

114 Untersuchungen über die Möglichkeiten der Durchführung der Nasszurichtung im Durchlaufverfahren aus dem Jahre 1974

Von H. Herfeld und K. Schmidt

Der durchgeführten Arbeit war die Aufgabe gestellt, zu klären, ob die gesamte Nasszurichtung (Neutralisation, Nachgerbung, Färbung und Fettung) im Durchlaufverfahren durchgeführt werden kann. Entsprechend wurden zunächst für jeden Einzelprozess die optimalen Bedingungen ermittelt, die es gestatten, mit feuchtem, lediglich gut abgewelktem Leder in einer brauchbaren Kontaktzeit von nicht über 60 Sekunden eine brauchbare Tiefenwirkung zu erreichen. Nachdem sich bei diesen Untersuchungen ein Durchlaufverfahren für die Nasszurichtung als grundsätzlich einsetzbar erwies, wurden in weiteren Versuchen mit einem Zweiwalzen-Versuchs-Foulard Arbeitsvorschläge für die praktische Durchführung der Nasszurichtung im Durchlaufverfahren entwickelt und erprobt. Dabei erwies sich als ratsam, Neutralisation und Nachgerbung in getrennten Bädern vorzunehmen, während Färbung und Fettung im gleichen Bad erfolgen können. Zwischen jedem Bad ist ein Abwelkprozess einzuschalten. Die erhaltenen Leder wiesen einwandfreie Beschaffenheit und chemische Zusammensetzung auf. Die Durchführung der Nasszurichtung im Durchlaufverfahren ist also grundsätzlich durchführbar und gestattet damit, in diesem Stadium eine weitere Rationalisierung zu erreichen.

Investigations connected with the possibilities of wet-dressing in a throughput process.

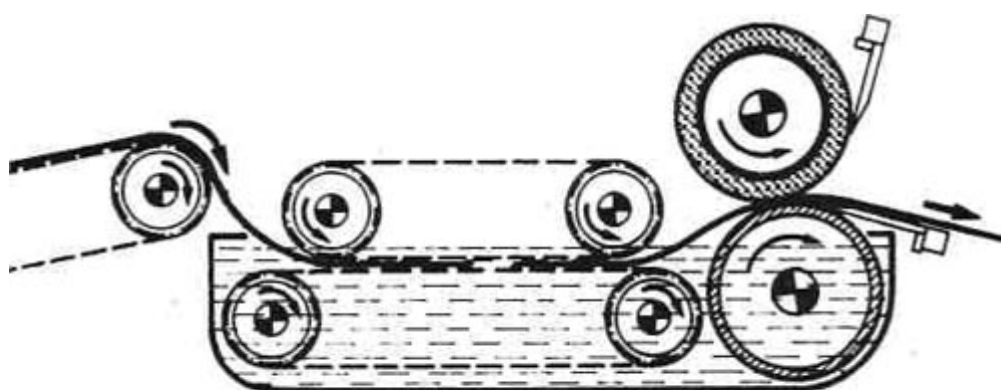
The objective of the outlined work was to clarify, whether all the wetdressing Operations (neutralisation, retannage, dyeing and fat-liquoring) could be carried out in a throughput process. Accordingly, it was decided to first establish for each process stage the Optimum conditions, which would allow an acceptable degree of penetration to be attained on damp, particularly well ssmmed leather in a permis-sible contact time of not more than 60 seconds. After these experi-ments indicated that a throughout System could in principle be used for wet-dressing processes, practical working methods were de-veloped and proven on a double-roller experimental Foulard in a further series of trials. It was found to be advisable to carry out neutralisation and retannage in separate liquors, whilst dyeing and fatliquoring could be processed in the same bath. A sammying process is essential between each bath. This leathers produced by this system showed satisfactory properties and Chemical composition.

In principle wet-dressing Operations can be processed in a through-puth system and therefore enables further rationalisation to be-achieved at this stage.

Die häufig wechselnden modischen Anforderungen an Leder machen es insbesondere auf dem

Schuhsektor erforderlich, Lieferungen und Nachlieferungen bei Oberleder möglichst rasch vornehmen zu können. Daher hat sich seit Jahren die Arbeitsweise eingeführt, die Leder in einheitlicher Grundfärbung auf ein Zwischenlager zu nehmen und von dort die Färbung mit Anilinfarbstoffen durch eine sogenannte „Kopffärbung“, d.h. durch nachträgliches Aufgießen, Aufplüschchen oder Aufspritzen der Farblösung der Endfärbung im gewünschten Farbton vorzunehmen. Da diese Kopffärbung aber gewisse Nachteile hat (geringere Tiefe der Einfärbung, ungenügende Echtheit der Färbung, Rückseite nicht im gleichen Farbton gefärbt), wurde von der Lederfabrik Staub & Co. in Mennedorf/Schweiz die Multimac-Durchlaufmaschine entwickelt, um trockene Leder im Durchlaufverfahren zu färben, indem man die Leder zwischen 2 Drahtgeflechtbändern aus V4A-Stahl durch eine mit Farbflotte gefüllte beheizte Wanne transportiert, wobei die Farbstofflösung durch das trockene Leder rasch aufgesaugt wird und damit kurzfristig eine vollständige Durchfärbung erreicht werden kann (Bild 1). Die Verweilzeit in der Flotte dauert 10 bis 20 Sekunden, die Flottenmenge wird durch Nachpumpen von Lösung stets konstant gehalten. Dann wird das Leder zwischen einem Walzenpaar abgepresst, die abgepresste Restflotte fließt wieder in das Farbbad zurück. Die Zeitdauer des Durchlaufes kann in weiten Grenzen durch Änderung der Durchlaufgeschwindigkeit oder der Wannenzlänge variiert werden.

