



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

ISSN 0433-6461

(11)

160 549

Int.Cl.³

3(51) C 14 C 1/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 14 C/ 2215 82

(22) 04.06.80

(45) 14.09.83

(71) siehe (72)

(72) HILLER, WERNER; HILLER, RENATE; DD;

(73) siehe (72)

(74) MANFRED STOHN, VEB VEREINIGTE LEDERWERKE ZUG, 9201 ZUG, NR. 42

(54) **VERFAHREN ZUR VERKÜRZUNG VON WASSERWERKSTATTARBEITEN**

(57) Verfahren zur Verkürzung von Wasserwerkstattarbeiten bei der Herstellung weicher Leder wie Bekleidungsleder und Polsterleder, besonders Rind-Bekleidungsleder und Rind-Polsterleder mit dem Ziel, einen 24-Stunden-Rhythmus für Weiche und Äscher einhalten zu können, wobei erfindungsgemäß Weiche und Äscher nach reinigender Vorbehandlung in einem gemeinsamen Prozeß unter Mitverwendung von Lösungsmitteln, die im Gemisch zur Anwendung gelangen und sich aus Methylcyclohexanon, Äthylacetat, Butylacetat, Toluol, Äthylglykol und Butanol zusammensetzen.

221582

Verfahren zur Verkürzung von Wasserwerkstattarbeiten

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur zeitlichen Verkürzung der Wasserwerkstattarbeiten bei der Herstellung weicher Leder wie Bekleidungsleder und Polsterleder, besonders Rind-Beklei-
5 dungsleder und Rind-Polsterleder. Diese Erfindung zeigt Auswirkungen ausschließlich auf die lederherstellende Industrie.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die ersten beiden Vorgänge der sogenannten Wasserwerkstatt-
10 arbeiten sind Weiche und Äscher. Beide haben dem Prinzip nach unterschiedliche Aufgaben. Bei der Weiche der rohen beziehungsweise konservierten Haut, dem ersten der Wasserwerkstattprozesse wird die zu verarbeitende Rohhaut von Schmutz, Mist, Blut und von den sich entwickelnden Mikroorganismen im wesentlichen be-
15 freit. Dieser erste Teilprozeß dient der Reinigung der Rohhaut. Damit aber sind die Aufgaben des Weichprozesses bei weitem nicht erschöpft. Die zweite Aufgabe besteht darin, bei gesalzener Rohware das Konservierungssalz und sonstige Konservierungsmittel aus der Haut zu entfernen. Eine weitere Aufgabe besteht im Heraus-
20 lösen wasserlöslicher und neutralsalzlöslicher Eiweißsubstanzen, letztere wenigstens teilweise. Außerdem muß durch die Weiche die konservierte Rohhaut zurück in den Quellungszustand, den die Haut am Körper des lebenden Tieres aufwies, gebracht werden. Auch eine gewisse Aufspaltung der Kollagenfasern in Einzelfibrillen gehört
25 zu den Aufgaben des Weichprozesses, womit der Einfluß des Weich-

vorganges auf die Weichheit des später entstehenden Leders deutlich wird. Dieser Einfluß auf die Ledereigenschaften, besonders eben auf die Weichheit weicher Leder, die eine entscheidende Qualitätsbedeutung bei Bekleidungsledern und bei
5 Polsterledern aufweist, ist von besonderer Wichtigkeit. Eine Vernachlässigung der Wirksamkeit der Weiche ist mit qualitativen Abstrichen an die Ledereigenschaften zu bezahlen.

Der sich anschließende Äscherprozeß dient ebenfalls einer Reihe
10 von Teilaufgaben. Die auffälligste Teilaufgabe ist die Entfernung von Epidermis und Haarkleid. Parallel zur Haarlockerung - einem Teilprozeß der Haarentfernung - erfolgt ein Hautaufschluß, der zu weitergehender Aufspaltung von Kollagenfasern in Fibrillen führt. Damit leistet der Äscherprozeß einen ganz
15 wesentlichen Beitrag für die Weichheit der entstehenden Leder.

