

93 Über die Nachgerbung von Chromleder II aus dem Jahre 1970

Über die Nachgerbung von Chromleder II

In einer vorhergehenden Veröffentlichung hatten wir auf die steigende Bedeutung der Nachgerbung im Rahmen der Bestrebung der Rationalisierung der Nassprozesse bei der Lederherstellung, der Steigerung der Wirtschaftlichkeit, der Verbesserung der Lederqualität und des Einsatzes geringerwertiger Rohhautsortimente hingewiesen. Wir hatten gezeigt, 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. In der vorliegenden Arbeit wird in Ergänzung hierzu berichtet, welche Bedeutung für die Nachgerbung den Harzgerbstoffen für sich und bei Anwendung in Kombination mit pflanzlichen und synthetischen Gerbstoffen und mit Mineralgerbstoffen zukommt. Ferner wird die Bedeutung der Gerbung mit Glutaraldehyd und der Immergangerbung für die Nachgerbung behandelt.

Chrome Leather Retannage. II.

In a previous publication we draw attention to the increasing importance of retannage in the framework of rationalization of wet processes in leather manufacture, augmentation of productivity, improvement of leather quality and use of inferior raw hide assortments. We have shown how the properties of leather can be influenced by the use of neutralizing synthetic tannins in the process of neutralization, retannage with vegetal and synthetic tannins, with mineral tannins and by the combination of these various retannage possibilities. In the present article, one additionally explains the importance resin tannins have either alone or in combination with vegetal and synthetic, as well as mineral tannins. Moreover the importance of glutaraldehyde and Immergan tannage in retannage is dealt with.

In einer ersten Veröffentlichung über die Nachgerbung von Chromleder hatten wir bereits darauf hingewiesen, dass der Vorgang der Nachgerbung in den letzten Jahren eine immer größere Bedeutung erlangt hat, und dass seine Aufgabenstellung und Einsatzbreite in dem Maße sich erweiterte und noch erweitern wird, wie sich die Tendenz durchsetzt, für eine bestimmte Lederart die Arbeitsvorgänge von der Weiche bis zum Ende der Chromgerbung in Großpartien einheitlich vorzunehmen und erst nach der Gerbung zu sortieren und die breite Palette der Variationen von ganz weichen zu mehr standigen Ledern, Anilinleder wie Leder mit korrigiertem Narben erst durch Variationen der Nasszurichtung, namentlich der Nachgerbung, zu erreichen. Wir hatten ausführlich dargelegt, welche verschiedenartigen Anforderungen je nach Lederart und Einsatzzweck an Nachgerbmittel gestellt werden müssen und gezeigt, dass bei dieser Vielzahl gewünschter Beeinflussungen insbesondere auch sachgemäßen Kombinationen verschiedener Nachgerbmittel besondere Bedeutung zukommt. Wir hatten dann ausführlich die Ergebnisse von Untersuchungen mitgeteilt, die unter Einsatz von neutralisierenden synthetischen Gerbstoffen, bei der Nachgerbung mit pflanzlichen und synthetischen Gerbstoffen und bei der Nachgerbung mit Mineralgerbstoffen für sich und in Kombination mit pflanzlichen und synthetischen Gerbstoffen erhalten wurden. In Fortsetzung dieser Mitteilungen soll in der vorliegenden Veröffentlichung über weitere

Untersuchungen berichtet werden, die über den Einsatz von Harzgerbstoffen für sich und in Kombination mit anderen Gruppen von Nachgerbmitteln, mit Glutaraldehyd und mit Immergan durchgeführt wurden.

Bei den Untersuchungen dieser Arbeit sind wir wieder von einer einheitlichen Rahmentechnologie für Chromrindoberleder ausgegangen, die wir bereits früher ausführlich diskutierten und in unserer Vorveröffentlichung nochmals darlegten. Ebenso gelten auch für diese Versuche die dort für die Nasszurichtung gemachten Angaben bezüglich des Neutralisierens mit Vorfettung, des Färbens und Fettens und der Trockenzurichtung, soweit nicht in Einzelfällen Abweichungen notwendig waren, die dann bei einer Besprechung der Versuche jeweils angeführt sind. Schließlich haben wir auch bei den Versuchen dieser Arbeit wieder die gleichen Bewertungsmaßstäbe für die Beurteilung der äußeren Beschaffenheit der Leder und die Ermittlung der uns für die Beurteilung notwendig erscheinenden chemischen und physikalischen Eigenschaften angewandt. Wir können daher hier auf die Wiederholung dieser Angaben verzichten und auf die in unserer Vorveröffentlichung gemachten ausführlichen Angaben verweisen.

1. Nachgerbung mit Harzgerbstoffen

Über die Zusammensetzung und die Einsatzmöglichkeit von Harzgerbstoffen ist wiederholt berichtet worden, so dass auf die diesbezügliche Literatur verwiesen werden kann. Der Name »Harzgerbstoffe« für diese Gruppe von Stoffen ist falsch oder zumindest zu eng gezogen, da ihnen nur zum Teil eine wirklich gerbende Eigenschaft zukommt. Eine eigentliche Gerbwirkung spielt aber auch bei der Nachgerbung mit Stoffen dieser Klasse überhaupt keine Rolle. Grundsätzlich versteht man unter Harzgerbstoffen kondensations- bzw. polymerisationsfähige Verbindungen, die niedermolekular in die Haut eingebracht und erst dort kondensiert bzw. polymerisiert werden. Ihr Vorzug ist darin zu erblicken, dass sie keine Wechselwirkung mit der Haut- bzw. Ledersubstanz eingehen. Daher wird der Platz ihrer Einlagerung im Fasergefüge nicht so sehr durch eine Affinität zur Hautsubstanz als vielmehr durch die im Fasergefüge verfügbaren Hohlräume bestimmt, und sie vermögen entsprechend durch eine selektive Ablagerung eine gute Füllung bevorzugt in den abfälligen Teilen zu bewirken, ohne andererseits durch zu starke Ablagerung in den fester strukturierten Teilen deren Narbenfeinheit ungünstig zu beeinflussen. Dadurch unterscheidet sich die Nachgerbung mit Harzgerbstoffen entscheidend von der Nachgerbung mit pflanzlichen und synthetischen Gerbstoffen.

Chemisch handelt es sich bei den Harzgerbstoffen um sehr verschiedene Körperklassen, die teils kationisch, teils anionisch reagieren und lediglich gemeinsam haben, dass sie durch geeignete Maßnahmen unlöslich im Fasergefüge des Leders abgelagert werden können. Da sie auch untereinander Unterschiede im Grad der Beeinflussung der Ledereigenschaften aufweisen, waren entsprechende vergleichende Versuche im Rahmen unserer Untersuchungen erforderlich.

Die Durchführung der Versuche erfolgte bei allen Produkten einheitlich, soweit nicht in den Firmenschriften zusätzliche Angaben enthalten waren. Für den Mengeneinsatz wurden die Arbeitsvorschriften der Lieferfirmen zugrundegelegt. Nach der üblichen Neutralisation (ohne Vorfettung) und dem nachfolgenden diskontinuierlichen Spülen erfolgte die Nachbehandlung stets in kurzer Flotte mit 50 % Wasser von 60 °C. Die Temperatur wurde mittels automatischer Heizung während der ganzen Nachbehandlung konstant gehalten. Zunächst wurden 0,5 % Lickeröl, und zwar bei anionischen Harzgerbstoffen natürlich ein anionisches Lickeröl (Optimalin S, 1:4 gelöst) und bei kationischen Produkten ein kationisches Lickeröl (Eucoriol KSP, 1:4 gelöst) zugesetzt, um eine bessere Tiefenwirkung zu fördern. Nach 10 Minuten wurden dann folgende Harzgerbstoffe zugegeben:

Anionische Produkte:

Versuch 31: 4 % Relugan W (BASF) 40 Minuten.

Versuch 32: 4 % Relugan A (BASF) 40 Minuten.

Versuch 33: 4 % Relugan C (BASF) 40 Minuten.

Versuch 35: 5 % Drasil 507 (Henkel) 40 Minuten.

Versuch 39: 4% Retingan R 6 (Bayer), Flotte 50 °C. Dosierung auf pH 4,5 50 Minuten.

Versuch 40: 4 % Retingan R 7 (Bayer) 40 Minuten.

Versuch 44: 5 % Novaltan 1166 L (Zschimmer & Schwarz), 60 Minuten.

Kationische Produkte:

Versuch 34: 3% Drasil II (Henkel), 120 Minuten.

Versuch 36: 5 % Versuchsprodukt BG 8060 (Henkel) 40 Minuten.

Versuch 37: 5 % Versuchsprodukt BE 8061 (Henkel) 40 Minuten.

Versuch 38: 3% Retingan R 4 B (Bayer), Flotte 50 °C, 30 Minuten.