Bild 1



*Bild 1: Schemazeichnung der Multimac-Durchlaufmaschine
(Trockentechnik GmbH, Ilomberg/Niederrhein)*

Als Vorteile dieses Verfahrens werden neben der raschen Durchführung und der einheitlichen Färbung der Ober- und Unterseite vor allem eine gute Durchfärbung des Leders, eine höhere Gleichmäßigkeit der Färbung (narbenbeschädigte Stellen markieren sich nicht so stark durch andersartige Färbung) und bessere Echtheitseigenschaften angeführt. Über das Arbeiten mit der Multimac-Maschine für die Nachfärbung wurde eingehend berichtet. Nach Mitteilung der Praxis kann allerdings die gewünschte Durchfärbung nicht in allen Fällen zuverlässig erreicht werden, was vom Saugvermögen des Leders und daher von der Art der Vorfettung abhängt. Es können nur ausgewählte Farbstoffe eingesetzt werden, namentlich solche mit niedrigerem Salzgehalt, um ein zu starkes Anreichern an Salzen in der Flotte zu vermeiden.

Nun ergab sich aber die Frage, ob ein solches Durchlaufverfahren nicht auch im größeren Umfang eingesetzt werden könne, also alle Prozesse der Nasszurichtung (Neutralisation, Nachgerbung, Färbung und Fettung) in dieser Weise durchgeführt werden könnten. Luck hat eine solche Möglichkeit bereits als im Prinzip möglich angeführt, ohne aber über praktische Erfahrungen berichten zu können. Plotnikow hat über einige Versuche des Fettens feuchter Leder in der Multimac-Maschine berichtet und dabei auch auf die Möglichkeit hingewiesen, alle 4 Prozesse der Nasszurichtung so durchzuführen. Hierbei muss allerdings mit feuchtem Leder gearbeitet werden, der starke

Aufsaugeneffekt, der bei trockenen Ledern besteht, entfällt also weitgehend, und es erschien daher fraglich, ob bei feuchten Ledern eine genügend rasche Diffusion der Chemikalien, Gerb-, Färb- und Fettstoffe in die Haut erreicht werden kann, um das Durchlaufverfahren überhaupt anwenden zu können.

Der durchgeführten Arbeit war also die Aufgabe gestellt, zu dieser Frage auf breiter Basis systematische Untersuchungen durchzuführen, um zu klären, ob und in welchen Produktionsstadien das Durchlaufverfahren angewandt werden kann, und bejahendenfalls zu ermitteln, unter welchen Verhältnissen und Arbeitsbedingungen ein solches Durchlaufverfahren anstelle des bisherigen diskontinuierlichen Arbeitens im Fass bei den Nassprozessen der Zurichtung eingesetzt werden kann. Ein solches Verfahren hätte einmal die wesentlichen Vorteile der rascheren Durchführung und der Einsparung von Arbeitskräften, da diskontinuierliche Arbeiten stets arbeits- und zeitaufwendiger als ein Arbeiten im kontinuierlichen Durchlaufprozess sind. Zum anderen würde ein solches Verfahren eine raschere Anpassung der gesamten Nasszurichtung an die ständig wechselnden modischen und qualitätsmäßigen Gegebenheiten erleichtern und als Folge einer gleichmäßigeren Prozessdurchführung eine Verbesserung des Sortiments und der Lederqualität ermöglichen lassen und insgesamt Anregungen für die Bestrebung der Rationalisierung der Produktionsvorgänge geben.

I. Kann die Nasszurichtung an feuchten Ledern überhaupt durchgeführt werden?

Um die gestellten Fragen beantworten zu können, war im ersten Teil unserer Untersuchungen zunächst für jeden Einzelprozess zu klären, ob es möglich sei, die Durchführung der Prozesse mit feuchtem, lediglich gut abgewelktem Leder in einer brauchbaren Kontaktzeit zu erreichen. Die Veröffentlichungen über den Färbeprozess trockener Leder in der Multimac-Maschine sprechen von einer Kontaktzeit im Bad von 10 bis 20 Sekunden, und auch beim Arbeiten im feuchten Zustand sollte die Zeit nicht wesentlich größer werden. Sie könnte apparativ verlängert werden, wenn man das Transportband langsamer laufen lässt oder die Wanne verlängert, aber beides ist aus wirtschaftlichen Gründen nur im beschränkten Umfange möglich, da es ja der Sinn dieser Arbeitsweise ist, die Prozesse kurzfristig durchzuführen, und da es andererseits unerwünscht ist, die Restflotten zu groß zu halten, worauf wir später noch zurückkommen. Die Untersuchungen dieses Teils wurden vorwiegend mit Kernspaltleder von 1,8 mm Stärke, bei einigen Untersuchungsreihen auch mit Narbenleder gleicher Stärke durchgeführt. Wasserwerkstattarbeiten und Gerbung waren wie für Chromoberleder üblich vorgenommen worden, die gegerbten Leder lagen im feuchten, abgewelkten Zustand für die Untersuchungen vor. Es war für jeden Arbeitsgang zu untersuchen, wie die Tiefenwirkung der Chemikalien durch die Art der eingesetzten Chemikalien und die Variation von Konzentration, Temperatur und Kontaktzeit variiert werden kann. Dabei war für jeden Arbeitsvorgang auch zu klären, ob als Lösungsmittel nur Wasser verwendet werden kann, oder ob die anteilige Mitverwendung von wasserlöslichen organischen Lösungsmitteln oder der Einsatz von Netzmitteln Vorteile ergibt. Da die Klärung dieser Fragen an kleineren Stücken möglich war, brauchte in diesem Stadium der Untersuchungen noch keine Durchlaufmaschine eingesetzt werden, sondern es genügte, die Proben in die jeweilige Flotte einzutauchen und in der Flotte von Hand leicht zu bewegen.

