | 905  | 1080  | 1220 | 1100 | 900 | 1380   | 1790 | 1795 | 1885  | 2095 | 2090 | 1650 |
| 3                         | 865   | 940 | 1250 | 1410  | —    | —    | —   | 1945   | 2095 | 2400 | 2800  | —    | —    | —    |
| 19                        | 800   | 940 | 920  | 1260  | 1320 | 1290 | 920 | 1445   | 1630 | 1635 | 1735  | 2100 | 1895 | 1565 |
| 35                        | 820   | 965 | 970  | 1130  | 1370 | 1245 | 940 | 1515   | 1755 | 1750 | 1835  | 1955 | 1810 | 1730 |
| 36                        | 720   | 830 | 845  | 1015  | 1070 | 1015 | 915 | 1425   | 1605 | 1595 | 1710  | 2010 | 1595 | 1430 |
| 38                        | 720   | 845 | 880  | 1090  | 1185 | 1080 | 965 | 1270   | 1645 | 1650 | 1840  | 1950 | 1525 | 1345 |

## Tabelle 12:

**Tabelle 12: Dauerbiegeverhalten der 75 g Pigment (kaseinhaltig/l) enthaltenden Bindemittelfilme bei Zusatz von Weichmacher und Mischung von Bindemitteln auf Narbenleder (Zahl der Knickungen)**

| Binde-<br>mittel          | 20 °C |       |       |       |       |       |      | -10 °C   |      |      |       |      |      |      |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|----------|------|------|-------|------|------|------|
|                           | 1     | 1a    | 2     | Serie |       |       | 6    | 1        | 1a   | 2    | Serie |      |      | 6    |
| <b>Narbenleder</b>        |       |       |       |       |       |       |      |          |      |      |       |      |      |      |
| 2                         | 11000 | 18400 | 18500 | 21000 | —     | —     | —    | 2000     | 3800 | 4000 | 4500  | —    | —    | —    |
| 8                         | 5000  | 9500  | 9300  | 19000 | 21000 | 20000 | 4500 | 350      | 650  | 600  | 1600  | 2600 | 800  | 500  |
| 29                        | 1500  | 5200  | 4800  | 6200  | 8000  | 4500  | 4000 | 400      | 700  | 750  | 1000  | 1500 | 700  | 500  |
| 34                        | 1500  | 3000  | 3000  | 4500  | 7500  | 4500  | 2500 | 500      | 1000 | 1050 | 2500  | 3250 | 2500 | 1400 |
| 37                        | 500   | 1500  | 1500  | 3000  | 3800  | 3000  | 1450 | geplatzt |      |      |       |      |      |      |
| 3                         | 14500 | 18000 | 20100 | 25000 | —     | —     | —    | 2500     | 4000 | 4000 | 4800  | —    | —    | —    |
| 19                        | 2000  | 5000  | 5100  | 6000  | 8000  | 6000  | 2100 | 550      | 890  | 900  | 1500  | 2100 | 850  | 700  |
| 35                        | 1500  | 3500  | 3600  | 6000  | 8000  | 5000  | 1500 | 460      | 520  | 500  | 1400  | 1600 | 600  | 480  |
| 36                        | 2000  | 3500  | 4000  | 6250  | 10000 | 6000  | 2000 | 420      | 820  | 830  | 1570  | 1800 | 1470 | 800  |
| 38                        | 400   | 1100  | 1150  | 5000  | 6500  | 4000  | 1000 | 40       | 200  | 200  | 250   | 400  | 300  | 100  |
| <b>geschliffene Leder</b> |       |       |       |       |       |       |      |          |      |      |       |      |      |      |
| 2                         | 9700  | 14500 | 14300 | 19500 | —     | —     | —    | 1650     | 3100 | 3900 | 4250  | —    | —    | —    |
| 8                         | 6500  | 9500  | 9500  | 15855 | 20700 | 14000 | 7800 | 300      | 600  | 675  | 980   | 1500 | 900  | 500  |
| 29                        | 2000  | 5000  | 5000  | 6500  | 8000  | 5000  | 3500 | 200      | 300  | 400  | 560   | 675  | 340  | 200  |
| 34                        | 1875  | 4500  | 4400  | 5100  | 6500  | 4300  | 3000 | 250      | 300  | 350  | 400   | 450  | 300  | 250  |
| 37                        | 650   | 1000  | 1000  | 1500  | 2500  | 2000  | 1000 | geplatzt |      |      |       |      |      |      |
| 3                         | 13570 | 15700 | 16000 | 19500 | —     | —     | —    | 1500     | 2000 | 2500 | 3200  | —    | —    | —    |
| 19                        | 2000  | 2700  | 2750  | 3500  | 5000  | 2200  | 1800 | 350      | 500  | 550  | 1000  | 1600 | 1500 | 500  |
| 35                        | 500   | 1200  | 1140  | 1500  | 1800  | 1140  | 600  | 200      | 280  | 280  | 500   | 800  | 300  | 250  |
| 36                        | 3500  | 6000  | 6000  | 7600  | 9500  | 4500  | 3200 | 300      | 480  | 500  | 950   | 1200 | 720  | 340  |
| 38                        | 600   | 1500  | 1500  | 2300  | 2800  | 1600  | 1400 | geplatzt |      |      |       |      |      |      |