Bei aller Unterschiedlichkeit der Aufgabenstellungen von Weiche und Äscher ergänzen beziehungsweise addieren sich beide Wasserwerkstattprozesse hinsichtlich der Vorbereitung der Haut auf
20 eine spätere Weichheit der entstehenden Leder. Entsprechend ihrer Bedeutung für den Lederherstellungsprozeß und für die Qualität der entstehenden Leder werden diese beiden Wasserwerkstattprozesse vom Lederhersteller gewichtet, denn je optimaler diese beiden Prozesse geführt werden, desto günstigere Eigenschaften zeigt später das entstandene Leder.
25

Auf die Weichheit der entstehenden Leder hat weiter ein Wasserwerkstattprozeß, Beize genannt, besonderen Einfluß. Bei ihm wird die Haut mittels enzymatisch wirkender Zusätze noch weitergehend
30 aufgelockert. Dieser Prozeß liegt aber außerhalb der Erfindung dieses Patents und soll deshalb nicht weiter betrachtet werden. Es ist allerdings noch zu bemerken, daß Versäumnisse hinsichtlich der Erzielung einer gewünschten Weichheit der späteren Fertigerleder in den Wasserwerkstattteilprozessen Weiche und Äscher durch
35 verstärkte Beize nicht kompensiert werden können, weil parallel

zur Hautauflockerung durch die Beizpräparate eine Kollagenfaser-schädigung eintritt, die sich in mangelnden Festigkeiten des Fertigleders widerspiegeln würde.

5 Es ist nur zu verständlich, daß, wenn der Lederhersteller diese Teilprozesse Weiche und Äscher sicher beherrscht, er sie nicht ohne weiteres verändert, denn jede Veränderung von Weiche und Äscher bedeutet auch eine Veränderung der Eigenschaften des Fertigleders, die sich erst am Ende des gesamten, nur schwer zu
10 überschauenden Prozesses, welcher aus mindestens 20 Teilprozessen besteht, zeigt. Unter Berücksichtigung, daß auch die Qualität der Rohhäute oft nicht unbeträchtlich schwankt, hat der Lederhersteller ohnehin Schwierigkeiten, eine einheitliche Qualität seiner Lederproduktion zu halten. Es wird deshalb verständlich, wenn der
15 Lederhersteller an einer bewährten Technologie festhält und sie nur im Rahmen des Ausgleichs von Rohhautmängeln variiert. Den Lederhersteller zwingen aber steigende Rohhautpreise und die Notwendigkeit der Steigerung der Arbeitsproduktivität auch zu ständigen Überlegungen zur Verkürzung des ledererzeugenden Prozesses insgesamt und im Speziellen der Wasserwerkstattarbeiten. Dabei werden Wege eingeschlagen und Arbeitsmethoden praktiziert, die alten Grundregeln der Lederherstellung widersprechen. Dennoch gilt die Regel, daß die Qualität des Leders in der Wasserwerkstatt erzeugt wird. Das gilt besonders für die Weichheit.

25 Die meisten Schnell- oder Kurzprozesse, wie sie genannt werden, zielen darauf, einen 24-Stundenrhythmus bei den Naßarbeiten einzuführen. Dadurch würde das Mißverhältnis in der Bearbeitungsdauer zwischen Wasserwerkstatt und Chromgerbung dahingehend geändert, daß entweder die Geräteausstattung in der Wasserwerkstatt
30 verringert werden oder eben die drei- bis vierfache Ledermenge produziert werden könnte.

Leberfinger, Landbeck und Matschkal (Leder 27(1976) S. 9) stellten
35 fest, daß das größte Hindernis zur Realisierung eines angestrebten 24-Stunden-Rhythmus bei den Naßarbeiten zweifellos Weiche und Äscher sind, die heute üblicherweise, jede für sich wesentlich

mehr als 24 Stunden Zeitbedarf benötigen, weshalb für diese beiden Prozesse in der Praxis immer noch drei bis sieben Tage anzusetzen sind.

5 Diese beiden Prozesse sind ganz deutlich durch die Diffussion der zu entfernenden Substanzen innerhalb der Haut bestimmt und brauchen umso länger, je dicker die Rohhäute sind, weshalb Weiche und Äscherprozeß bei dicken Häuten verständlicherweise länger laufen müssen als bei dünneren Häuten. Wiegand (Leder Schuhe Lederwaren 5
10 (1970) S. 470) hat dargelegt, daß die Dicke bei Wasserwerkstattarbeiten (dort beim Äscher) quadratisch auf die Dauer des Prozesses eingeht.

Aus diesem Grunde dürfte es auch außerordentlich schwierig sein,
15 ein Kurzzeitverfahren für schwere ^AMsseklassen von 30 kg bis 39,5 kg und 40 kg+ zu erarbeiten.

Die Versuche nach den bei Leberfinger u.a. angegebenen Rezepturen schlugen fehl. Die für Bekleidungsleder erforderliche Weichheit
20 war nach diesen Angaben nicht zu erreichen.

Bei neueren Vorschlägen seitens der chemischen Industrie zur Verkürzung der Wasserwerkstattarbeiten handelt es sich bisher immer noch um mehrtägige Weiche-Äscher-Systeme.