1. Neutralisation

Für die vergleichenden Untersuchungen der Neutralisation wurden als Neutralisationsmittel Natriumbikarbonat, Natriumsulfit, Natriumformiat, Neutrigan und Coriagen N verwendet und in Konzentrationen von 2,5-, 5- und 10% angewandt. Die Eintauchdauer betrug 10 und 20 Sekunden, die Temperatur des Bades 35° C, als Lösungsmittel wurde ausschließlich Wasser verwendet. Die Proben, die vor dem Neutralisieren einen pH-Wert von etwa 3,2 aufwiesen, wurden zunächst gründlich abgewelkt und dann getaucht. Nach der Neutralisation wurden sie wieder abgewelkt, in 3 gleich dicke Schichten gespalten, durch Aufstreichen einer Fett-Emulsion leicht gefettet, aufgetrocknet und dann in jeder Schicht der pH-Wert ermittelt.

Die Ergebnisse in Tabelle 1 zeigen, dass es möglich ist, in einer Zeit von 10 bis 20 Sekunden eine einwandfreie Neutralisation im Durchlaufverfahren durchzuführen und gleichzeitig eine genügende Tiefenwirkung zu erhalten. Dabei müssen allerdings höhere Konzentrationen von 5 bis 10% der Neutralisationsmittel angewandt werden. Natriumbikarbonat scheidet unter diesen Bedingungen aus, weil die Lösung in so hoher Konzentration zu stark alkalisch reagiert und dann die Gefahr der Übereutralisation der Außenschichten und damit der Verschlechterung des Narbenbildes und einer teilweisen Entgerbung der Außenschichten nicht auszuschließen ist.

Tabelle 1

pH-Wert der neutralisierten Leder
(pH-Wert vorher 3,22)

Tauchdauer		10 Sekunden					20 Sekunden				
Konz.	Spalt	Na HCO ₃	Na ₂ SO ₃	HCOO Na	Neutrigan	Coriagen N	Na HCO ₃	Na ₂ SO ₃	HCOO Na	Neutrigan	Coriagen N
2,5%	oben	4,52	4,20	3,88	3,91	3,42	5,00	4,27	3,92	3,94	3,63
	mitte	3,86	3,87	3,75	3,78	3,33	4,16	3,93	3,85	3,83	3,43
	unten	4,58	4,04	3,86	3,89	3,48	4,73	4,15	3,98	3,92	3,70
5,0%	oben	5,00	4,47	4,15	4,15	3,72	5,64	4,58	4,23	4,22	3,87
	mitte	4,00	4,00	4,09	3,82	3,55	4,40	4,20	4,15	3,89	3,63
	unten	4,81	4,34	4,13	4,20	3,85	5,23	4,44	4,28	4,28	4,00
10,0%	oben	5,53	4,82	4,52	4,72	4,39	6,53	4,98	4,62	4,78	4,48
	mitte	4,84	4,19	4,38	4,13	3,94	5,71	4,32	4,52	4,28	4,00
	unten	5,30	4,60	4,48	4,63	4,40	6,17	4,70	4,60	4,75	4,47

Außerdem zeigen die starken pH-Differenzen zwischen den Außenschichten und der Mittelzone, dass keine genügende Tiefenwirkung erreicht werden konnte. Die übrigen Neutralisationsmittel dagegen, insbesondere die Alkalisalze von organischen Säuren können auch in höheren Konzentrationen eingesetzt werden, ohne dass diese Nachteile zu befürchten sind. Die gleichmäßigste Durchneutralisation wurde unter diesen Bedingungen mit Natriumformiat erhalten, wobei schon ein Einsatz von 5% ausreicht, um auch in 10 Sekunden in der Innenzone im pH-Wert über 4 zu kommen. Coriagen N ergab teilweise eine ähnlich gleichmäßige Durchneutralisation, lag aber im pH-Wert ganz allgemein hinter Natriumformiat zurück. Da aber im Hinblick auf die Lederqualität keine zu hohe Neutralisation angestrebt wird und ausreichend ist, dass der pH-Wert in den Einzelschichten im Bereich von 3,7 bis 4,2 liegt, können im Prinzip alle 4 angewandten Neutralisationsmittel, außer Bikarbonat, angewandt werden.

Weitere Untersuchungen haben gezeigt, dass es auch bei der Durchlaufneutralisation im allgemeinen zweckmäßig ist, gleichzeitig einen neutralisierend wirkenden synthetischen Gerbstoff zuzusetzen, um damit für die nachfolgende Nachgerbung mit pflanzlichen und synthetischen Gerbstoffen eine

Reservierung der Bindungsstellen in den Außenschichten zu erreichen. Schließlich haben die Untersuchungen auch die Mitverwendung eines Netzmittels bei der Neutralisation zweckmäßig erscheinen lassen, nicht so sehr im Hinblick auf die Neutralisation selbst, die auch ohne Anwendung von Netzmitteln in einer Zeit von 15 bis 20 Sekunden mit genügender Tiefenwirkung erreicht werden kann, als vielmehr im Hinblick auf die nachfolgende Nachgerbung mit pflanzlichen und synthetischen Gerbstoffen, die schneller und gleichmäßiger verlief, wenn schon bei der Neutralisation eine gewisse Netzmittelreserve in das Leder gebracht wurde.

Auf Grund der durchgeführten Untersuchungen haben wir bei allen weiteren Versuchsreihen mit einer Mischung von 10% Natriumformiat, 10% Tanigan P 2 und 5% Netzmittel (Amollan P), auf Neutralisationsflotte bezogen, bei einer Temperatur von 35° C und einer Kontaktzeit von 15 Sekunden gearbeitet. Dabei kann ganz allgemein in rein wässriger Lösung gearbeitet werden, die Mitverwendung von organischen Lösungsmitteln ist in diesem Stadium nicht erforderlich.

2. Nachgerbung

Um die Nachgerbung im Durchlaufverfahren in genügend rascher Zeit durchführen zu können, kommen nur eine geringe Anzahl pflanzlicher Gerbstoffe in Frage, die von Haus aus ein gutes Eindringvermögen besitzen und sich relativ kieinteilig lösen. Die Untersuchungen wurden zunächst mit Mimosaextrakt durchgeführt, die Konzentration der Gerbstofflösungen zwischen 2,5 und 20% Reingerbstoff, die Kontaktzeit zwischen 10 und 20 Sekunden und die Temperatur zwischen 35 und 60° C variiert. Die Leder wurden zuvor nach der oben angegebenen Rezeptur neutralisiert, dann gründlich abgewelkt und in der Nachgerbflotte hängend leicht bewegt. Nach der Nachgerbung wurden Dünnschnitte angefertigt und die Eindringtiefe unter dem Mikroskop ausgemessen, wobei die Schnitte zunächst eine Bichromatbehandlung erhielten, da durch die oxydative Dunklung der Gerbstoffe die Ausmessung leichter erkenntlich war.

