



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **251 893 A3**

4(51) C 14 C 9/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) W P C 14 C / 233 938 1 (22) 08.10.81 (45) 02.12.87

(71) siehe (72)

(72) Reich, Günter, Prof. Dr. habil. Dipl.-Chem., Thälmannring 1, Freiberg, 9200; Wassiljew, Michael; Schoppe, Klaus; Kinder, Detlef; Weber, Heinz, DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Schweinshandschuhleder

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Handschuhleder aus Schweinshautcroupons im Rahmen der bekannten Handschuhledertechnologie unter Einbeziehung der bekannten Fettungen nach dem Nachäscher und nach der Färbung mit der Zielstellung, die Fettung effektiver zu machen, dadurch gekennzeichnet, daß innerhalb der Technologie mindestens fünf Fettungen vorgenommen werden, davon eine vor der Chromgerbung, eine nach dem Falzen und eine nach dem Broschieren, wobei die Fettungen mit geringem Fettungsmittelangebot der Faserisolierung, die mit hohem Fettungsmittelangebot der eigentlichen Fettung dienen.

Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Handschuhleder aus Schweinhautcroupons im Rahmen der bekannten Handschuhledertechnologie unter Einbeziehung der bekannten Fettungen nach dem Nachsächer und nach der Färbung, **gekennzeichnet dadurch**, daß innerhalb der Technologie mindestens fünf Fettungen vorgenommen werden, davon eine vor der Chromgerbung, eine nach dem Falzen und eine nach dem Broschieren, wobei die Fettungen mit geringem Fettungsmittelangebot ausschließlich der Faserisolierung, die mit hohem Fettungsmittelangebot der eigentlichen Fattung dienen und wobei kurz vor der letzten Fattung eine kräftige Entfattung vorgenommen wird.

Verfahren zur Herstellung von Schweinshandschuhleder

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Schweinshandschuhleder aus den in Mitteleuropa z.Z. zuchtüblichen Schweinsrassen. Die Herstellung von Schweinshandschuhleder ist an und für sich bekannt. Einmal wurde — vor allem in Amerika — Schweinshandschuhleder aus der Haut von Nabelschweinen, sog. Peccaries, erzeugt, welches besonders haltbar, weich und waschbar ist und sich deshalb für sportliche Handschuhe besonders eignet. Dabei handelt es sich aber um die Verarbeitung einer Hautart, die in nur geringem Maße zur Verfügung steht. In Europa sind auch die Häute anderer Schweinsrassen zu Handschuhleder verarbeitet worden. Meist wurden dazu aber nur die abfälligeren Häuse benutzt, während das Schild anderen Zwecken zugeführt wurde. Es ist aber auch die Einarbeitung ganzer Häute nach der Handschuhledertechnologie bekannt. In diesem Falle reguliert der Verarbeiter der fertigen Leder die Behebung der bestehenden Mängel. Vom Verarbeiter werden alle Teile der Haut, die für die Herstellung von Handschuhen nicht geeignet sind, für andere Artikel eingesetzt, z. B. für Arbeitsschutzartikel oder für Stulpen. Weltweit wird in der Fachpresse der Begriff „Schweinhaut“ als Gattungsbegriff für das allbekannte Narbenbild verwendet und nicht für die Stellung der Haut. Diese bleibt bei der Herstellungsbeschreibung unberücksichtigt. Wenn also nur Häuse eingearbeitet werden, wird nicht von Schweinhäusen gesprochen, sondern von Schweinsledern. Gemeint aber sind dabei keineswegs ganze Schweinhäute, sondern eben nur Häuse. Das aber wird nicht besonders herausgestellt. Dieser Umstand macht die Darstellung des bekannten Standes der Technik problematisch und undurchsichtig. In den bestehenden Veröffentlichungen, auch wenn sie von Schweinsledern sprechen, ist das Problem der Herstellung von Handschuhleder aus Schweinhautcroupons nicht gelöst. Gegenstand dieser Erfindung ist die Herstellung von Handschuhleder aus Schweinhautcroupons. Ein entsprechendes Material konnte bisher nicht hergestellt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung hat Einfluß auf Spezialbetriebe der lederherstellenden Industrie und der lederverarbeitenden Industrie. Die durch die Erfindung entstehenden Produkte sind für den Bevölkerungsbedarf geeignet.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Von F. Roeckl ist in Grassmans „Handbuch der Gerbereichemie und Lederfabrikation“, III. Band, 2. Teil, S. 364 die Peccary-Leder-Herstellung beschrieben. Er fügt hinzu: Die Herstellung von Schweins-Handschuh-Leder (Peccary) erfordert sowohl mit Rücksicht auf die große, für die Güte des Endprodukts entscheidende natürliche und sortimentsbedingte Verschiedenheit der Häute, wie auch die noch ganz auf Empirie beruhende chemische und mechanische Durchführung des Gerbverfahrens eine ganz besondere Erfahrung, über welche eine nur kleine Anzahl von Fachleuten verfügt. Nach der bei Roeckl dargestellten Peccary-Technologie gearbeitete Häuse einheimischer Schweine konnten hinsichtlich der erzielten Eigenschaften nicht befriedigen, wie F. Stather u. a. feststellten. Sie arbeiteten in den fünfziger Jahren für einheimische Schweinhäuse eine Rahmentechnologie aus (Gesammelte Abhandlungen des DLI, Heft 14 [1959] [Freiberg]). Die durch diese Technologie ausgelöste Produktion wurde bald wieder eingestellt, weil die Herstellung von Häusen für Handschuhe zusätzlichen Aufwand erforderte (Zerschneiden der Leder; d. h. Abtrennen der Häuse) und dazu nur geringe Fläche erbrachte.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat die Herstellung von Handschuhleder aus Schweinhautcroupons zum Ziel.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Erfindung hat die Aufgabe, das dargestellte Ziel durch technologische Veränderungen im Lederherstellungsprozeß zu erreichen.