Versuch 41: 4% Artinol WL (Ciba), Flotte 30 °C, 60 Minuten, dann 0,8% Ameisensäure 85 %ig (1:10) mit Dosiervorrichtung auf pH 4,4 zugeben. Gesamtzeit 180 Minuten.

Versuch 42: 4% Novaltan L Pulver (Zschimmer & Schwarz). Nach 30 Minuten 0,4% Ameisensäure 85 %ig (1:10) mit pH-Dosierung auf pH 4,4 zugeben. Gesamtzeit 120 Minuten.

Versuch 43: 5 % Novaltan 55 A (Zschimmer & Schwarz). Nach 30 Minuten 1 % Tamol GA in 20 % Wasser in 2 Anteilen zugeben, Gesamtzeit 60 Minuten.

Die vorstehenden Angaben besagen, dass das Produkt in dieser Zeit restlos aufgezogen war und im Bad keine Fällung mehr auftrat. Nach guter Auszehrung kann im gleichen Bad gefärbt und gefettet werden. Falls noch ein schwacher Niederschlag auftrat, wurde das Färben und Fetten im neuen Bad vorgenommen. Bei den Versuchen 41 und 42 ist die angegebene pH-Einstellung besonders wichtig, da es sich hierbei um Produkte auf Melaminbasis handelt, die in diesem pH-Bereich optimale Fällung zeigen.

Bei der Durchführung der Versuche haben sich keinerlei Schwierigkeiten ergeben. Das Problem liegt darin, die Harzgerbstoffe genügend tief in das Fasergefüge eindringen zu lassen, um den Narben selbst nicht zu überlasten, die unmittelbar darunter befindliche Papillarschicht aber entsprechend zu füllen. Die Tiefe des Eindringens wird vom Ladungszustand des Chromleders entscheidend beeinflusst. Bei anionischen Harzen ist daher wichtig, vorher genügend zu neutralisieren. Je intensiver neutralisiert wurde, desto besser dringen die anionischen Harze in die Haut ein, und ebenso kann das Eindringen durch eine leichte anionische Vorfettung gefördert werden. Bei kationischen Harzen kann man dagegen evtl. auf eine vorherige Neutralisation verzichten, und die Harze nach kurzem Spülen und Vorfetten mit einem kationischen Fett zugeben. Ferner ist wichtig, bei der eigentlichen Harzgerbung in kurzen Flotten zu arbeiten, da nur dann verhältnismäßig große Harzmengen in die

Haut gebracht werden können, ohne den Narben zu überlasten, und die Leder auch erfahrungsgemäß in kurzen Flotten feinnarbiger werden als beim Arbeiten in langen Flotten. Bei der nachfolgenden Färbung bewirken die anionischen Harze natürlich ein tieferes Eindringen der anionischen Farbstoffe und damit gleichzeitig eine Egalisierung der Färbung, insbesondere wenn auch die Färbung in kurzer Flotte durchgeführt wird. Bei Einsatz kationischer Harze werden mehr oberflächliche Färbungen und damit dunklere Farbtöne erhalten.

Die Ergebnisse der manuellen Prüfung und der Untersuchung der erhaltenen Leder in Tabelle 1 und 2 zeigen, dass die Eigenschaften der Leder durch die Nachgerbung mit Harzgerbstoffen entscheidend beeinflusst werden, dass aber die verschiedenen handelsüblichen Harzgerbstoffe sich hierbei graduell erheblich unterscheiden. Griff und Fülle des Leders werden hierbei stark unterschiedlich, zumeist aber beträchtlich verbessert, und wenn man die Teile der Einlagerung so steuert, dass die Harze vorwiegend unter dem Narben und in den loser strukturierten Abfällen abgelagert werden, so kann man eine gute Füllwirkung erreichen, ohne dass der Chromledercharakter, insbesondere der gummiartige Sprung, nennenswert vermindert wird. Die Leder haben zumeist eine gute Narbenfestigkeit und feinen Narbenwurf, der Narben ist meist glatter und feiner als bei entsprechender Nachgerbung mit pflanzlichen Gerbstoffen, und die Mastfalten treten kaum fühlbar hervor. Dadurch, dass die Einlagerung unmittelbar unter dem Narben erfolgt und nur an den Stellen, wo das Fasergefüge von Haus aus locker ist, wird eine Verdichtung der Struktur ohne Isolierung der Einzelfasern erreicht, und dadurch wird gleichzeitig auch ein feiner bis höchstens mitteltiefer, geschlossener und über die ganze Fläche weitgehend gleichmäßiger Schliiff erhalten.

Tabelle 1

Tabelle 1
Lederbeschaffenheit bei reinen Harznachgerbungen

Versuch Nr.	G	F	NZ	NF	NW	FL	M	S
31	3	2	2	1	2/3	2/3	1	1/2
32	2	2	2	1/2	1/2	2/3	2	2
33	1/2	1/2	1/2	1	1	2	1	2
35	1	1	1/2	1	1	2	1	2
39	2/3	1/2	1/2	1/2	3	2	2	1
40	1/2	2/3	1	2/3	1/2	1/2	2	2
44	1	1/2	2	2	2/3	2	1	2
34	1/2	1/2	1/2	1	2	1/2	1	2
36	1	1	1/2	1/2	1/2	2	2	3
37	1/2	1/2	1	1	1	2	1	1
38	2	1	2	2	1	1/2	1	2
41	2/3	2	2	1	1	1	2	2
42	2	1	2/3	1	1	2	2	1
43	1/2	2	2	2/3	3	2/3	1	2
83	2	1	2/3	1	2/3	2/3	2	2/3
84	2	1	1/2	2	3	2	2	2/3
86	2	1	3	2	2/3	1	2	1/2
85	1/2	1	1/2	2	1/2	2	1/2	1

Tabelle 2

Tabelle 2

Analytische Daten bei reinen Harznachgerbungen

Versuch Nr.	% Cr ₂ O ₃	% Fett	pH	Z	WR	D	bl. D	Sch
31	3.0	5.4	3.9	217	43	11.8	6.5	320
32	2.9	5.2	3.9	215	41	12.7	4.9	315
33	3.0	5.1	3.7	205	44	10.9	4.3	295
35	2.9	5.4	4.0	211	43	11.5	4.3	325
39	3.2	5.2	3.9	224	43	12.2	5.7	295
40	3.1	5.1	3.9	220	42	9.8	5.2	300
44	3.1	5.2	3.8	210	40	13.2	7.1	295
34	3.0	5.4	3.7	220	46	11.8	6.2	300
36	3.1	5.2	3.8	208	44	10.5	6.4	315
37	3.1	5.1	3.9	211	44	11.0	5.5	280
38	3.2	5.3	3.9	203	41	12.2	6.0	300
41	3.2	5.2	3.8	220	40	10.2	6.8	295
42	3.1	5.3	3.8	205	43	11.2	4.7	260
43	3.2	5.3	3.8	209	40	9.9	6.2	280
83	3.1	5.3	3.7	195	39	7.8	3.0	315
84	3.2	5.3	3.7	201	42	7.5	2.8	300
86	2.9	4.9	3.7	179	37	8.4	4.2	280
85	3.1	5.0	3.8	189	36	9.2	3.0	300

Hinsichtlich der Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften sind keine besonderen Unterschiede festzustellen. Die Werte sind als normal anzusprechen, die Unterschiede hinsichtlich der äußeren Beschaffenheit der Leder sind also nicht etwa durch eine unterschiedliche Intensität der Chromgerbung oder durch verschiedenartige Fettaufnahme bewirkt. Die Scheuerfestigkeit liegt mit Werten zwischen 280 und 325 in der Größenordnung, wie sie bei unseren früheren Versuchen bei einer Nachgerbung mit 10-18 % Rg. Mimosaextrakt erhalten wurde, ohne dass andererseits die bei solch hohen Mengen an pflanzlichen Gerbstoffen zwangsläufig auftretende Griffverfestigung hier festzustellen wäre. Sie liegt ferner etwa in der Größenordnung wie bei den früheren Versuchen mit 5 % Lutan B (Versuch 29), mit 3 % Blancorol ZB (Versuch 21) oder 3 % Blancorol ZB + 2 % Coriagen CR II (Versuch 24), doch ist bei den Harzvorgerbungen die Fülle des Leders wesentlich höher als bei den angeführten 3 Nachgerbungen mit mineralischen Gerbstoffen. Eine richtige Nachgerbung mit reinen Harzgerbstoffen kann demgemäß als besonders günstig angesprochen werden, weil sie gute Fülle und guten Schliff des Leders bewirkt, ohne andererseits den Chromledercharakter zu sehr zu verändern und zu einer unerwünschten Vergrößerung des Narbens zu führen. Es liegt nahe, die Füllwirkung der Harzgerbstoffe noch dadurch

zu steigern, dass man anionische und kationische Harze miteinander kombiniert, also zunächst eine Nachgerbung mit einem anionischen Harz vornimmt und dann ein kationisches Harz nachsetzt. Dadurch erfolgt eine gegenseitige Fällung, die zwangsläufig zu gesteigerter Fülle führen muss.