Hier ergaben sich natürlich zwischen den einzelnen Schnitten gewisse Unterschiedlichkeiten, die Werte in Tabelle 2 stellen die Mittelwerte einer Reihe von Ausmessungen dar, wobei immer die Eindringtiefe von Narben- und Fleischseite zusammengerechnet und in Prozent der Gesamtdicke des Hautschnittes berechnet wurde. Die Werte zeigen mit zunehmender Konzentration eine deutliche Steigerung der Eindringtiefe, die bei 2,5- und 5%iger Gerbstofflösung noch relativ gering war, bei höheren Konzentrationen dann aber erheblich zunahm, wobei erwartungsgemäß bei 20% Reingerbstoff die höchsten Werte erhalten wurden. Bei 60° C waren die Durchdringungswerte erheblich besser als bei 35° C, wobei auch dieser Unterschied sich bei höheren Konzentrationen besonders deutlich bemerkbar machte. Ebenso war mit zunehmender Zeitdauer eine deutliche Steigerung der Eindringtiefe festzustellen, so dass bei Anwendung einer auf Reingerbstoff 20%igen Lösung bei 60° C und einer Einwirkungsdauer von 20 Sekunden eine Eindringtiefe des Gerbstoffes von Narben- und Fleischseite zusammen von rund 50% der Hautdicke erreicht werden konnte.

Tabelle 2

Tabelle 2

Prozentuale Eindringtiefe des Mimosagerbstoffes von Narben- und Fleischseite zusammen

Temperatur	35° C		60° C	
	10 Sek.	20 Sek.	10 Sek.	20 Sek.
2,5% Rg	19,7	21,3	21,2	23,2
5,0% Rg	24,4	26,2	26,1	28,1
10,0% Rg	27,5	29,5	31,1	34,3
15,0% Rg	28,5	36,2	39,0	41,0
20,0% Rg	31,9	38,3	46,5	50,8

In einer weiteren Reihe wurden unter diesen Bedingungen verschiedene pflanzliche und synthetische Gerbmaterien nebeneinander geprüft. Die dabei erhaltenen Ergebnisse in Tabelle 3 zeigen das beste Eindringvermögen bei Mimosa-Extrakt und gesüßtem Kastanienholz-Extrakt. Sulfittierter Quebrachoextrakt lag in der Eindringtiefe etwas niedriger, doch waren die Unterschiede noch verhältnismäßig gering. Bei den synthetischen Gerbstoffen wurde unter den gleichen Arbeitsbedingungen eine durchweg geringere Eindringtiefe festgestellt. Die in Tabelle 3 angeführten pH-Werte zeigen erneut, dass bei Einsatz der im vorhergehenden Abschnitt erarbeiteten Neutralisationsbedingungen eine gute Durchschnittsneutralisation erreicht werden konnte, wobei die pH-Werte hier erst nach der Nachgerbung mit den pflanzlichen und synthetischen Gerbstoffen ermittelt wurden.

Tabelle 3

Tabelle 3

Eindringtiefe und pH-Wert bei Einsatz verschiedener pflanzlicher und synthetischer Gerbstoffe

	% Eindringstufe Narben- und Fleischseite zusammen	pH-Wert des Leders		
		oben	mitte	unten
Mimosa	50	3,92	3,87	3,90
Quebracho sulf.	46	4,00	3,98	4,07
Kastanie gesüßt	55	3,87	3,80	3,91
Tanigan BN	38	4,17	4,06	4,19
Tanigan Qu	35	4,09	4,02	4,12
Basyntan N	33	4,25	4,12	4,27
Basyntan J	33	4,30	4,04	4,28
Tanicor HSN	28	4,20	4,12	4,18
Irgatan RBL	29	4,35	4,20	4,31

Wir haben unter gleichen Versuchsbedingungen eine Reihe weiterer Versuchsreihen durchgeführt, über deren Ergebnisse folgendes festgestellt werden kann:

1.) Eine Verlängerung der Tauchzeit bis zu 60 Sekunden ergab eine sehr deutliche Verbesserung der Eindringtiefe bis zu 75- bis 85% der Gesamtdicke der Haut, wobei die erhaltenen Ausmessungsbefunde vor allem gleichmäßiger waren und die strukturellen Unterschiedlichkeiten sich nicht mehr so stark auswirkten. Daher haben wir bei den in Abschnitt II zu erläuternden Durchlaufversuchen bei der Nachgerbung die Einwirkungszeit auf 60 Sekunden gesteigert.

2.) Der Einsatz steigender Menge eines anionischen Lickeröls schon zusammen mit den pflanzlichen Gerbstoffen hat keine Vorteile ergeben, eher eine Behinderung des Eindringens der pflanzlichen Gerbstoffe, was ohne Zweifel darauf zurückzuführen ist, dass die um die Bindungsgruppen konkurrierenden Fettstoffe bei der nur kurzen Einwirkungsdauer die Gerbstoffmoleküle eher daran hinderten, genügend rasch in das Fasergefüge einzudringen. Die Möglichkeit, Nachgerbung und Fattung im gemeinsamen Bad durchzuführen, musste nach diesen Ergebnissen als unzweckmäßig angesehen werden.

3.) Der Einsatz anionischer Netzmittel im Gerbstoffbad hat bei der Durchführung der Nachgerbung selbst keine Vorteile ergeben. Dagegen hat sich als vorteilhaft erwiesen, 5% Netzmittel schon bei der Neutralisation einzusetzen, weil dann eine deutliche Verbesserung des Eindringvermögens bei der nachfolgenden Nachgerbung festgestellt werden konnte.