Eine alte Gerberregel besagt, daß die Qualität eines Leders in der Wasserwerkstatt gemacht wird. Das gilt insbesondere für die Zügigkeit eines Leders. Eine ausgeprägte Zügigkeit ist vornehmlich bei Handschuhleder erforderlich. Für qualitativ hochwertiges Handschuhleder ist aber die Zügigkeit allein nicht hinreichend. Das Leder muß darüber hinaus weich und voll im Griff sein, Eigenschaften, die nicht, wie die Zügigkeit, durch Hautaufschluß erzielt werden können. In gewissem Umfange wird die Weichheit zwar durch Hautaufschluß unterstützt, der Effekt beruht aber nicht auf Faserisolierung.

Für die Weichheit eines Leders ist ursächlich das in die Haut eingebrachte Fett verantwortlich. Das Fett des Leders ist neben den vorbereitenden Arbeiten der Wasserwerkstatt und der Gerbung selbst wohl der wichtigste Prozeß der Ledererzeugung. Durch die Fettung werden vor allem die mechanischen Eigenschaften des Leders mehr als durch jeden anderen Zurichtprozeß verändert. Unmittelbar nach der Gerbung aufgetrocknetes Leder ist unansehnlich, hart und bleichig, wenig biegsam, nicht geschmeidig, kurz gesagt, nicht einsetzbar.

Dieser, die Leder weichmachende Fettungsprozeß ist schon seit vorgeschichtlicher Zeit bekannt und wurde in der Neuzeit im wesentlichen nur durch die Art und Herkunft der eingesetzten Fettungsmittel variiert. Festgelegt aber ist der Fettungsprozeß hinsichtlich der Reihenfolge der vielen Teilprozesse bei der Lederherstellung schon seit hunderten von Jahren oder noch länger. Um zu erkennen, wie kompliziert die Lederherstellung als technologischer Prozeß ist, sei das Verfahren stichwortartig dargestellt:

Weiche: Erweichung, Reinigung, Extraktion von löslichem Eiweiß und Konservierungsmitteln

Haarlockerung und Hautaufschluß: Zerstörung oder Lockerung der Haare und Epidermis, Quellung, Kollagemodifizierung, anteilige Verseifung von Hautfett