Bei entsprechenden Versuchen haben wir wieder nach üblicher Neutralisation (ohne Vorfettung) und dem nachfolgenden diskontinuierlichen Spülen die Nachbehandlung in kurzer Flotte mit 50 % Wasser von 60 °C vorgenommen. Auch hier wurden zunächst 0,5% eines anionischen Lickeröls (Optimalin S, 1:4 gelöst) vorgegeben, nach 10 Minuten der anionische Harzgerbstoff zugesetzt und gewalkt, bis das

Harz restlos ausgezehrt war, was innerhalb der angegebenen Zeit erreicht wurde. Dann wurde das kationische Harz ins gleiche Bad gegeben und wieder bis zur vollständigen Harzaufnahme gewalkt. Insgesamt wurden 4 Versuche vorgenommen:

Versuch 83: 4% Relugan C (40 Minuten) + 3% Drasil II (120 Minuten).

Versuch 84: 5 % Drasil 507 (40 Minuten) + 3 % Drasil II (120 Minuten).

Versuch 86: 5 % Drasil 507 (40 Minuten) + 4 % Artinol WL. Nach einer Stunde wurden wieder 0,8% Ameisensäure 85 %ig (1:10) mit pH-Steuerung auf 4,4 zugegeben. Gesamtdauer der kationischen Nachgerbung 180 Minuten.

Versuch 85: 4 % Retingan R 7 (40 Minuten) + 2 % Retingan R 4 B (30 Minuten).

Die nachfolgende Färbung wurde stets im gleichen Bad vorgenommen, wenn das kationische Harz restlos aufgenommen war und damit keinerlei Fällung zu befürchten war. Andernfalls muss mit Flottenwechsel gearbeitet und im frischen Bad gefärbt und gefettet werden.

Ober die äußere Beschaffenheit und die analytischen Daten der bei diesen Versuchen erhaltenen Leder geben ebenfalls die Tabellen 1 und 2 Auskunft. Die erhaltenen Leder zeichnen sich erwartungsgemäß durch eine besonders hohe Fülle aus. Wenn natürlich auch das kationische Harz hier mehr in den Außenschichten abgelagert wurde, so wurde doch der Griff der Leder nicht ungünstig beeinflusst, so dass die Beurteilung zwischen weich und etwas fest lag. Die Narbenfestigkeit war in allen Fällen einwandfrei, der Narbenwurf allerdings mit Ausnahme des Versuchs 85 verständlicherweise nicht mehr so fein wie bei den vorhergehenden Versuchen. Bei den analytischen Daten fällt auf, dass diese Leder durch die starken Einlagerungen verständlicherweise eine etwas verringerte Zugfestigkeit und Weiterreißfestigkeit besitzen und gleichzeitig die Dehnbarkeit bei geringer Belastung und insbesondere die bleibende Dehnung vermindert war, die Zügigkeit des Leders also insgesamt eine entsprechende Herabsetzung erfahren hatte. Auf die Scheuerfestigkeit haben die besonders intensiven Harzeinlagerungen keinen Einfluss erkennen lassen.

2. Nachgerbung mit Harzgerbstoffen und pflanzlichen bzw. synthetischen Gerbstoffen

Die Ausführungen des vorhergehenden Abschnittes haben bereits die Vorteile einer Nachgerbung mit Harzgerbstoffen gegenüber einer Nachgerbung mit pflanzlichen Gerbstoffen aufgezeigt. Die ersteren geben vielleicht keine so starke Fülle, dafür aber eine bessere Erhaltung des Chromledercharakters. Es war zu prüfen, welche Ergebnisse erhalten werden, wenn diese beiden Gerbstoffgruppen miteinander kombiniert werden, wobei als Reihenfolge nur eine Vorgerbung mit Harzgerbstoffen und eine Nachgerbung mit pflanzlichen Gerbstoffen infrage kam, weil damit das weniger adstringente Produkt vorausgeschickt wird, wodurch die adstringente Wirkung des nachfolgenden pflanzlichen Gerbstoffes im Interesse der Erhaltung eines chromlederartigen Narbenbildes vermindert wird.

Die Vorbehandlung der Chromleder (Neutralisation, diskontinuierliches Spülen) und die eigentliche Harzgerbung erfolgte nach den bereits im vorigen Abschnitt gemachten Angaben, wobei auch hier der eigentlichen Harzgerbung eine schwache Vorfettung mit 0,5 % eines anionischen bzw. kationischen Lickeröls vorausgeschickt wurde, um das Eindringen zu erleichtern und den Narben geschmeidiger zu halten. Nach guter Auszehrung des Harzgerbstoffes (Zeiten siehe unten) wurden 3% Rg.

Mimosaextrakt im gleichen Bad nachgesetzt, soweit nichts anderes angegeben. Nach 30 Minuten war eine gute Auszehung erreicht, so dass die Gerbung und Fettung anschließend im gleichen Bad durchgeführt werden konnte. Folgende Harzgerbstoffe wurden für diese Versuche eingesetzt:

Anionische Harzgerbstoffe

Versuch 88: 4% Relugan C (40 Minuten). Versuch 90: 5 % Drasil 507 (40 Minuten).

Versuch 92: 4 % Retingan R 7 (40 Minuten). Versuch 21/30: 2% Retingan R 7 (30 Minuten).

Kationische Harzgerbstoffe

Versuch 89: 3 % Drasil II (120 Minuten). Versuch 91: 2% Retingan R 4 B (40 Minuten).

Versuch 102: 2 % Retingan R 4 B (40 Minuten). Dann wurden bei diesem Versuch zunächst 2 % Optimalin S (anionischer Licker) nachgesetzt und erst nach 10 Minuten 3% Rg. Mimosaextrakt zugegeben (30 Minuten).

Versuch 94: 3 % Artanol WL (60 Minuten). Dann wurden im gleichen Bad zunächst 1 % Optimalin S (10 Minuten) und dann 3% Rg. Mimosaextrakt (120 Minuten) zugegeben.

Versuch 93: 4 % Novalt L (90 Minuten). Dabei wird wie beim Versuch 42 das Bad mit Ameisensäure auf pH 4,4 eingestellt. Im frischen Bad wurden zunächst 0,5 % Optimal S (10 Minuten) und dann 3 % Rg. Mimosaextrakt zugegeben (30 Minuten).

Wie die Angaben in Tabelle 3 zeigen, wurde bei allen Versuchen eine sehr gute Fülle erhalten, und im Zusammenhang damit wiesen die Leder geschlossenen Narben, gute Narbenfestigkeit und sämtlich auch eine günstige Flämenbeschaffenheit auf.

Tabelle 3

Tabelle 3

Lederbeschaffenheit bei Harzgerbstoffen + pflanzlichen Gerbstoffen

Versuch Nr.	G	F	NZ	NF	NW	FL	M	S
88	1/2	1	1/2	1	1/2	2	2	2
90	1/2	1	1/2	1	1/2	1	2	2
92	2/3	1	2	1	1/2	1	1/2	2
21/30	2	1	2	1	1/2	1	2	2
89	2	1	2/3	1	1/2	1	2	2
91	2	1	3	1	1/2	1	2	2
102	2/3	1	3	1	2/3	2/3	2	1/2
94	2/3	1	3	1	1/2	1	2	2
93	2/3	1/2	2/3	2	2/3	2	2	2

Dabei war natürlich eine verhältnismäßig hohe Menge an Harzgerbstoffen eingesetzt worden, bei den meisten Versuchen die gleiche Menge wie bei der Nachgerbung mit Harzgerbstoffen für sich, aber wir wollten hier bewusst prüfen, ob bei einer so intensiven Harznachgerbung die nachfolgenden Behandlungen mit pflanzlichen Gerbstoffen eine Versprödung des Narbens bewirken würde. Das war nicht der Fall, ein Zeichen, dafür, dass durch die Vorbehandlung mit Harzgerbstoffen die Adstringens

der Nachgerbung mit pflanzlichen Gerbstoffen wesentlich gemildert und damit eine bessere Gerbstoffverteilung erreicht wird. Selbstverständlich kann man aber durch entsprechende Verminderung der eingesetzten Harzgerbstoffmenge oder der eingesetzten Menge an pflanzlichen Gerbstoffen die Intensität der Nachgerbung dem jeweiligen Rohhautmaterial entsprechend anpassen. Der kombinierte Einsatz von Harzgerbstoffen und pflanzlichen Gerbstoffen zur Nachgerbung zeichnet sich aber gegenüber der rein pflanzlichen Nachgerbung dadurch aus, dass trotz guter Fülle doch die chromlederartige Narbenbeschaffenheit noch genügend erhalten bleibt, und außerdem auch hier ein in der ganzen Fläche weitgehend gleichmäßiger, feiner Schliff erreicht wird.