4.) Der Einsatz von neutralisierend wirkenden synthetischen Gerbstoffen bei der Neutralisation erhöhte die Eindringgeschwindigkeit der pflanzlichen Gerbstoffe merklich, insbesondere wenn die letzteren in Lösungen mit 10 bis 20% Reingerbstoff eingesetzt wurden. Vor allem aber war deutlich eine bessere Narbenelastizität festzustellen.

Wir haben teilweise das Wasser durch 10 bzw. 20% Isopropanol ersetzt. Auch bei diesen Versuchen haben sich keine Schwierigkeiten, aber auch keine besonderen Vorteile ergeben.

3. Lederfärbung

Auf dem Gebiet der Färbung mit anionischen Farbstoffen wurden im Rahmen dieser Arbeit Untersuchungen nur im beschränkten Umfange durchgeführt, da die Ergebnisse mit der Multimac-Maschine, die in früheren Veröffentlichungen mitgeteilt wurden, bereits eine wesentliche Klärung erbracht hatten. Unsere Untersuchungen haben bestätigen können, dass eine entsprechende Auswahl getroffen werden muss, wobei insbesondere ein gutes Diffusionsvermögen entscheidend ist, aber auch ein hoher Salzgehalt im Farbstoff vermieden werden sollte, weil sich sonst leicht nachträglich Salzausschläge auf dem Leder ergeben und die Anreicherung an Salz in der Farbflotte mit zunehmender Verwendungsdauer des Bades die Eindringtiefe beeinträchtigt. Daher werden von der chemischen Industrie Farbstoffreihen angeboten, die sich für eine Durchlauffärbung am besten bewährt haben.

Wir haben unsere Untersuchungen speziell mit 1,2-Metallkomplexfarbstoffen durchgeführt, und zwar mit solchen Produkten, die von der chemischen Industrie hierfür besonders empfohlen wurden. Anionische Driver können zur Beschleunigung des Einfärbens und zur Verbesserung der Egalität mit eingesetzt werden. Wir haben solche Produkte nicht verwendet, da uns die Egalität der hier erreichten Färbungen befriedigte, aber je nach der Saugfähigkeit des jeweiligen Lederfabrikats können sich hier Variationen erforderlich machen. Dagegen haben wir teilweise Wasser durch organische, mit Wasser mischbare Lösungsmittel, wie Äthanol, Propanol, Isopropanol oder Äthylglykol ersetzt (z. B. 150 Isopropanol + 850 Wasser) und damit eine wesentliche Verbesserung der Eindringtiefe erreicht. Der mengenmäßige Anteil wird auch hier je nach dem Saugvermögen des verwendeten Leders

entsprechend einzustellen sein.

4. Fettung des Leders

Bei den durchgeführten Fettungsversuchen haben wir mit 4 verschiedenen Fettungsmitteln gearbeitet, einem sulfonierten Klauenöl (Produkt 1), einem sulfonierten Tran (Produkt 2) und 2 synthetischen Fettungsprodukten (Produkt 3 und 4). Diese Produkte wurden mit 20% Reinfett eingesetzt, die Tauchdauer zwischen 10 und 15 Sekunden, die Temperatur zwischen 40 und 70° variiert. Nach Beendigung der Fettung wurden die Leder abgewelkt, aufgetrocknet, in 3 Schichten von etwa gleicher Stärke gespalten und dann Fettbestimmungen vorgenommen. Die Ergebnisse in Tabelle 4 zeigen, dass sich die verschiedenen Fettungsmittel stark unterschiedlich verhielten, wobei erwartungsgemäß die Aufnahme der Fette mit zunehmender Temperatur und zunehmender Einwirkungsdauer gesteigert wurde. Unter den 4 eingesetzten Fettungsmitteln war das Produkt 2 sowohl hinsichtlich der Gesamtaufnahme wie auch in Bezug auf die Tiefenwirkung am günstigsten zu bewerten. Dann folgte das Produkt 4, obwohl die Tiefenwirkung hier wesentlich niedriger lag, und hinsichtlich der Aufnahme verhielten sich die Produkte 1 und 3 am ungünstigsten. Wir sind nach dem Ergebnis dieser und weiterer Untersuchungen der Auffassung, dass die Temperatur nicht über 55 bis 60° C gesteigert werden und die Fettungsdauer zur Erreichung einer genügenden Tiefenwirkung mindestens 20 Sekunden betragen sollte.

Wir haben später noch weitere Untersuchungen durchgeführt, bei denen ein Teil des Wassers durch organische Lösungsmittel, wie Isopropanol oder Äthylglykol ersetzt wurde. Dabei zeigte sich, dass eine solche Mitverwendung von großem Vorteil sein kann, da die Fettaufnahme rascher erfolgte und außerdem die Tiefenwirkung wesentlich verbessert werden konnte. Die Mitverwendung zusätzlicher Emulgatoren hat in unserem Falle keine besondere Verbesserung der Tiefenwirkung erbracht oder zumindest war die Verbesserung hier wesentlich geringer als die, die wir durch die Mitverwendung von organischen Lösungsmitteln erhielten. Es soll aber nicht ausgeschlossen werden, dass unter Umständen bei anderen Fettungsmitteln auch eine Mitverwendung von Emulgatoren von Vorteil sein kann.