Mechanische Bearbeitung: Abtrennen aller störenden Hautbestandteile, Abtrennen von Fremdbestandteilen, evtl. Teilung der Haut in Schichten, Egalisierung der Dicke

Entkalkung und Beize: Neutralisation der Äscheralkalien, enzymatischer Hautaufschluß

Entfettung: Entfernung des Naturfettes, Verteilung des Naturfettes

Segmentierung

Gerbung

Naßzurichtung: Vervollkommnung der Gerbung, Dickenkorrektur, Flächenvergrößerung, Erzielung spezieller Eigenschaften durch chemische Umsetzung oder Imprägnierung, Entwässern

Mechanische Naßzurichtung: Abwelken, Spalten, Falzen, Ausrecken, Ausstoßen, Schleifen

Auswaschen

Bleichen

Färben

Fetten

Imprägnieren

Trocknen

Befeuchten

Weichmachen oder Verdichten

Schleifen

Entstauben

Bügeln oder Glanzstoßen oder Krispeln

Deckfarbenzurichtung

Erkennbar wird aus dieser Aufstellung: Die Fettung des Leders ist nur einer von vielen technologischen Teilschritten. Was aber interessant ist: Alle Lehrbücher halten genau diese Reihenfolge ein, was in etwa besagt, daß der so vorgegebene Verfahrensablauf die Erfahrungen der gesamten Lederherstellung in sich vereinigt und offenbar die optimale Struktur einer Ledertechnologie darstellt.

In der Vergangenheit wurde dahingehend eine Veränderung vorgenommen, daß man den Fettungsprozeß teilte und vor der Färgung die Vorfettung und nach der Färbung die Nachfettung durchführte. Auch die Teilung des Fettungsprozesses ist für weiche Leder Allgemeingut geworden.

Mit eben dieser Technologie ist, wie bereits erwähnt, ein qualitativ hochwertiges Handschuhleder aus Schweinshautcroupons nicht zu erhalten.

Eventuell noch aus Hälsen, aber auch da muß man an die Qualität hinsichtlich der Weichheit Zugeständnisse machen. Die Herstellung von Handschuhleder aus Schweinshautcroupons ist bisher nicht gelungen. Schuld daran ist die Festigkeit der Haut im Schild. Trotz vieler Produktionsversuche ist man stets nur zu Ersatzlösungen gekommen, wobei das Schild entweder vorher entfernt oder nach der Herstellung anderer Verwendung zugeführt wurde.

Bekannt ist auch das Zusammenlegen von Fettung mit der Chromgerbung zum Zwecke der Rationalisierung des Gesamtprozesses der Lederherstellung (DE-PS 907 339, DE-OS 23 55 503) sowie die Intensivierung der Fettung (DD-WP 46323).

Überraschend ist ein Verfahren zur Herstellung von Handschuhleder aus ganzen Schweinshautcroupons im Rahmen der bekannten Handschuhledertechnologie gelungen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß innerhalb der Technologie mindestens fünf Fettungen vorgenommen werden, davon eine vor der Chromgerbung, eine nach dem Falzen und eine nach dem Broschieren, wobei die Fettungen mit geringem Fettungsmittelangebot ausschließlich der Faserisolierung, die mit hohem Fettungsmittelangebot der eigentlichen Fettung dienen und wobei kurz vor der letzten Fettung eine kräftige Entfettung vorgenommen wird.

Diese einzelnen Fettungen sind nicht nur hinsichtlich ihrer Stellung im Gesamtprozeß unterschiedlich. Sie unterscheiden sich auch hinsichtlich des Fettangebotes und zum Teil auch hinsichtlich der angebotenen Fettungsmittelart. Im Nachäscher und vor der Chromgerbung wird jeweils das gleiche Fettungsmittel eingesetzt, und zwar ein vollverseifbares, aus natürlichen und synthetischen Fettstoffen bestehendes säure- und elektrolytbeständiges Fettungsmittel, bei der Schmierfettung ein oxidiertes und sulfitiertes Seetieröl ohne Mineralölannteile, bei der Fettung nach dem Broschieren und vor der Färbung Gemische aus Trockenfetter und anionaktivem Lederfettungsmittel und nach der Färbung verwendet man eine Kombination von elektrolytbeständigem, anionaktivem Lederfettungsmittel, einem Alkylsulfat mit Anteilen synthetischer Fettstoffe und einem Gemisch nichtionischer und anionischer Emulgatoren.