Im übrigen ergaben sich natürlich Unterschiede, ob mit anionischem oder kationischem Harz gearbeitet wurde. Bei Einsatz anionischer Harze war von Haus aus mit einem besseren Eindringen und einer günstigeren Verteilung des pflanzlichen Gerbstoffes im Fasergefüge zu rechnen, und entsprechend zeichnen sich diese Leder durch einen milden Griff, geringen Narbenzug und besonders feinen Narbenwurf aus. Bei Einsatz kationischer Harzgerbstoffe war die Gefahr, dass der nachfolgende pflanzliche Gerbstoff zu sehr in den Außenzonen abgelagert wurde, wesentlich größer, und die Zahlen in Tabelle 3 zeigen, dass bei dieser Kombination stets ein etwas stärkerer Narbenzug auftrat, obwohl wir durch eine Zwischenfettung mit anionischen Fetten den kationischen Charakter nach der Harzgerbung etwas zu mildern suchten. Auch der Griff war bei diesen Ledern im allgemeinen etwas fester und der Narbenwurf durchweg etwas gröber als bei den Versuchen, bei denen mit anionischen Harzen gearbeitet wurde.

Tabelle 4

Tabelle 4

Analytische Daten bei Harzgerbstoffen + pflanzlichen Gerbstoffen

Versuch Nr.	% Cr ₂ O ₃	% Fett	pH	Z	WR	D	bl. D	Sch
88	3.2	4.9	3.7	193	39	9.0	5.0	300
90	3.1	5.1	3.7	187	37	9.3	5.3	285
92	3.2	4.7	3.8	207	38	9.9	5.6	290
21/30	3.0	5.4	3.6	210	42	10.8	6.2	340
89	3.1	5.0	3.6	193	40	9.2	4.0	320
91	3.0	4.7	3.7	197	39	9.5	4.3	305
102	3.3	4.4	3.5	211	41	10.4	4.8	294
94	3.1	4.9	3.6	194	39	9.0	4.7	280
93	3.0	5.3	3.6	189	38	9.3	4.7	310

Vergleicht man die analytischen Daten in Tabelle 4 mit denen der Tabelle 2, so fällt einmal eine etwas geringere Zugfestigkeit und Weiterreißfestigkeit auf, die ohne Zweifel mit der stärkeren Füllung in Zusammenhang steht, doch ist diese Verminderung vom Qualitätsstandpunkt aus nicht zu beanstanden. Auch die Dehnung bei geringer Belastung, und insbesondere die bleibende Dehnung lag entsprechend niedriger, durch die stärkere Einlagerung wurde also die Zügigkeit entsprechend vermindert. Hinsichtlich der Scheuerfestigkeit haben sich dagegen keine Unterschiede ergeben. Es braucht nicht besonders betont zu werden, dass natürlich anstelle von pflanzlichen Gerbstoffen in diesen Kombinationen auch synthetische Gerbstoffe eingesetzt werden können. Wir haben nach dieser Richtung keine weiteren Versuche durchgeführt, aber bereits in unserer ersten Veröffentlichung zum Ausdruck gebracht, dass die synthetischen Gerbstoffe gegenüber

Mimosaextrakt den Vorteil haben, dass sie nicht so adstringent sind, daher nicht ganz so füllend wirken, den pflanzlichen Gerbstoffen aber dadurch überlegen sind, dass sie den Narben weniger überladen und daher eine bessere Narbenelastizität, milderer Griff und feineren Narbenwurf zu erhalten gestatten.

Entsprechend können die synthetischen Gerbstoffe auch in Kombination mit einer Harzgerbung eingesetzt werden, wobei zu erwarten ist, dass hier die Gefahr der Überlagerung des Narbens mit Gerbstoffen noch weniger gegeben ist als bei den vorher beschriebenen Versuchen. Bei dem Umfang des im Handel befindlichen Sortiments an geeigneten synthetischen Gerbstoffen hätte es zu weit geführt, hier alle infrage kommenden Produkte zu untersuchen, doch soll summarisch auf diese Möglichkeit hingewiesen werden, da ohne Zweifel durch den Einsatz der synthetischen Gerbstoffe der Griff noch milder wird, die Gefahr des Auftretens eines Narbenzugs namentlich bei Kombination mit kationischen Harzgerbstoffen verringert ist und außerdem die Erreichung eines feinen Narbenwurfes noch besser als bei Einsatz von Mimosaextrakt möglich ist.

3. Nachgerbung mit Mineralgerbstoffen und Harzgerbstoffen

Es erschien zweckmäßig, in weiteren Versuchen auch die Nachgerbung mit Harzgerbstoffen mit einer solchen mit Mineralgerbstoffen zu kombinieren. Wir hatten bereits in unserer 1. Veröffentlichung zum Ausdruck gebracht, dass die Variationsmöglichkeiten bei der Nachgerbung wesentlich vielfältiger sind, wenn die Hauptgerbung nicht zu satt durchgeführt wird, und dass insbesondere auch die Gefahr eines zu groben Narbens bei füllenden Nachgerbungen vermindert wird, wenn das Leder keinen zu hohen Chromoxidgehalt von der Hauptgerbung her mitbringt. Wir haben daher die Hauptgerbung bei allen Versuchen mit 2 % Cr_2O_3 (7,7 % Chromosal B) durchgeführt und damit bei allen Nachgerbversuchen beste Erfahrungen gemacht. Andererseits wird aber der Chromledercharakter leichter durch füllende Nachgerbungen unterdrückt, wenn er von Haus aus nicht so stark ausgeprägt ist. Daher war naheliegend, im Rahmen dieser Arbeit auch Nachgerbungen zu untersuchen, bei denen zunächst eine Behandlung mit Mineralgerbstoffen und erst anschließend eine Harznachgerbung gegeben wurde. Das dürfte sich insbesondere bei flacher und substanzarmer Rohware empfehlen, bei der reine Nachgerbungen mit Mineralgerbstoffen zwar hinsichtlich Weichheit und Glätte des Narbens, Verbesserung der Narbenfestigkeit und des Narbenwurfs und Beeinflussung des Schliffes Vorteile erbrachten, die Leder aber meist etwas leer waren, und in Zusammenhang damit auch die Flämenbeschaffenheit zumeist unbefriedigend war. Kombinationen der Nachgerbung von Mineralgerbstoffen mit Harzgerbstoffen mussten danach günstige Ledereigenschaften liefern, und wir haben entsprechende Versuche durchgeführt. Dabei haben wir Chrom-, Aluminium- und Zirkonverbindungen eingesetzt, polymere Phosphate nur insoweit, als sie in Kombination mit Chromsalzen maskierend wirken und damit den Einfluss des kationischen Charakters der Chromnachgerbung auf die nachfolgende Harznachgerbung dämpfen. Insgesamt wurden die folgenden Versuche durchgeführt:

1.) Gruppe: Chrom-Harz-Nachgerbung.

Die Nachgerbung mit Chromgerbstoffen wurde in unserer früheren Veröffentlichung schon eingehend behandelt, sie erfolgte bei unseren Versuchen in Anlehnung an den dort beschriebenen Versuch 1-20, 31-74 nach dem Prinzip des Ungelöstverfahrens.

Die Leder wurden nach diskontinuierlichem Spülen zunächst mit einem kleinteiligen Metaphosphat-

Produkt (z. B. 1,5 % Coriagen CR II) sei kurzer Flotte (20%, 30 °C) 30 Minuten gewalkt und dann 1,5% Chromoxid in Form eines 33 % basischen Produktes ungelöst in die gleiche Flotte gegeben. Die Flottentemperatur war am Anfang auf 50 °C eingestellt und wurde dann zur Beschleunigung des Zerfalls der anionischen Komplexe auf 50 °C aufgeheizt. Gleichzeitig wurde das Chrombad mit Soda mittels pH-Dosierung auf pH 4,0 abgestumpft. Nach 1 Stunde wurde der anionische Harzgerbstoff zugegeben, und nach weiteren 30 Minuten wurden zum Neutralisieren 0,5 % Neuringan nachgesetzt und mittels pH-Dosierung mit Natriumbikarbonat auf pH 5,0 dosiert (1 Stunde). Anschließend wurde diskontinuierlich 15 Minuten mit 200 % Wasser von 50 °C gespült und dann in frischem Bad in üblicher Weise gefärbt und gefettet.

Versuch 46:3 % Relugan C.

Versuch 47: 3 % Drasil 507.

Versuch 45: 3 % Retingan R 7 Pulver.

Versuch 48:3 % Novaltán 1166 L.

In allen Fällen war nach 30 Minuten der Harzgerbstoff restlos aufgenommen.