## Tabelle 13:

Tabelle 13: % Dehnung der 75 g Pigment (kaseinhaltig)/l enthaltenden Bindemittelfilme bei Zusatz von Weichmacher und Mischung von Bindemitteln

| Binde-<br>mittel   | 20 °C |      |      |            |      |      | -10 °C |      |      |      |            |      |      |      |
|--------------------|-------|------|------|------------|------|------|--------|------|------|------|------------|------|------|------|
|                    | 1     | 1a   | 2    | Serie<br>3 | 4    | 5    | 6      | 1    | 1a   | 2    | Serie<br>3 | 4    | 5    | 6    |
| Narbenleder        |       |      |      |            |      |      |        |      |      |      |            |      |      |      |
| 2                  | 26,1  | 32,2 | 32,3 | 44,0       | —    | —    | —      | 23,4 | 30,7 | 31,0 | 39,5       | —    | —    | —    |
| 8                  | 30,9  | 32,6 | 32,8 | 40,4       | 42,7 | 34,4 | 31,4   | 20,1 | 24,0 | 25,1 | 32,5       | 33,9 | 22,8 | 20,8 |
| 29                 | 28,2  | 30,3 | 30,8 | 40,8       | 42,6 | 40,5 | 35,6   | 21,0 | 24,2 | 24,6 | 32,6       | 33,8 | 28,3 | 26,3 |
| 34                 | 29,2  | 33,1 | 33,2 | 36,2       | 38,0 | 34,9 | 33,8   | 20,2 | 25,0 | 25,5 | 28,5       | 30,0 | 26,4 | 23,8 |
| 37                 | 20,6  | 28,7 | 28,6 | 35,1       | 40,2 | 34,9 | 31,5   | 14,0 | 21,0 | 22,5 | 28,1       | 32,0 | 26,5 | 23,0 |
| 3                  | 43,7  | 47,3 | 47,8 | 48,9       | —    | —    | —      | 39,0 | 42,5 | 43,0 | 44,2       | —    | —    | —    |
| 19                 | 39,2  | 40,6 | 40,8 | 45,0       | 46,4 | 43,1 | 39,8   | 31,4 | 33,0 | 33,9 | 35,1       | 36,5 | 33,5 | 31,4 |
| 35                 | 31,1  | 38,4 | 39,1 | 43,1       | 45,0 | 43,3 | 38,0   | 23,2 | 30,4 | 30,0 | 36,3       | 38,6 | 35,4 | 29,3 |
| 36                 | 35,1  | 36,8 | 36,9 | 39,9       | 44,9 | 39,7 | 36,2   | 28,2 | 31,0 | 31,1 | 32,5       | 37,5 | 32,5 | 31,0 |
| 38                 | 29,6  | 32,2 | 32,4 | 35,4       | 39,8 | 37,5 | 32,0   | 19,5 | 24,4 | 25,8 | 28,2       | 32,5 | 28,6 | 24,1 |
| geschliffene Leder |       |      |      |            |      |      |        |      |      |      |            |      |      |      |
| 2                  | 36,9  | 37,2 | 37,5 | 41,1       | —    | —    | —      | 27,0 | 30,0 | 31,5 | 36,0       | —    | —    | —    |
| 8                  | 27,5  | 29,7 | 30,1 | 36,0       | 39,5 | 37,4 | 31,9   | 20,0 | 23,5 | 24,5 | 30,0       | 33,5 | 30,0 | 23,0 |
| 29                 | 27,9  | 31,7 | 32,0 | 36,4       | 40,0 | 38,6 | 35,2   | 19,0 | 24,4 | 24,9 | 30,5       | 34,5 | 30,6 | 25,2 |
| 34                 | 24,3  | 26,2 | 26,8 | 32,7       | 36,2 | 35,0 | 27,1   | 17,5 | 21,2 | 22,4 | 27,0       | 31,2 | 28,0 | 20,8 |
| 37                 | 21,6  | 30,8 | 31,1 | 32,9       | 35,8 | 34,5 | 31,6   | 15,6 | 24,0 | 25,1 | 27,5       | 31,0 | 28,2 | 23,6 |
| 3                  | 32,5  | 41,8 | 42,0 | 45,9       | —    | —    | —      | 23,0 | 32,5 | 34,0 | 36,9       | —    | —    | —    |
| 19                 | 30,0  | 37,2 | 37,0 | 38,1       | 42,0 | 38,7 | 36,3   | 20,0 | 30,0 | 30,5 | 32,5       | 35,9 | 31,5 | 28,0 |
| 35                 | 30,6  | 36,6 | 37,1 | 39,5       | 41,3 | 36,3 | 33,0   | 22,5 | 29,4 | 32,0 | 33,5       | 30,1 | 29,3 | 25,0 |
| 36                 | 30,5  | 33,1 | 33,4 | 40,2       | 43,5 | 37,8 | 35,5   | 23,0 | 27,0 | 27,5 | 34,8       | 37,5 | 30,8 | 26,5 |
| 38                 | 24,8  | 31,7 | 31,6 | 38,3       | 42,6 | 35,5 | 29,7   | 17,0 | 24,1 | 25,2 | 32,0       | 30,0 | 28,3 | 21,7 |