25

Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat zum Ziel, die Wasserwerkstattarbeiten so zu verkürzen, daß ein 24-Stunden-Rhythmus für das Weiche-Äscher-System erreicht wird und bei pausenloser Produktion eine Geräteeinsparung
30 im Bereich der Wasserwerkstatt erfolgen kann oder ein höherer Produktionsausstoß möglich wird, wobei weiche Rindleder, insbesondere Rind-Bekleidungsleder oder Rind-Polsterleder hergestellt werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

35 Die technische Aufgabe der Erfindung besteht in der Zusammenlegung der Wasserwerkstattprozesse Weiche und Äscher.

- Überraschend konnte diese Aufgabe dadurch gelöst werden, daß bei Anwendung von organischen Lösungsmitteln im gemeinsamen Weiche-Äscher-Prozeß trotz Verkürzung der Äscherdauer und Verzicht auf eine Weiche - abgesehen von einer Schmutzweiche - hervorragend weiche Rind-Bekleidungsleder in einem 24-Stunden-Rhythmus erhalten werden, wenn die organischen Lösungsmittel im Gemisch eingesetzt werden, sich aus Estern, Alkoholen, Keton und aromatischen Kohlenwasserstoffen zusammensetzen und die Mischungen folgende Gesetzmäßigkeiten zeigen: Das Verhältnis von Estern und aromatischen Kohlenwasserstoffen liegt im Bereich von 1 : 3 bis 3 : 1 auf Gewichtsbasis bezogen, Alkohole und Ketone nehmen zusammen 1/2 bis 1/4 der Gesamtmasse an Lösungsmittel ein, das Keton bildet 2 bis 10 % der gesamten Lösungsmittelmenge, die Alkohole setzen sich im Verhältnisbereich von 1 : 2 bis 2 : 1 zusammen und bestehen aus Äthylglykol und Butanol, als aromatischer Kohlenwasserstoff wird im wesentlichen Toluol und als Keton Methylcyclohexanon eingesetzt, wobei die im Weiche-Äscher-System eingesetzte Menge an Lösungsmittelgemisch im Bereich von 0,05 bis 0,5 % liegt.
- Völlig überraschend ist weiter, daß durch die Gegenwart dieser geringen Menge an Lösungsmittelgemisch im System eine Quellung der Haut weitgehend unterdrückt wird, wodurch die Hautdicke nicht zunimmt und damit die Diffusionsprozesse ganz offensichtlich rascher ablaufen.
- Wie bei der technischen Erprobung des erfindungsgemäßen Verfahrens festgelegt wurde, ist die Weichheit der Leder innerhalb einer Partie und besonders auch unter den Partien ausgeglichener als nach dem herkömmlichen Verfahren. Das spricht nicht nur für eine Anwendung des Verfahrens hinsichtlich der Steigerung der Produktion, das macht nicht nur klar, daß das Verfahren reproduzierbar ist und sich bewährt hat, das bringt auch qualitativ bessere Leder.
- Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren entfällt, weil die Häute nicht mehr im prallen Zustand im Faß oder Mischer bewegt werden, das Verletzen des Narbens durch gegenseitiges Reiben oder Reiben an der

Gefäßwand. Damit gewährt dieses Verfahren auch Leder mit verbesserter Narbenqualität. Bei entsprechender Gerbung lassen sich Leder mit ausgezeichnetem Nappacharakter herstellen.

- 5 Es sei noch darauf hingewiesen, daß die lösungsmittelhaltige Äscherflotte nach entsprechender Zubesserung wiederholt eingesetzt werden kann.

- 10 Schließlich sei noch ein wichtiger Umstand erwähnt: Bei Einarbeitung stark angetrockneter Rohware ist zu rascherer Wasseraufnahme zur Erzielung weicher Häute eine Mitverwendung von Netzmitteln erforderlich, die in die Schmutzweiche eingebracht werden. Bewegt man nun die Häute in der Weichflotte, dann bildet sich Schaum, welcher aus dem Gefäß (Faß oder Mischer) austritt. Durch Zusatz
15 einer schon ganz geringen Menge an Lösungsmittelgemisch wird diese Schaumbildung unterdrückt und damit der Verfahrensablauf sauberer gestaltet.

- 20 Für die Technologie des Lederherstellungsprozesses gelten die in der nachstehenden Tabelle angegebenen Rezepturgrenzen:

Arbeitsgang	Zusätze	Temperatur	Zeit
Waschen	50 bis 300 % Wasser	15 bis 40 Grad C	0,5 h
Entflotten			
Äscher	100 bis 300 % Wasser	15 bis 35 Grad C	
	0,05 bis 0,4 % Lösungsmittel- gemisch		
	2,0 bis 10 % NaHS-Lösung		4 h
	0,5 bis 3 % Na_2S		3 h
	1 bis 5 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$		
	0,1 % Lösungs- mittelgemisch		
	50 bis 100 % Wasser		12 h

Waschen der Blößen

Beispiel 1

5040 kg Salzmasse an Rindshäuten der Masseklasse 30 bis 39,5 kg und 40 kg+ gemischt werden in 3500 l Wasser von 23 Grad C 0,5 Stunden ohne Zusatz gereinigt.