Vergleicht man die Bewertung der äußeren Beschaffenheit der Leder (Tabelle 5) mit der des früheren Versuches 1-20, 31-74 mit reiner Chromgerbung, so ergibt sich als Kennzeichen dieser Kombinationen gesteigerte Fülle, bessere Narbenfestigkeit, günstigere Beschaffenheit der Flamen und kürzerer, gleichmäßigerer Schliff. Der Griff war vielleicht etwas mehr verfestigt und der Narbenwurf nicht ganz so fein, obwohl die Bewertung mit 2 noch als günstig angesprochen werden kann.

Tabelle 5

Tabelle 5

Lederbeschaffenheit bei Mineralgerbstoffen + Harzgerbstoffen

Versuch Nr.	G	F	NZ	NF	NW	FL	M	S
46	1/2	1	1	1/2	2/3	1	2	1
47	2	1	1	1	2	1	2	2
45	1	1	1/2	1	2	1	2	1/2
48	1/2	1/2	1	1	2	2/3	1	2/3
50	1/2	1	1/2	2	2	1	1	1/2
59	1/2	1/2	1	1/2	1/2	1	2	1/2
60	1/2	1	2	2	1/2	1/2	2	2
62	1	1	1/2	2/3	2/3	2/3	1/2	1/2
61	2	1	2	2	2	2	1/2	1/2
25	2/3	1	1/2	2	2/3	1/2	2	2
63	2/3	1	2	1	1	1	1/2	2
54	1/2	1	1/2	1	1/2	1	1	2
55	1	1	1/2	2	2	1	1	1
53	1	1	1	2	2/3	2	1	2/3
23	1/2	1	1/2	2	2/3	2/3	1	2
56	1	2	2	2/3	2	3	1	1/2

Ein Narbenzug war in allen Fällen nicht festzustellen. Unter den physikalischen Eigenschaften (Tabelle 6) waren Zugfestigkeit und Weiterreißfestigkeit etwas geringer, die Dehnbarkeit bei geringer Belastung und die bleibende Dehnung praktisch kaum verändert und die Scheuerfestigkeit eindeutig verbessert.

Tabelle 6

Tabelle 6

Analytische Daten bei Mineralgerbstoffen + Harzgerbstoffen

Versuch Nr.	% Cr ₂ O ₃	% Fett	pH	Z	WR	D	bl. D	Sch
46	5.1	5.0	3.7	213	37	10.1	7.5	335
47	5.2	4.9	3.7	209	36	9.6	8.0	340
45	5.2	5.2	3.7	195	38	10.5	7.5	350
48	5.1	5.1	3.7	212	39	11.3	7.9	340
50	3.8	5.6	4.0	232	37	8.9	5.0	304
59	3.1	5.5	3.7	214	43	9.8	7.8	325
60	3.1	5.2	3.6	219	43	9.3	8.0	315
62	2.9	5.1	3.6	210	47	10.3	7.9	320
61	3.0	5.1	3.6	228	41	9.8	8.0	295
25	3.1	5.2	3.5	187	36	6.5	4.7	283
63	3.1	5.5	3.6	199	45	10.9	8.8	325
54	4.4	5.1	3.8	193	41	10.5	6.5	335
55	4.5	4.9	3.8	212	43	8.9	5.0	320
53	4.4	4.8	3.9	192	43	9.1	7.0	320
23	3.4	5.1	3.8	203	53	8.6	6.5	314
56	4.4	5.4	3.8	228	42	10.2	5.3	300

Die Kombinationen können also insgesamt als günstig angesprochen werden, weil sie die günstige Beeinflussung der Narbenbeschaffenheit durch die Chromgerbung mit einer gesteigerten Fülle durch die Harzgerbung zu kombinieren gestatten und außerdem im Vergleich zur reinen Chromgerbung einen wesentlich feineren Schliff ergeben.

2.)Gruppe: Chrom-Aluminium-Harz-Nachgerbung

Versuch 50: Wir sind hier von dem früher beschriebenen Versuch 49 ausgegangen, bei dem eine Nachbehandlung mit Blancorol AC, einem Chrom-Aluminium-Mischkomplex, vorgenommen wurde. Nach diskontinuierlichem Spülen wurde 30 Minuten mit 1,5% Coriagen CR II bei 20% Flotte von 30 °C vorbehandelt und dann im gleichen Bad mit

4% Blancorol AC in Pulverform 60 Minuten nachgegerbt Heizung auf 50 °C. Dann wurden 3 % Retingan R 7 (anionisch) zugegeben, das nach 30 Minuten restlos aufgenommen war. Dann wurden 0,5 % Neutrigan zugesetzt und in üblicher Weise mittels pH-Dosierung mit

Natriumbikarbonat auf 5,0 neutralisiert. Nach 1 Stunde konnte im gleichen Bad gefärbt und gefettet werden.

Die Ergebnisse dieses Versuchs sind ebenfalls aus den Tabellen 5 und 6 ersichtlich. Auch hier hat die

Nachgerbung mit Harzgerbstoffen gegenüber der damals untersuchten reinen Nachgerbung mit Blancorol AC eine Steigerung der Fülle, eine Verbesserung des Griffs und der Flämenbeschaffenheit und eine günstige Beeinflussung der Schleifbarkeit erbracht. Ein Narbenzug war kaum festzustellen, im Narbenwurf waren praktisch keine Unterschiede vorhanden. Auch hierbei hat sich also ohne Zweifel die Kombination mit den Harzgerbstoffen als günstig erwiesen.

3.)Gruppe: Zirkon-Harz-Nachgerbung

Zunächst erfolgte die Zirkon-Nachgerbung entsprechend dem in der Vorveröffentlichung angegebenen Versuch 21. Ohne Spülen und Vorneutralisation wurde das Nachgerbebad zunächst mit 60 % Wasser von 30 °C und 1 % Eucoriol KSP (1:4 gelöst) angesetzt und nach 10 Minuten 3 % Blancorol ZB ungelöst zugegeben. 60 Minuten wurde diskontinuierlich gespült, neutralisiert und dann ins Neutralisationsbad nach 40 Minuten der anionische Harzgerbstoff zugegeben. Gleichzeitig wurde das Bad durch pH-Dosierung auf pH 4,4 und die Heizung auf 50°C eingestellt. Nach 40 Minuten war in allen Fällen der Harzgerbstoff restlos aufgenommen. Anschließend wurde wieder diskontinuierlich mit 200% Wasser von 50 °C gespült und im frischen Bad gefärbt und gefettet. Insgesamt wurden die folgenden Harzgerbstoffe eingesetzt:

Versuch 59: 4 % Relugan C.

Versuch 60: 3 % Drasil 507.

Versuch 62: 4 % Retingan R 6.

Versuch 61: 4 % Retingan R 7.

Versuch 25: Wie Versuch 61, aber die Menge Retingan R 7 wurde auf

2% gesenkt und nach 15 Minuten wurden noch 2 % Rg. Mimosaextrakt zugegeben.

Versuch 63: 5 % Novaltan 1166 L.

Vergleicht man die Ergebnisse dieser Leder mit denen des Versuchs 21 in unserer Vorveröffentlichung, so sind die Verbesserungen, die durch die Mitverwendung der anionischen Harze erhalten wurden, insofern nicht so eindeutig wie bei der Kombination mit Chromgerbstoffen, als durch die Verwendung von Zirkonsalzen zur Nachgerbung schon eine wesentliche Verfestigung der Faserstruktur erreicht wurde, und die so nachgegerbten Leder bereits einen glatten, geschlossenen und feinen Narben aufwiesen, gut und gleichmäßig schleifbar waren und günstige Narbenfestigkeit und Narbenwurf zeigten. Entsprechend konnten diese beiden letzten Eigenschaften nicht weiter verbessert werden. Dagegen zeigt sich auch hier eine stark ausgeprägte Erhöhung der Fülle, und außerdem war der Griff der Leder milder als bei reiner Zirkonsalznachgerbung. Auch die Tatsache, dass der Schliff der Leder nicht ganz so kurz war, kann für viele Verwendungszwecke als Vorteil bewertet werden, so dass auch in diesen Kombinationen hinsichtlich der angeführten Punkte eine Verbesserung durch die Kombination mit Harzgerbstoffen gegenüber der reinen Zirkonsalznachgerbung erreicht wurde. Hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften war gegenüber dem damaligen Versuch 21 eine geringfügige Verminderung der Zugfestigkeit und Weiterreißfestigkeit, andererseits aber eine eindeutige Steigerung der bleibenden Dehnung festzustellen, die mit dem etwas milderen Griff in Zusammenhang stehen dürfte und ebenfalls als Vorteil zu werten ist.

4.)Gruppe: Zirkon-Phosphat-Chrom-Harz-Nachgerbung

Zur Steigerung der Fülle rein mineralgegerbter Leder hatten wir bei unseren früheren Versuchen einen Versuch 52 durchgeführt, bei dem die obige Kombination angewandt wurde.