Das Gelingen der Technologie ist nicht unmittelbar erklärbar, wenngleich natürlich angenommen werden muß, daß hier Beharrlichkeit, ein gezieltes Ausrichten der Technologie und der immer wiederkehrende Angriff auf die mangelnde Weichheit des Leders, zum Erfolg führt. Dennoch muß bedacht werden, daß durch viele Spülgänge die Maßnahmen anteilig rückgängig gemacht werden. Offensichtlich nicht vollständig, so daß insgesamt ein solch enormer Effekt entsteht.

Abgesehen von der neuartigen Fettung entspricht die Schweinshandschuhledertechnologie den allgemeinen Vorstellungen für eine Handschuhlederherstellung.

Technologie für die Herstellung von Handschuhleder aus Schweinshautcroupons

		Laufzeit in Minuten
1. Entspecken	4 Quartiere	
2. Spülen	25–40 °C	30 bis 120
3. Entfettung	30 % bis 80 % Wasser von 25 °C bis 40 °C Zugabe von 0,3 % bis 1,0 % Entfettungsmittel aus nichtionogenen und anionischen Emulgatoren bestehend; anschließend Flotte abdrücken, dann nachspülen mit 50 % bis 150 % Wasser	30 bis 60 10 bis 30
4. Spülen	von 25 °C bis 40 °C Spülflotte abdrücken mit Wasser von 25 °C bis 35 °C bis die Flotte klar ist	40 bis 80
5. Sodabehandlung	60 % bis 100 % Wasser vorlegen + 1,62 % Na ₂ CO ₃ + 0,25 % Na ₂ S konz.	5 bis 20 90 bis 150
6. Spülen	über Nacht im Faß stehen lassen mit Wasser von 25 °C bis 35 °C bis die Flotte klar ist	
7. Faßäscher	70 % bis 120 % Wasser von 25 °C bis 35 °C vorlegen, Zugabe von 3 % Na ₂ S konz. anschließend die Flotte auf 150 % bis 200 % mit Wasser von 25 °C bis 40 °C auffüllen und folgende Zusätze geben: 2,0 % bis 2,5 % Ca(OH) ₂ 0,2 % bis 1 % eines alkalibeständigen Fettalkoholsulfates	150 bis 240 60 bis 90
	Standzeit	15 bis 30
	Standzeit	60 bis 90
	Standzeit	15 bis 30
	Standzeit	60 bis 90
	schließlich über Nacht 4mal 5 min bewegen, am Morgen die Flotte restlos abdrücken	
8. Nachäscher	150 % bis 200 % Wasser von 25 °C bis 35 °C vorlegen 3 % bis 5 % Ca(OH) ₂ 0,5 bis 1 % vollverseifbares, aus natürlichen und synthetischen Fettstoffen bestehendes säure- und elektrolytbeständiges Fettungsmittel	45 bis 90 60 bis 150
	3 Tage 4mal täglich 5 min bewegen Flotte restlos abdrücken Wasser von 20 °C bis 30 °C	45 bis 150
9. Spülen		
10. Bestimmen der Blößenmasse		
11. Entkalkung	ohne Flotte 4 % (NH ₄) ₂ SO ₄	60
12. Spülen	Wasser von 30 °C bis 40 °C	15 bis 45
13. Beize	100 % Wasser 35 °C 3 % Beizpräparat mit einem Trypsin-Wert	30
	700 bis 1 500	150 bis 240