Tabelle 4

Tabelle 4 Fettaufnahme und -verteilung
(% Fett auf Trockensubstanz)

Temp.	Spalt	10 Sekunden				15 Sekunden			
		1	2	3	4	1	2	3	4
40°	oben	4,8	6,1	3,2	6,1	7,1	8,6	5,4	6,5
	mitte	1,4	2,8	1,0	0,9	1,8	3,9	1,2	1,2
	unten	5,8	9,5	4,4	5,9	7,9	10,7	5,0	8,3
55°	oben	5,4	7,8	3,9	7,1	7,1	9,5	5,9	8,6
	mitte	1,6	3,0	1,3	1,0	2,4	4,4	1,5	3,1
	unten	6,8	10,1	4,9	6,9	7,9	11,5	5,2	11,3
70°	oben	7,1	8,2	4,4	7,7	7,3	10,1	6,7	9,9
	mitte	1,4	3,0	1,5	1,1	1,8	6,2	1,7	1,7
	unten	6,8	9,5	5,6	7,3	8,5	12,1	6,3	8,0

II. Wie wird die Nasszurichtung im Durchlaufverfahren vorgenommen?

Es war nicht die Aufgabe unserer Untersuchungen zu prüfen, ob die Multimac-Maschine in der jetzigen Form zweckmäßig ist, oder ob es preiswertere oder auch in der technologischen Durchführung günstigere Lösungen gibt. Das sind verfahrenstechnische Fragen, die in anderem Zusammenhang geklärt werden müssten. In diesem Zusammenhang sei auch erwähnt, dass Kessler auf der VGCT-Tagung in Mainz über ein patentrechtlich geschütztes Verfahren berichtet hat, bei dem ein anderer Wirkungsmechanismus als bei der Multimac-Maschine angewandt wird, wobei durch eine Vielzahl von Walzenpaaren in einer Wanne die Leder innerhalb der Flotte wiederholt zusammengepresst und wieder entspannt werden, so dass ein ständig sich wiederholendes Abwelken und Wiedervollsaugen mit Flüssigkeit erfolgt, wodurch die Diffusion und Tiefenwirkung wesentlich gesteigert werden soll. Sicher wird die so bewirkte Pumpwirkung sich in Tiefenwirkung und Beschleunigung anders auswirken als die Wirkungsweise der Multimac-Maschine, bei der das Hautmaterial lediglich durch die Flotte zwischen Gittern durchtransportiert wird. Unsere Untersuchungen hatten sich dagegen lediglich mit der technologischen Frage zu beschäftigen, wie überhaupt ein Durchlaufverfahren für alle 4 Prozesse der Nasszurichtung durchgeführt werden kann, nachdem auf Grund der bisher erhaltenen und in den vorhergehenden Abschnitten diskutierten Ergebnisse ein Durchlaufverfahren für die von uns untersuchten Prozesse grundsätzlich durchaus einsetzbar erschien.

Da uns die Multimac-Maschine im Hinblick auf den benötigten großen Leder- und Chemikalieneinsatz für Versuchszwecke nicht sehr geeignet erschien, arbeiteten wir mit einem Zweiwalzen-Versuchsfoulard mit einer Arbeitsbreite von 450 mm und einen Flottentrog aus V4A-Stahl, wie er in der Textilindustrie üblich ist, der mit automatischer Temperaturegelung, regelbarer Durchlaufgeschwindigkeit zwischen 1 und 30 m/Minute, sowie mit Abquetschvorrichtung am Ende des Prozesses mit stufenlos regulierbarem Druck von 0-45 kg/cm und Flottenrücklaufblech ausgerüstet war (Bild 2). Im wesentlichen sollten sich die Untersuchungen darauf erstrecken, anhand der bisher erarbeiteten Unterlagen bei verschiedenen Lederarten eine kontinuierliche Nasszurichtung durchzuführen, um damit die praktische Durchführung zu erproben und Arbeitsvorschläge für die Nasszurichtung im Durchlaufverfahren zu erarbeiten. Dabei war natürlich auch zu klären, wie sich die einzelnen Flotten bei längerer Anwendung in ihrer Zusammensetzung ändern und wie dadurch unter Umständen Diffusion und Bindung der Chemikalien in die Haut beeinflusst werden können. Gerade diesem letzten Punkt, wie sich die Zusammensetzung der Lösungen und die Qualität der Leder bei längerer Anwendung der gleichen Lösung ändern, haben wir unsere besondere Aufmerksamkeit geschenkt, da die Rentabilität des Verfahrens hiervon in entscheidendem Umfange abhängig sein kann. Bei der Durchführung unserer Versuche haben sich folgende Richtlinien ergeben:

Bild 2



*Bild 2: Zweiwalzen-Versuchsfoulard
(Ernst Benz, Rümlang-Zürich)*

1.) Um überhaupt nach dem Foulard-Prinzip arbeiten zu können, haben wir nicht einzelne Häute oder Felle verwendet, sondern lange Lederbahnen von 400 mm Breite und variabler Länge hergestellt, wobei die einzelnen Lederstreifen miteinander verknüpft wurden. Die maximale Länge dieser Lederbänder betrug 120 m, was etwa einer hintereinanderfolgenden Einarbeitung von 50 Hälften entsprechen dürfte.

2.) Es ist dringend erforderlich, zwischen jedem Teilprozess einen Abwelkvorgang einzuschalten. Wenn also die 4 oben angeführten Einzelprozesse der Nasszurichtung nacheinander durchgeführt werden sollen, müsste man mit 4 Wannen arbeiten und zwischen jeder Wanne eine Abwelkpresse einschalten, weil dadurch die Aufnahme und Diffusion der Chemikalien im nachfolgenden Vorgang entscheidend beeinflusst wird.

3.) In diesem Zusammenhang ergibt sich naturgemäß auch die Frage, ob man unter Umständen zur

Vereinfachung der Apparatur einzelne Vorgänge miteinander kombinieren kann. Folachier hat über Untersuchungen berichtet, beim Arbeiten im Fass die 4 angeführten Prozesse nicht nacheinander sondern gemeinsam durchzuführen, wobei als Vorteile insbesondere eine Abkürzung der Gesamtarbeitszeit und Verringerung des Wasserbedarfs angeführt wurden. Auch wir haben Versuche nach dieser Richtung hin durchgeführt, aber eine gemeinsame Durchführung nicht zweckmäßig gefunden. Die Neutralisation soll in ihrer Intensität die Tiefenwirkung der nachfolgenden Prozesse steuern und dieser Steuereffekt geht mehr oder weniger verloren, wenn Gerb-, Färb- und Fettstoffe schon anwesend sind. Auch die Kombination der Nachgerbung mit pflanzlichen und synthetischen Stoffen und der Färbung und Fettung hat sich nicht bewährt, da es sich bei allen 3 Prozessen um anionische Stoffe handelt, die bei gleichzeitigem Einsatz in einen Kampf um die Bindungsstellen kommen, wodurch die Gleichmäßigkeit der Diffusion und Bindung ungünstig beeinflusst wird. Wohl ist es aber nach unseren Untersuchungen ohne weiteres möglich, das Färben und Fetten im gemeinsamen Bad durchzuführen und wir haben daher unsere Untersuchungen 3-teilig durchgeführt, indem im 1. Bad die Neutralisation, im 2. Bad die Gerbung und im 3. Bad die Färbung und Fettung gemeinsam vorgenommen wurden.