Dabei wurde zunächst eine Zirkongerbung mit 3 % Blancorol ZB wie bei Gruppe 3 gegeben, anschließend 2% Coriagen CR II (1:5 gelöst) ins Blancorol-Bad gegeben und noch weitere 30 Minuten gewalkt. Dann wurden 0,75 % Cr₂O₃ in Form eines 33 % basischen üblichen Chromgerbesalzes ungelöst zugegeben und gleichzeitig die Heizung auf 40 °C eingestellt. Nach weiteren 30 Minuten wurde in üblicher Weise mit 1 % Natriumformiat und Natriumbikarbonat unter Dosierung auf pH 5,0 neutralisiert. Nach 60 Minuten wurde der anionische Harzgerbstoff zugegeben, die Dosierung gleichzeitig auf pH 4,4 gestellt und weitere 40 Minuten laufen gelassen. In dieser Zeit war eine restlose Auszehrung des Harzgerbstoffes erreicht. Dann wurde wieder diskontinuierlich gespült und im frischen Bad gefärbt und gefettet. Insgesamt wurden folgende Harze eingesetzt:

Versuch 54: 3 % Relugan C.

Versuch 55: 3 % Drasil 507.

Versuch 53: 3 % Retingan R 7.

Versuch 23: wie Versuch 53, aber unter Einsatz von nur 1 % Coriagen CR II und 0,15 % Cr₂O₃

Versuch 56: 3 % Novaltan 1166 L.

Auch bei dieser Versuchsreihe wurden im Gegensatz zu dem seinerzeitigen Versuch 52 eine wesentliche Verbesserung der Fülle, gleichzeitig aber auch ein milderer Griff erhalten. Im übrigen waren aber die Eigenschaften nicht grundsätzlich günstiger als diejenigen der Gruppe 3, so dass hier weder in der Lederbeschaffenheit noch hinsichtlich der analytischen Daten ein Vorteil zu erblicken ist.

4. Nachgerbung mit Glutaraldehyd

Die Glutaraldehydgerbung wurde ursprünglich in den USA entwickelt, und auch darüber liegen zahlreiche Veröffentlichungen vor. Nach dem Ergebnis dieser Untersuchungen soll eine Nachgerbung mit Glutaraldehyd insbesondere die Weichheit, Schweißbeständigkeit und Waschbarkeit von Chromleder steigern. Die Bindungsgeschwindigkeit und Bindungsintensität hängt in erster Linie vom pH-Wert des Gerbbades ab. Sie ist bei pH 2,5 nur gering, nimmt mit zunehmendem pH-Wert zu und verläuft im alkalischen Gebiet unerwünscht intensiv und schnell. Nach allen Erfahrungen scheint es zweckmäßig zu sein, die Gerbung bei pH-Werten zwischen 3,5 und 4 zu beginnen und nach einer gewissen Diffusionszeit den pH-Wert etwas zu erhöhen, um damit die Bindung zu verstärken, wobei mit steigendem pH-Wert gleichzeitig die Leder fester und dunkler werden, so dass im Hinblick auf eine genügende Weichheit des Leders keine zu hohen pH-Werte angewandt werden sollten. Zur Beschleunigung der Gerbung ist es außerdem zweckmäßig, mit kurzer Flotte zu arbeiten und die Temperatur zu steigern, wobei die Leder bei Temperaturen von 50-60 °C insgesamt auch weicher und griffiger werden als beim Arbeiten bei Zimmertemperatur oder nur mäßig gesteigerter Temperatur.

Seit 2 deutsche Firmen (Schill & Seilacher und die BASF) Glutaraldehyd liefern, hat die Nachgerbung mit Glutaraldehyd auch in Deutschland steigendes Interesse gefunden. Um im Rahmen unserer Versuchsserie auch den Einfluss dieser Nachgerbung auf die Ledereigenschaften zu erfassen, haben wir die folgenden Versuche durchgeführt. Die Mengenangaben beziehen sich stets auf das 25 %ige Handelsprodukt. Soweit höher prozentige Produkte (z. B. aus den USA) eingesetzt werden, müssen die

Mengen entsprechend reduziert werden.

Versuch 26: 5 % Glutaraldehyd bei pH 3,5. 10 Minuten diskontinuierlich bei 50 °C spülen, dann im frischen Bad mit 30 % Wasser von 60 °C 5 % Glutaraldehyd einsetzen und mit Ameisensäure und pH-Steuerung auf pH 3,5 einstellen. Nach 2 Stunden wurde die Flotte mit Soda über pH-Steuerung auf pH 4,5 eingestellt und noch 90 Minuten laufengelassen. Dann wurde mit 200 % Wasser von 55 °C 20 Minuten diskontinuierlich gespült und im frischen Bad gefärbt und gefettet.

Versuch 27: 5 % Glutaraldehyd bei pH 4,5. Wie Versuch 26, aber der pH-Wert des Bades wurde sofort auf 4,5 eingestellt.

Versuch 98: 5 % Glutaraldehyd unter pH 4,0. Durchführung ähnlich Versuch 26. Es wurde mittels pH-Steuerung dafür gesorgt, dass der pH-Wert des Bades am Anfang unter 4,0 lag, andernfalls wurde Ameisensäure zugegeben. Nach einer Stunde wurde 1 % Natriumformiat zugesetzt und eine weitere Stunde gewalkt. Dann wurde mit 300 % Wasser von 60 °C diskontinuierlich gespült und im frischen Bad gefärbt und gefettet.

Versuch 97: 10% Glutaraldehyd unter pH 4,0. Wie Versuch 98, aber Einsatz von 10 % handelsüblichen Glutaraldehyds.

Versuch 75: 10% Glutaraldehyd, stärker abgestumpft. Wie Versuch 97, aber nach der Zugabe von Natriumformiat wurde das Bad mit Bikarbonat mittels pH-Steuerung auf pH 5,0 eingestellt (60 Minuten). Dann wieder diskontinuierlich spülen und im frischen Bad färben und fetten.

Versuch 76: Glutaraldehyd + Mimosaextrakt. Wie Versuch 75, nach Dosierung auf pH 5,0 (60 Minuten) noch 3 % Rg. Mimosaextrakt zugeben und weitere 30 Minuten walken. Diskontinuierlich spülen, färben und fetten.

Versuch 77: Zirkon-Glutaraldehyd. Zirkongerbung wie bei Versuch 21. Nach 60 Minuten 10% Glutaraldehyd zugeben und noch 60 Minuten walken. Dann 1,5% Natriumformiat zugeben und nach einer weiteren Stunde mit Bikarbonat mittels pH-Steuerung auf pH 5,0 neutralisieren (60 Minuten). Abschließend diskontinuierlich spülen, färben und fetten.

Die Ergebnisse der Beurteilung der Lederbeschaffenheit und der analytischen Untersuchungen sind in Tabellen 7 und 8 enthalten.

Tabelle 7

Tabelle 7**Lederbeschaffenheit bei Nachgerbung mit Glutaraldehyd und mit Immergan A**

Versuch Nr.	G	F	NZ	NF	NW	FL	M	S
26	1	3	1	3	1	3	2	1/2
27	3	3	1	2/3	2	2/3	2	2/3
98	1/2	2/3	1/2	1/2	1	2/3	2	1
97	1	2	2	2	2	1/2	2	1
75	2	1/2	1/2	2	1/2	1/2	2	1/2
76	1	1	2	1/2	1	1	2	2/3
77	2	2	1/2	1/2	1	2	2	1/2
101	2	1/2	1/2	2	2/3	2/3	2	2/3
106	1/2	2	1/2	2	2/3	2	2	3
78	1	2	1/2	2	3	2	2	2
80	1/2	1	1/2	1/2	2	2	2	2/3
79	2/3	2	1/2	1	2/3	2	2	2/3
81	3	1	2	1/2	1/2	2	2	2/3
99	1/2	1	1/2	1	1/2	1/2	2	1
100	1	1	1/2	1	1	1	2	1

Die mit 5 % Glutaraldehyd durchgeführten Versuche 26, 27 und 98 waren hinsichtlich Fülle und Flämenbeschaffenheit nicht recht befriedigend. Sie zeigen aber bereits, dass die pH-Steuerung von entscheidender Bedeutung ist, und dass man den pH-Wert im Anfang unter 4 halten muss, um ein zu rasches Anfallen des Glutaraldehyds zu vermeiden. Entsprechend scheidet der Versuch 27, bei dem sofort bei pH 4,5 gearbeitet wurde, aus, da die Leder dadurch zu fest wurden. Wesentlich günstiger waren die Leder bei den Versuchen 97 und 75 mit 10% Glutaraldehyd, die beide eine gute Fülle und Flämenbeschaffenheit ergaben. Die Leder des Versuchs 97 waren sehr weich, die stärkere pH-Steigerung bei Versuch 75 machte den Griff etwas fester, erhöhte aber gleichzeitig noch die Fülle des Leders. Narbenwurf und Narbenfestigkeit waren bei beiden Versuchen befriedigend. Durch den Nachsatz von Mimosaextrakt (Versuch 76) wurde die Fülle noch weiter gesteigert, ohne dass der weiche Griff beeinträchtigt wurde. Flämenbeschaffenheit, Narbenwurf und Narbenfestigkeit waren bei diesen Ledern sehr befriedigend, so dass wir die Arbeitsweise 75 für Oberlederzwecke in dieser Reihe als am günstigsten ansehen. Durch die Kombination mit Zirkongerbstoff im Versuch 77 wurde der Griff erwartungsgemäß wieder etwas verfestigt, und die Fülle war etwas geringer, aber auch hier waren als Einfluss der anteiligen Zirkonsalzbehandlung Narbenfestigkeit und Narbenwurf und insbesondere auch die Schleifbarkeit als günstig zu beurteilen.