- 5 Bei stark angetrockneten Häuten ist ein Zusatz von Netzmitteln angebracht. In solchem Falle gibt man zur Verhinderung der stattfindenden Schaumbildung zweckmäßig schon in die Schmutzweiche 0,02 % des Lösungsmittelgemisches, wodurch sich auch das Herauslösen des Konservierungsmittels erleichtert.

10

Nach dem Verwerfen des Wassers der Schmutzweiche werden erneut 3500 l Wasser, diesmal von 28 Grad C auf das von Schmutz befreite Hautmaterial gebracht. Nunmehr werden gleichzeitig zugesetzt:

8,0 % NaHS-Lösung (30-33%ig)

15

0,05 % Lösungsmittelgemisch

Dieses System läßt man 3 Stunden laufen. Anschließend erfolgt die Zugabe von

0,7 % Na_2S (in Schuppenform)

und man läßt anschließend wiederum zwei Stunden laufen.

20

Nach weiteren zwei Stunden erfolgt die Zugabe von

1,5 % Ca(OH)_2

Im Faß bewegt man nun zweckmäßig jede Stunde 2 bis 5 Minuten und läßt in der anderen Zeit ruhen. In einer Äschermaschine mit Y-Teilung sind längere Laufzeiten zweckmäßig.

25

Über Nacht bleiben die Häute im Äschersystem. Dann wird die Äscherflotte abgelassen und das Faß oder die Äschermaschine werden erneut mit 3500 l an frischem Wasser gefüllt und die Blößen werden durch Bewegung des Gerätes eine halbe Stunde gewaschen.

30

Erst bei diesem Waschprozeß tritt Quellung ein, die für die nächsten Verfahrensschritte des Lederherstellungsprozesses erforderlich ist.

Ein Streichen der Häute ist auf Grund der vorhandenen Reinheit nicht erforderlich.

Die abgelassene Ascherflotte kann nach entsprechende Aufbesserung wieder verwendet werden.

Beispiel 2

5	Lösungsmittelzusammensetzung		
	Toluol	60	Teile
	Butylacetat	10	"
	Äthylacetat	10	"
	Butanol	10	"
10	Äthylglykol	5	"
	Methylcyclohexanon	5	"

Beispiel 3

	Lösungsmittelzusammensetzung		
15	Toluol	40	Teile
	Butylacetat	20	"
	Äthylacetat	20	"
	Butanol	10	"
	Äthylglykol	5	"
20	Methylcyclohexanon	5	"

Beispiel 4

	Lösungsmittelzusammensetzung		
	Toluol	20	Teile
25	Butylacetat	20	"
	Äthylacetat	20	"
	Butanol	10	"
	Äthylglykol	20	"
	Methylcyclohexanon	10	"

Erfindungsanspruch

Verfahren zur zeitlichen Verkürzung von Wasserwerkstattarbeiten bei der Herstellung weicher Leder wie Bekleidungsleder und Polsterleder, besonders Rind-Bekleidungsleder und Rind-Polsterleder, dadurch gekennzeichnet, daß nach reinigender Vorbehandlung in einem gemeinsamen Weiche-Äscher-Prozeß, der einen 24-Stunden-Rhythmus gestattet, ein Lösungsmittelgemisch in einer Menge von 0,05 bis 0,5 % zur Anwendung kommt und sich aus Estern, Alkoholen, einem Keton und aromatischem Kohlenwasserstoff zusammensetzt, wobei für die Mischung folgende Zusammenhänge zu beachten sind:

Das Verhältnis von Estern zu aromatischem Kohlenwasserstoff liegt im Bereich von 1 : 3 bis 3 : 1 auf Gewichtsteile bezogen, Alkohole und Keton nehmen zusammen 1/4 bis 1/2 der Gesamtmasse an Lösungsmittel ein, das Keton stellt 2 bis 10 % der gesamten Lösungsmittelmenge und die Alkohole setzen sich im Verhältnisbereich von 1 : 2 bis 2 : 1 zusammen und bestehen aus Äthylglykol und Butanol, der aromatische Kohlenwasserstoff ist Toluol, die Ester sind Äthylacetat und Butylacetat und das Keton ist Methylcyclohexanon.