Unsere Untersuchungen wurden sowohl mit Spaltleder wie auch mit Narbenleder durchgeführt. In allen Fällen hat es sich um in üblicherweise hergestellte Chromleder von 1,8-2,0 mm Stärke gehandelt. Es würde zu weit führen, die vielen Untersuchungen im einzelnen zu beschreiben, die erforderlich waren, um schließlich zu einer brauchbaren Arbeitsweise zu führen. Wir geben in Tabelle 5 daher lediglich eine Arbeitsweise für Narbenrindoberleder wieder, die sich nach dem Ergebnis unserer Untersuchungen als Arbeitsvorschlag bewährt hat. Gleichzeitig verweisen wir auf die Angaben der Tabelle 6, in der die Veränderung der Zusammensetzung der Arbeitsflotten während der Durchlaufprozedur angegeben ist, wobei in diesem Falle mit einem Lederband von 120 m Länge, also rund 50 Hälften gearbeitet wurde. Tabelle 7 gibt schließlich die analytischen Feststellungen an den fertigen Ledern in verschiedenen Durchlaufstadien wieder, wobei die Prozentangaben auf Ledertrockensubstanz bezogen sind.

In allen Stadien haben wir mit 2 Lösungen gearbeitet. Einmal mussten wir für jeden Prozess eine Anfangsflotte festlegen, wobei die eingesetzten Mengen jeweils in g/l dieser Flotte angegeben sind. Zum anderen brauchten wir eine Zubesserungsflotte, die regelmäßig zufließt und so eingestellt sein musste, dass sich die Flüssigkeit des Bades auf dem gleichen Niveau hielt und außerdem die von dem durchlaufenden Leder aufgenommene Chemikalienmenge wieder ersetzt wurde.

Tabelle 5

Tabelle 5

Arbeitsvorschlag für die Naßzurichtung im Durchlaufverfahren

1. Neutralisation	35° C; 20 Sekunden
Anfangsflotte:	10% Natriumformat = 100 g/l 10% Tanigan P 2 = 100 g/l 5% Amollan P = 50 g/l
Zubesserung:	1% Natriumformat } auf Abwelkgewicht, 2% Tanigan P 2 } 1 : 1 in Wasser 0,5% Amollan P } gelöst
2. Nachgerbung	60° C, 60 Sekunden
Anfangsflotte:	20% Rg Mimosaextrakt = 200 Rg/l
Zubesserung:	5% Rg Mimosaextrakt auf Abwelkgewicht, 1 : 1 in Wasser gelöst
3. Färbung und Fettung	55° C; 60 Sekunden
Anfangsflotte:	20% Reinfett = 200 g/l 8% Farbstoff = 80 g/l gelöst in einer Mischung von 1/3 Äthylglycol und 2/3 Wasser
Zubesserung:	5% Reinfett } auf Abwelkgewicht, 2% Farbstoff } gelöst im gleichen Gemisch

Daher wurde für die Zusammensetzung dieses Bades die Menge auf Abwelkgewicht berechnet. In unserem Falle wurde das Lösen stets im Verhältnis 1 :1 vorgenommen, doch können bei anderen Arbeitsbedingungen oder anderen Lederarten auch andere Lösungsverhältnisse infrage kommen. Das Lösungsverhältnis ist stets so zu wählen, dass beim Zufluss der Zubesserungsflotte das Flüssigkeitsniveau in der Wanne auf gleicher Höhe gehalten wird und außerdem die von der Haut entnommenen Chemikalien wieder in gleicher Menge zugeführt werden.

Über die Neutralisation sind keine besonderen Angaben zu machen. Die von uns gewählte Zeitspanne beträgt 20 Sekunden, die Wanne braucht also nur 1/3 der Länge zu haben, die bei den nachfolgenden Prozessen der Nachgerbung und der Färbung und Fettung nötig ist. Die Zubesserungsflotte wurde langsam zulaufen gelassen und gleichzeitig das Arbeitsbad bewegt, um eine gute Durchmischung zu erreichen. Die Angaben der Tabelle 6 zeigen, dass auch bei einem so langen Durchgang sich die Zusammensetzung der Flotte nur verhältnismäßig wenig gändert hat und dass der pH-Wert nur geringfügig abgesunken ist. Man müsste vermutlich die Zubesserungsflotte, wenn man noch länger kontinuierlich arbeiten will, etwas stärker halten, um eine Konstanz zu erreichen, die aber schon im vorliegenden Falle weitgehend erreicht ist. Die Werte der Tabelle 7 zeigen, dass der pH-Wert des Leders sich während der ganzen Durchlaufzeit konstant auf etwa 4 eingestellt hat.