Tabelle 8

Tabelle 8

Analytische Daten bei Nachgerbung mit Glutaraldehyd und mit Immergan A

Versuch Nr.	% Cr ₂ O ₃	% Fett	pH	Z	WR	D	bl. D	Sch
26	2.9	4.7	3.5	210	42	9.5	6.7	317
27	2.8	5.0	3.9	211	43	7.5	5.6	299
98	3.2	4.7	3.5	179	37	9.8	6.4	325
97	2.9	4.8	3.5	183	36	11.5	8.5	315
75	3.2	5.1	3.8	181	34	9.6	6.7	294
76	3.1	4.7	3.6	182	35	9.9	7.5	325
77	3.3	4.8	3.6	185	35	8.6	5.8	334
101	3.5	2.0	3.5	208	39	13.2	7.5	435
106	5.4	2.3	3.7	211	40	12.4	8.9	415
78	5.3	2.4	3.6	221	42	12.5	9.0	445
80	5.0	2.1	3.6	197	42	12.5	9.5	465
79	3.3	2.3	3.5	199	39	9.2	6.9	375
81	3.3	2.2	3.6	204	41	8.0	6.8	370
99	3.2	2.4	3.7	212	43	8.5	7.2	320
100	3.2	2.2	3.5	208	43	8.0	7.1	325

Unter den physikalischen Eigenschaften fällt auf, dass die Leder insbesondere bei etwas stärkerem Einsatz von Glutaraldehyd niedrigere Werte für Zugfestigkeit und Weiterreißfestigkeit als bei den bisherigen Versuchen aufweisen. Das ist eine Erscheinung, die bei der Gerbung mit Glutaraldehyd allgemein auftritt und auch von allen anderen Autoren ausdrücklich erwähnt wird. Bei längerer Lagerung der Leder war dagegen keine weitere Verminderung der Festigkeitseigenschaften festzustellen. Die Dehnbarkeitswerte, insbesondere die Werte der bleibenden Dehnung entsprachen etwa den Angaben über die äußere Beschaffenheit der Leder, wobei auch hier das günstigste Verhalten bei Einsatz von 10 % Glutaraldehyd festzustellen ist. Bei Kombination mit der Zirkongerbung wurden naturgemäß durch den verfestigenden Einfluss des Zirkonsalzes Dehnung bei geringer Belastung und bleibende Dehnung etwas vermindert. Alle mit Glutaraldehyd nachgegerbte Leder zeichneten sich durch eine gesteigerte Schweißechtheit und Waschbarkeit aus.

5. Nachgerbung mit Immergan

Abschließend seien noch einige Nachgerbungen besprochen, die unter Mitverwendung von Immergan durchgeführt wurden.

Bei Immergan A handelt es sich bekanntlich um einen Ölgerbstoff auf Basis aliphatischer Sulfochloride, der ursprünglich zur Herstellung von Sämischleder anstelle von Tran entwickelt wurde, aber auch für die verschiedensten Gerbkombinationen geeignet ist und damit ebenfalls zur Nachgerbung von Chromleder eingesetzt werden kann. Dabei ist entscheidend, dass Immergan volle, weiche Leder ergibt, so dass der Einsatz als Nachgerbung in erster Linie für Ledertypen infrage kommen dürfte, bei denen eine besondere Weichheit erreicht werden soll.

Insgesamt haben wir die folgenden Versuche durchgeführt:

Versuch 101: 5% Immergan A. Ohne Spülen mit 20% Wasser von 40 °C, 5% Immergan A und 0,5%

Na₂CO₃ (1:10) im Faß 2 Stunden gewalkt. Dann mit 300% Wasser von 45 °C 10 Minuten diskontinuierlich gespült und anschließend mit 1 % Natriumformiat und 2 % Neutrigan unter gleichzeitiger Dosierung mit Bikarbonat auf pH 5,0 60 Minuten neutralisiert. Anschließend wurde gefärbt und gefettet (s. u.).

Versuch 106: Chrom-Immergan A. Die Leder werden zunächst mit 300 % Wasser, 1 % Calciumformiat und 2 % Neutrigan 60 Minuten neutralisiert. Dann wurde die Flotte gut abgelassen, 20 Minuten mit 10% Wasser, 2% Lipaminlicker O und 1 % Soromin HS gewalkt und anschließend eine Mischung von 1,5% Chromoxid in Form eines üblichen 33 % basischen Chromsalzes, 5 % Immergan und 0,5 % Natriumkarbonat (in 10% Wasser gelöst) zugegeben. Chromsalz und Immergan wurden gemischt und die Sodalösung dazu gegeben. Nach 2 Stunden wurden die Leder wie beim Versuch 101 diskontinuierlich gespült, neutralisiert, gefärbt und gefettet (s. u.).

Versuch 78: Phosphat-Chrom-Immergan A. Diskontinuierliches Spülen und Vorbehandlung mit 30 % Flotte von 30 °C und 2 % Coriagen CR II. Nach 30 Minuten wurde im frischen Bad mit 20 % Flotte von 40 °C unter Zugabe von 2 % Lipaminlicker O gewalkt und nach 20 Minuten 1,5% Chromoxyd in Form eines 33% basischen Chromsalzes, 5% Immergan A und 0,5% Soda (in 10% Wasser gelöst) zugegeben. Die vorher fertiggestellte Mischung wurde in 3 Anteilen mit je 20 Minuten Abstand zugegeben. Gesamtdauer 120 Minuten. Dann wurde wie bei Versuch 101 diskontinuierlich gespült, auf pH 5,0 neutralisiert und anschließend gefärbt und gefettet (s. u.).

Versuch 80: Phosphat-Chrom-Immergan A -Mimosa. Durchführung wie Versuch 78. Nach der Neutralisation wurden 3 % Mimosaextrakt ins Neutralisationsbad zugegeben und 30 Minuten gewalkt, dann wurde diskontinuierlich gespült, gefärbt und gefettet (s. u.).

Versuch 79: Zirkon-Immergan A. Die Leder kamen ohne Spülen ins Faß und wurden mit 20 % Wasser von 40 °C, 3 % Blancorol ZB und 5 % Immergan A behandelt. Nach 2 Stunden wurde diskontinuierlich gespült und wie bei den vorhergehenden Versuchen auf pH 5,0 neutralisiert, gefärbt und gefettet (s. u.).

Versuch 81: Zirkon-Immergan-Mimosa. Durchführung wie bei Versuch 79. Nach der Neutralisation wurden 3 % Rg. Mimosaextrakt ins Neutralisationsbad nachgesetzt und 30 Minuten gewalkt, dann diskontinuierlich gespült, gefärbt und gefettet (s. Vers. 99-100).

Versuch 99: Zirkon-Immergan-Mimosa. Durchführung wie Versuch 81, doch wurde die Menge Blancorol ZB von 3 % auf 1 % vermindert.

Versuch 100: Zirkon-Immergan A -anionisches Harz. Durchführung wie Versuch 99, anstelle des Mimosaextraktes wurde aber zum Schluß noch mit 4 % Relugan nachbehandelt.

Für alle Nachgerbungen mit Immergan A sei noch angeführt, dass auf eine normale Fettung am Ende der Nasszurichtung verzichtet werden kann. Nach dem Färben und Absäuern wurde lediglich 1 % Lipaminlicker O nachgesetzt.

Die Daten für die äußere Beschaffenheit der Leder und die analytische Untersuchung sind ebenfalls aus Tabellen 7 und 8 zu entnehmen. Alle Leder wiesen eine gute Fülle und genügende Weichheit und Geschmeidigkeit auf, mit Ausnahme der Leder der Versuche 79 und 81, die in Kombination mit 3% des Zirkongerbstoffes gearbeitet wurden. Hier waren die Leder insgesamt fester, wobei offen gelassen sei, ob das im Einzelfall erwünscht ist oder nicht. Senkt man die Menge an Zirkonsalz auf 1 %, wurden bei den Versuchen 99 und 100 wieder sehr weiche Leder erhalten, die sich ganz besonders durch eine gute Schleifbarkeit auszeichneten. Von allen Versuchen dieser Reihe waren die Leder der Versuche 80, 99 und 100, die jeweils unter Nachsatz von Mimosaextrakt durchgeführt werden, als

besonders günstig zu beurteilen, da sie eine gute Fülle gaben, einen ausgezeichneten Griff aufwiesen und doch einen guten Chromledercharakter besaßen. Sie wiesen kaum einen Narbenzug auf, und Narbenfestigkeit und Narbenwurf waren günstig zu bewerten. Unter den analytischen Daten fällt bei dieser Reihe der geringe Gehalt an extrahierbaren Fettstoffen auf, was für viele Einsatzgebiete von Vorteil ist.