14. Spülen	Wasser von 35°C	15 bis 60
15. Entfettung	25 % bis 100 % Wasser von 35°C zugeben 0,2 bis 2,0 % Entfettungsmittel aus nichtionogenen und anionischen Emulgatoren bestehend, anschließend Flotte abdrücken	15 bis 60
16. Spülen	leicht abgekühlt	15 bis 60
17. Pickel	90 % Wasser mit einer Temperatur wie beim vorausgehenden Spülen Zusätze von 12 % NaCl 0,7 % HCOOH (1:10) 1,0 % H ₂ SO ₄ (1:10) anschließend Ruhe über Nacht, dabei 4mal 5 min bewegen am Morgen	15 10 120 30
18. Fettung	0,25 % bis 1,0 % mit einem vollverseifbaren Fettungsmittel auf Basis von natürlichen und synthetischen Fettstoffen, säure- und elektrolytbeständig	15 bis 45
19. Chromgerbung in der Pickelflotte	3 % Cr ₂ O ₃ als Basochrom 33 Zugabe in zwei Raten im Abstand von 30 min	
20. Abstumpfen	2,45 % NaHCO ₃ (1:10) Zugabe in drei Raten im Abstand von je 60 min Gesamtlaufzeit Ruhe über Nacht, dabei 4mal je 5 min bewegen mit Wasser von 35°C	420 15
21. Spülen		15
22. Ablagern		48 bis 72
23. Abwelken		
24. Spalten	auf 1 mm	
25. Falzen	das Schild auf 0,5 bis 0,8 mm, nach ca. 20 bis 30 cm wird um 0,2 mm gelüftet	
26. Beschneiden		
27. Bestimmung der Falzmasse		
28. Fettung	Nach Bestimmung der Falzmasse Standzeit anschließend Schmierfettung ausschließlich des Schildes mit Bürste aaseitig mit oxidiertem und sulfitiertem Seetieröl, 2:1 bis 1:3 mit Wasser emulgiert, eingestrichen. Dann werden die Chroupons mit der Narbenseite nach außen gefaltet, damit sie nicht austrocknen. Zweckmäßig faltet man sie quer und längs zur Rückenlinie, also zweifach. In dieser Form bleiben die Leder über Nacht liegen.	720 bis 1 440
29. Broschieren	200 % Wasser von 30 °C bis 45 °C	10 bis 20
30. Spülen	50 °C bis 60 °C	10
31. Fettung	150 bis 300 % Wasser von 50 °C bis 60 °C vorlegen, dazu geben 1 % bis 10 % von vollverseifbaren, aus natürlichen und synthetischen Fettstoffen bestehendes, säure- und elektrolytbeständiges Fettungsmittel sowie 1 % bis 8 % oxidiertes und sulfitiertes Seetieröl	20 bis 50 5 bis 20
32. Spülen	mit relativ kaltem Wasser	
33. Neutralisation	200 % Wasser von 25 °C bis 35 °C 2 % NH ₄ HCO ₃	30 bis 60
34. Spülen	heiß spülen	10
35. Fettung	150 % bis 300 % Wasser von 50 °C bis 60 °C vorlegen, dazu 0,5 % bis 1,2 % vollverseifbares, aus natürlichen und synthetischen Fettstoffen bestehendes, säure- und elektrolytbeständiges Fettungsmittel sowie 0,5 % bis 1,2 % oxidiertes und	

	sulfitiertes Seetieröl geben	
36. Spülen	relativ kalt spülen	wenige Minuten
37. Hängetrocknung	ohne direkte Wärmezufuhr	12 bis 48 Std.
38. Borkelager	bei $19 \pm 1^\circ\text{C}$ und $65 \pm 5\%$ relativer Luftfeuchtigkeit	3 Tage
39. Beschneiden		
40. Bestimmung der Trockenmasse		
41. Broschieren	1 000 % Wasser von 50°C bis 60°C	30
42. Spülen	mit heißem Wasser	10
43. Entfettung	300 % bis 800 % Wasser, heiß $0,5$ bis 8% Entfettungsmittel aus nichtionogenen und anionischen Emulgatoren bestehend. Die Einsatzmenge	15 bis 60
	an Entfettungsmittel richtet sich nach dem zu erzielenden Farbton	
44. Spülen	mit heißem Wasser	10
45. Färbung	je nach Farbton Kalt- oder Heißfärbung	
	mit Zwischenspülen	30 bis 120
46. Spülen	mit heißem Wasser	10 bis 30
47. Fettung	als Fettungsgemisch wird folgende Zusammensetzung verwendet: 2 % bis 6 % vollverseifbares, aus natürlichen und synthetischen Fettstoffen bestehendes säure- und elektrolytbeständiges Fettungsmittel 0,5 bis 5,0 % Alkylsulfat mit Anteil synthetischer Fettstoffe 1,0 bis 5,0 % Sulfatierungsgemisch tierischer, synthetischer und mineralischer Fettstoffe	45 bis 90
48. Absäuern	0,5 % Ameisensäure	20
49. Spülen	mit rel. kaltem Wasser, bis die Flotte klar ist	
50. Trocknung	auf Stangen ohne direkte Wärmezufuhr	
51. Borke	bei $19 \pm 1^\circ\text{C}$ und 65% rel. Luftfeuchte	6–8 Tage