Bei der Dehnung im Lastometer (Tabelle 13) bot sich dasselbe Bild wie bei den anderen zuvor besprochenen Eigenschaften. Das bedeutet, dass der Wert des bindemittelhaltigen Pigments jeweils am schlechtesten war. Durch Zusatz von Weichmacher wurde wieder eine Verbesserung erreicht, die allerdings bei der Mischung von Bindern infolge reiner innerer Weichmachung den höchsten Wert erlangte und bei einer Variierung in Grundierung und Top zwischen sehr weichem Bindemittel und härterem Typ wieder abfiel, aber nicht so schlecht wurde wie mit dem kaseinhaltigen Pigment. Der Einsatz der Zusätze wirkte sich bei den härteren Polymerisaten im allgemeinen wieder etwas deutlicher als bei den sehr weichen Bindemitteln aus. Dies war sowohl bei der Prüfung der normal klimatisierten Proben als auch der Proben in der Kälte der Fall. Auch ergaben sich keine nennenswerten Unterschiede in dieser Beziehung zwischen Narbenleder und geschliffenen Ledern.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe bestätigen, dass durch Zusatz von kaseinhaltigen Pigmenten die physikalischen Eigenschaften der Deckschicht wie Dauerbiegeverhalten, Haftfestigkeit und Dehnung deutlich negativ beeinflusst werden, und zwar dadurch, dass das Eiweißbindemittel im Pigmentgemisch eine zusätzliche Versprödung hereinbringt, die sich schon bei den normal klimatisierten Proben auswirkt. Durch entsprechende Zusätze kann ein gewisser Ausgleich erreicht werden, der aber bei den bindemittelfreien Pigmentzusätzen leichter erhalten werden kann und sich deutlicher zugunsten einer Verbesserung bemerkbar macht.

## Zusammenfassung

Auf Grund der durchgeführten Untersuchungen über die Kältebeständigkeit von zugerichteten Ledern können folgende Feststellungen getroffen werden:

- Leder, die von der Herstellung her eine genügende Elastizität mitbringen, verhalten sich bei Kälteeinwirkungen, auch wenn unterschiedliche Gerbung, Fettung und Trockenbedingungen angewandt werden, nicht negativ. Eine auftretende Kälteempfindlichkeit ist daher allein auf den Deckfarbenauftrag zurückzuführen.
- Alle Polymerisatbindemittel halten mit wenigen Ausnahmen Kälteeinwirkungen im Hinblick auf Haftfestigkeit und Dauerbiegefestigkeit stand, solange sie ohne Zusätze angewandt werden. Die Dehnung dagegen nimmt mit zunehmender Temperatursenkung mehr oder weniger stark ab. Die sehr oft aufgestellte Behauptung, dass Butadienbindemittel kältebeständiger wären als

Acrylatbindemittel, bestätigte sich in dieser Allgemeinfassung nicht. Die Kältebeständigkeit hängt vielmehr von der Einstellung der Weichheit, d. h. von der Art der polymerisierten Monomeren, der Art der Veresterung und dem Polymerisationsgrad ab.