6. Zusammenfassung

In Ergänzung früherer Mitteilungen wurden unsere Untersuchungen über die Nachgerbung von Chromleder fortgesetzt. Dabei wurden die folgenden Feststellungen getroffen:

- 1.) Harzgerbstoffe haben den Vorzug, dass sie keine Wechselwirkung mit der Haut- bzw. Ledersubstanz eingehen, und der Platz ihrer Einlagerung im Fasergefüge daher vorwiegend durch die verfügbaren Hohlräume bestimmt wird. Sie vermögen daher bei der Nachgerbung eine gute Fülle, bevorzugt in den abfälligen Teilen, zu bewirken, ohne die Narbenfeinheit ungünstig zu beeinflussen. Für die Beeinflussung der Ledereigenschaften ist die Tiefe der Einlagerung im Fasergefüge wichtig, die durch die Intensität der Neutralisation und eine der Ladung der Harze angepaßte Vorfettung beeinflusst werden kann. Harzgerbstoffe verbessern (je nach der Art der Harze mit unterschiedlicher Intensität) Griff und Fülle des Leders, ohne dass der Chromledercharakter nennenswert vermindert wird. Die Leder besitzen zumeist gute Narbenfestigkeit und feinen Narbenwurf und geben einen feinen bis höchstens mitteltiefen, geschlossenen und weitgehend gleichmäßigen Schliff. Bei kombinierter Anwendung anionischer und kationischer Harze wird die Fülle durch die gegenseitige Ausfällung noch gesteigert, der Narbenwurf aber etwas vergrößert und die bleibende Dehnung vermindert.
- 2.) Der kombinierte Einsatz von Harzgerbstoffen und pflanzlichen Gerbstoffen zur Nachgerbung hat gegenüber der rein pflanzlichen Nachgerbung den Vorteil, dass trotz guter Fülle doch der Chromledercharakter noch genügend erhalten bleibt, und außerdem ein in der ganzen Fläche gleichmäßiger und feiner Schliff erreicht wird. Dabei ist dem Einsatz anionischer Harze im allgemeinen der Vorzug zu geben. Durch Verwendung geeigneter synthetischer Gerbstoffe anstelle pflanzlicher Gerbstoffe werden eine noch bessere Narbenelastizität, milderer Griff und feinerer Narbenwurf erhalten und die Gefahr des Auftretens eines Narbenzugs verringert.
- 3.) Bei den Kombinationen von Mineralgerbstoffen und Harzgerbstoffen zur Nachgerbung wurden 4 Gruppen untersucht, eine Chrom-Harz-Nachgerbung, eine Chrom-Aluminium-Harz-Nachgerbung, eine Zirkon-Harz-Nachgerbung und eine Zirkon-Phosphat-Chrom-Harz-Nachgerbung. Dabei wurde der früher beschriebene günstige Einfluss der Nachgerbung mit Mineralgerbstoffen auf die Narbenbeschaffenheit mit der füllenden und Griff, Schliff und Flächenbeschaffenheit verbessernden Wirkung der Harzgerbstoffe kombiniert. Je nach Art und Intensität der beiden Komponenten lassen sich auf dieser Basis die mannigfachsten Variationen der Ledereigenschaften erreichen.
- 4.) Durch die Nachgerbung mit Glutaraldehyd für sich oder in Kombination mit anderen Gerbstoffgruppen werden insbesondere die Fülle, Flächenbeschaffenheit und Weichheit der Chromleder verbessert und zudem eine Steigerung der Schweißbeständigkeit und Waschbarkeit erreicht. Durch Steuerung des End-pH-Wertes der Gerbflotte wird der Grad der Weichheit entsprechend beeinflusst, durch kurze Flotten und gesteigerte Temperatur die Badauszehrung beschleunigt. Zugfestigkeit und Weiterreißfestigkeit liegen bei stärkerem Einsatz von Glutaraldehyd stets niedriger als bei anderen Nachgerbmethoden.

5.) Nachgerbungen mit Immergan für sich oder in Kombination mit anderen Gerbstoffklassen bewirken neben guter Fülle eine Griffverbesserung nach der Richtung gesteigerter Weichheit und kommen daher insbesondere für Ledertypen in Betracht, bei denen besondere Weichheit verlangt wird.

Es ist uns ein besonderes Bedürfnis, dem Bayerischen Staatsministerium für Wirtschaft und Verkehr vielmals für die Unterstützung dieser Arbeit zu danken.

Literaturverzeichnis

1. Teil I: H. Herfeld und W. Harr, Gerbereiwissenschaft und Praxis, Mai und Juni 1970
2. H. Herfeld, E. Häussermann und St. Moll: Gerbereiwissenschaft und Praxis, April 1967
3. Siehe hierzu auch I. G. Niedercorn, Shoe and Leather Report 1943, Nr. 3, S. 20 - H. Noerr und W. Hees, Colloquiumsbericht Heft 2, S. 3 - M. Schwenk, Das Leder 1950, 177 - H. Herfeld, Ges. Abhandlungen des Deutschen Lederinst., Heft 7 (1951) 80 - W. O. Dawson JALCA 1952, 457 - A. Miekeley, Das Leder 1953, 298 - K. Faber, Ref. Das Leder 1955, 191 - A. Küntzel und E. Quendt, Das Leder 1955, 73 - R. Heyden und J. Plapper, Das Leder 1955, 215 - F. Edmunds, Ref. Das Leder 1959, 168 - G. Vago, Das Leder 1959, 272 - W. S. Short J.S.L.T.C. 1961, 407 - J. Plapper, Gerbereiwissenschaft und Praxis 1962, 274; 1963, 8 - W. Rieger, Gerbereiwissenschaft und Praxis 1963, 110 - W. Luck, G. Mauthe und B. Zorn, Das Leder 1964, 191 - K. Eitel, Das Leder 1965, 128 - G. Nowak, Das Leder 1965, 258 - G. Otto, Gerbereiwissenschaft und Praxis 1965, 106, 469 - W. Rieger, Gerbereiwissenschaft und Praxis 1965, 200 - R. H. Reißmann, JALCA 1966, 282, 468 - J. Plapper, Gerbereiwissenschaft und Praxis 1967, 352
4. Siehe hierzu auch L. Seligsberger und C. Sadlier, JALCA 1957, 2 - M. L. Fein und E. M. Filachione, JALCA 1957, 17 - M. L. Fein, E. H. Harris jr., J. Naghski und E. M. Filachione, JALCA 1959, 488 - E. M. Filachione, M. L. Fein, E. Harris jr., F. P. Luvisi, A. H. Korn, W. Windus und J. Naghski, JALCA 1959, 688 - M. L. Fein, E. M. Filachione, J. Naghski und E. H. Harris jr., JALCA 1963, 202 - W. Windus, J.S.L.T.C. 1963, 524 - E. M. Filachione, M. L. Fein, E. H. Harris jr., JALCA 1964, 281, 378 - W. F. Happich, M. L. Happich, W. Windus, W. E. Palm und J. Naghski, JALCA 1964, 488 - M. L. Happich, W. E. Palm, W. Windus und J. Naghski, JALCA 1965, 223 - M. L. Fein, E. H. Harris jr., R. Calhoun jr. und N. J. Boyd, JALCA 1965, 15 - S. J. Viola, M. L. Fein und J. Naghski, JALCA 1966, 661 - M. L. Happich, J. Naghski und W. Windus, JALCA 1968, 74 - C. W. Cater, J.S.L.T.C. 1968, 239 - F. P. Luvisi und E. M. Filachione, JALCA 1968, 584 - A. Zissel, Gerbereiwissenschaft und Praxis 1970, 132
5. E. Immendorfer, Das Leder 1950, 39 - J. B. Brown, M. F. White, W. Roddy und F. O'Flaherty, JALCA 1947, 625 - G. Patterson, JALCA 1949, 2 - R. C. Journey jr., JALCA 1949, 14 - E. Immendorfer und A. Bauer, Das Leder 1956, 210

Kategorien:

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

Quellenangabe:

[Quellenangabe zum Inhalt](#)

Zitierpflicht und Verwendung / kommerzielle Nutzung

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

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

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

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

Permanent link:
https://www.lederpedia.de/veroeffentlichungen/sonderdrucke/93_ueber_die_nachgerbung_von_chromleder_ii_aus_dem_jahre_1970

Last update: 2019/04/29 20:07