Diese Technologie, die einen Rahmen für die Erfindung darstellt, ist nicht einengend zu sehen, sondern steckt den Bereich ab, in welchem die Mehrfachfettung vorgenommen wird. Unabhängig von der vorgegebenen Reihenfolge der Mehrfachfettung wird auch die Zwischenschaltung von Fettungen bei der Lederherstellung an anderen Stellen als in der Technologieübersicht angegeben vorgenommen.

Obwohl das Handschuhleder aus Schweinshautcroupons die Mehrfachfettung erhalten hat, liegt der Fettgehalt im zulässigen Bereich des Standards. Nach TGL 9147 „Handschuhleder“ darf das extrahierbare Fett als Dichlormethanextrakt bei chromgegerbten Ledern 18 % nicht übersteigen. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gearbeiteten Leder zeigen einen Gehalt an extrahierbarem Fett zwischen 15 % und 16 %. Es erfolgt somit trotz der Mehrfachfettung keine Überfettung des Leders.

Beispiel

Im Beispiel wird nicht die ganze Technologie dargestellt, sondern nur die erfindungsgemäße Mehrfachfettung.

Als Hautmaterial werden die Croupons von Schweinen mittlerer Gewichtsklasse (Hybride) eingearbeitet.

Fettung im Nachäscher

1 % vollverseifbares Fettungsmittel aus natürlichen und synthetischen Fettstoffen, säure- und elektrolytbeständig

Laufzeit 120 Minuten

Fettung vor der Chromgerbung

0,5 % vollverseifbares Fettungsmittel aus natürlichen und synthetischen Fettstoffen, säure- und elektrolytbeständig

Laufzeit 30 Minuten

Fettung nach dem Falzen

ein Strich mit der Bürste

oxidiertes und sulfitiertes Seetieröl zugedeckt liegen lassen

Fettung nach dem Broschieren mit Fettungsgemisch

7 % vollverseifbares Fettungsmittel aus natürlichen und synthetischen Fettstoffen, säure- und elektrolytbeständig

5 % oxidiertes und sulfitiertes Seetieröl

Laufzeit 30 Minuten

Fettung vor der Färbung mit Fettungsgemisch

1 % vollverseifbares Fettungsmittel aus natürlichen und synthetischen Fettstoffen, säure- und elektrolytbeständig

1 % oxidiertes und sulfitiertes Seetieröl

Laufzeit 30 Minuten

Fettung nach der Färbung mit Fettungsgemisch

4 % oxidiertes und sulfitiertes Seetieröl

2 % Alkylsulfat mit Anteilen synthetischer Fettstoffe

3 % Sulfatierungsgemisch tierischer, synthetischer und mineralischer Fettstoffe

Laufzeit 60 Minuten

Die Fettmenge für die Fettung im Nachäscher wird berechnet auf die Entspeckmasse.
Die Fettmenge für die Fettung vor der Chromgerbung wird berechnet auf die Blößenmasse.
Die Fettmenge für die Fettung nach dem Falzen wird berechnet auf die Falzmasse.
Die Fettmenge für die Fettung nach dem Broschieren wird berechnet auf die Falzmasse.
Die Fettmenge für die Fettung vor der Färbung wird berechnet auf die Falzmasse.
Die Fettmenge für die Fettung nach der Färbung wird berechnet auf die Trockenmasse.