- Erhöhte Auftragsmengen bringen eine Verschlechterung im Kälteverhalten der Deckschichten und auch die Art der Auftragsweise, d. h. dass sich ein Plüschauftrag günstiger im Kälteverhalten auswirkt, spielt hier eine Rolle.
- Die Deckschichten werden in ihrem Kälteverhalten umso empfindlicher, je mehr Pigment den Bindemittelfilmen zugesetzt wird. Dabei ergeben organische Pigmente allgemein etwas bessere Werte als anorganische Pigmente.
- Der Einsatz bindemittelfreier Pigmente wirkt sich günstiger im Kälteverhalten der Deckschichten aus als der Einsatz bindemittelhaltiger Pigmente. Dies gilt vor allem beim Einsatz von Pigmenten, die einen Zusatz von kaseinhaltigem Bindemittel enthalten.
- Weichmacherzusatz bringt eine Verbesserung des Kälteverhaltens der Deckfilme, wenn größere Mengen an Weichmacher angeboten werden.
- Besser als Weichmacherzusatz ist in Bezug auf das Kälteverhalten eine Mischung von sehr weichem und härter eingestelltem Bindemittel, da hier eine reine innere Weichmachung ohne Abwanderung und Ausschwitzgefahr des Weichmachers gegeben ist. Sie wirkt sich daher günstiger als normaler Weichmacherzusatz aus.
- Eine getrennte Anwendung von sehr weichem und härterem Bindemittel gibt nur dann eine Verbesserung des Kälteverhaltens, wenn ersteres als Grundierung und letzteres in den Topschichten eingesetzt wird. Umgekehrt angewandt wird das Kälteverhalten nur unwesentlich beeinflusst.

Diese nochmals aufgeführten Punkte lassen es als zweckmäßig erscheinen, dass eine kältefeste Zurichtung möglichst weich vor allem in den Grundschichten des Deckauftrages eingestellt sein sollte, weiterhin keine Überladung an Pigmenten erhalten darf, wobei sich bindemittelfreie Pigmente günstiger verhalten als bindemittelhaltige, und der Schichtaufbau so dünn wie möglich gehalten werden sollte.

Wir danken dem Wirtschaftsministerium des Landes Baden-Württemberg für die finanzielle Unterstützung zur Durchführung dieser Forschungsarbeit. Weiter danken wir Fräulein Renate Jaquet für ihre Mitarbeit bei der Herstellung der Proben und der Untersuchung der physikalischen Eigenschaften.

## Literaturverzeichnis

1. Mitteilung: W. Pauckner und H. Herfeld, Untersuchungen über die Bedingungen beim Farbgießverhalten im Hinblick auf Auftragsmenge und Einfluss auf die Ledereigenschaften, Gerbereiwissenschaft und Praxis, September 1968
2. W. Fischer und W. Schmidt, Gerbereiwissenschaft und Praxis, 1966, 417-430.
3. Eitel, Das Leder, 12, 25 (1961)
4. Eitel, Das Leder, 2, 49 (1951)
5. Schubert, Das Leder, 3, 221 (1952)
6. Loewe, Das Leder, 7, 154 (1956)
7. Eitel, Farben-Revue, Bayer Nr. 6 (1967)

8. Arnos und Thompson, ISLTC, 41, 23 (1957)
  9. H. Herfeld und K. Schmidt, in Kürze veröffentlicht
- 

## Kategorien:

[Alle-Seiten](#), [Gesamt](#), [Lederpruefung](#), [Sonderdrucke](#), [Zurichtung](#)

---

## 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/91\\_untersuchungen\\_ueber\\_die\\_kaeltebestaendigkeit\\_von\\_leder\\_und\\_deckschichten\\_aus\\_dem\\_jahre\\_1970](https://www.lederpedia.de/veroeffentlichungen/sonderdrucke/91_untersuchungen_ueber_die_kaeltebestaendigkeit_von_leder_und_deckschichten_aus_dem_jahre_1970)

Last update: 2019/04/29 19:24