Tabelle 6

Tabelle 6
Veränderung der Arbeitsflotten während der Durchlaufprozedur

	vorher	nachher
Neutralisationsflotte		
Trockensubstanz g/l	187,3	173,9
pH	5,34	4,98
Nachgerbflotte		
Gerbstoff g/l	199,0	203,2
Nichtgerbstoffe g/l	53,8	80,1
Anteilzahl	78,7	71,7
pH-Wert	4,72	4,40
Färbe- und Fettungsflotte		
Petrolätherlösliches (Fett)	133,6	230,7
Alkohollösliches (Emulgator)	76,8	106,8
	<u>210,4</u>	<u>337,5</u>
Emulgatoranteil %	36,5	31,6

Die Nachgerbung wurde mit Mimosaextrakt bei 60 °C mit einer Zeitspanne von 60 Sekunden durchgeführt. Auch hierbei haben sich keine grundsätzlichen Schwierigkeiten ergeben. Der Gerbstoffgehalt der Nachgerbflotte ist etwa konstant geblieben, die Nichtgerbstoffe haben sich dagegen etwas gesteigert, so dass ein Absinken der Anteilzahl von 78,7 auf 71,1 eintrat. Das hat sich bei den bisherigen Versuchen noch nicht ungünstig ausgewirkt und wir sehen aus den Werten der Tabelle 7, dass die Durchgerbungszahl innerhalb normaler Schwankungen etwa konstant geblieben ist und dass auch hier die Eindringtiefe der Gerbstoffe zwischen 77 und 83% schwankt, also als sehr günstig angesprochen werden kann. Demgemäß hat sich bisher die Verschiebung des Verhältnisses von Gerbstoffen zu Nichtgerbstoffen noch nicht ungünstig ausgewirkt. Es muss aber damit gerechnet werden, dass die Nachgerbflotte nicht beliebig lange verwendet werden kann, sondern dass in gewissen Zeitabständen zum mindesten ein Teil der Flotte abgelassen und erneuert werden muss, da sonst unter Umständen eine zu starke Anreicherung an Nichtgerbstoffen ungünstige Einflüsse auf die Intensität der Nachgerbung und auf die Qualität des Leders haben kann.

Tabelle 7

Tabelle 7

Analyse der Leder mit steigender Durchlaufzeit, auf Ledertrockensubstanz bezogen

	3 m	30 m	70 m	120 m
% Mineralstoffe (Sulfatasche)	8,5	8,0	8,7	8,1
% Cr ₂ O ₃	5,2	5,5	5,3	5,2
% extrahierbares Fett	5,7	6,8	6,7	7,0
% gebundenes Fett	1,8	1,6	1,6	1,5
% Gesamtauswaschverlust	6,0	6,6	6,9	6,0
Durchgerbungszahl	26,1	25,6	23,9	24,0
pH-Wert	4,01	4,01	3,98	4,00
% Fettverteilung				
oben	7,6	10,4	9,3	10,3
mitte	3,6	4,1	4,5	4,4
unten	5,2	6,0	5,8	5,8
% Eindringtiefe				
Gerbstoffe	77	78	78	83
Farbstoffe	82	79	82	79
Benetzbarkeit in Sekunden				
Narbenseite	110	164	161	163
Fleischseite	16	20	19	22

Für die Färbung und Fettung zeigen die Ergebnisse in Tabelle 6 eine starke Zunahme des Gehaltes an fettenden Stoffen. Hier liegt also ohne Zweifel die Zubereitung höher als die Aufnahme der Fette durch das Leder, so dass es zweckmäßig ist, die hier zugeführte Fettmenge normalerweise zu kürzen. Entsprechend hat auf die Fettaufnahme im Laufe des Durchlaufs eine gewisse Steigerung erfahren, bei etwa konstantem Wert an gebundenem Fett hat der Gehalt an extrahierbarem Fett im Leder von 5,7 bis 7,0% zugenommen. Die Fettverteilung kann insgesamt als günstig angesprochen werden, durch die Verlängerung der Fettungsdauer auf 60 Minuten wurde die Fettaufnahme insgesamt wesentlich verbessert. Hier sei noch erwähnt, dass für die Fettung der gleiche sulfonierte Tran verwendet wurde, der sich bei den Versuchen in Abschnitt I als besonders günstig erwiesen hatte. Die Eindringtiefe des Farbstoffes betrug etwa 80%, das Leder war entsprechend nicht vollkommen durchgefärbt, aber es war doch eine weitgehende Durchfärbung erreicht worden. Die Oberflächenfärbung war gleichmäßig, zumal narbenbeschädigte Stellen den Farbstoff bei der Kürze der Zeit kaum stärker aufnehmen und binden und sie daher nicht stärker markieren.

Im Zusammenhang mit dem Fettungsprozess ist auch interessant, dass sich das Verhältnis von Emulgator zu Fett geändert hat, während in der ursprünglichen Mischung der Emulgatoranteil 36,5% betrug, machte er am Ende des Prozesses nur noch 31,6% aus. Das bedeutet, dass am Anfang mehr Emulgatoranteil als emulgiertes Fett aufgenommen wurde. Damit wird auch verständlich, dass die Benetzbarkeit der Lederoberfläche, die so bestimmt wurde, dass stets gleichgroße Wassertropfen auf das Leder aufgesetzt wurden und die Zeit ihres Eindringens ermittelt wurde, am Anfang etwas höher lag als nach gewisser Durchlaufzeit, da am Anfang eben mehr Emulgator aufgenommen und dadurch

die Benetzungszeit vermindert wurde, während sie sich später ziemlich konstant eingestellt hat.

Gegen den Gehalt an insgesamt auswaschbaren Stoffen sind keine grundsätzlichen Einwendungen zu erheben. Der Gehalt an zusätzlichen Mineralgerbstoffen (Differenz der Sulfatasche abzüglich des Gehaltes an Cr_2O_3) liegt allerdings bei 2,5 bis 3,4%. Normalerweise verlangt man von einem sachgemäß ausgewaschenem Chromleder, dass der Gehalt an auswaschbaren Mineralstoffen 2% nicht übersteigen sollte. Wir haben bei unseren Versuchen auch bei längerer Lagerung der Leder keinerlei Salzausschläge feststellen können, aber es lässt sich nicht abstreiten, dass unter Umständen eine solche Gefahr besteht, da ja bei dem Durchlaufverfahren im Gegensatz zum Arbeiten im Fass an keiner Stelle ein Auswaschprozess eingeschaltet ist. Es wäre daher durchaus zu erwägen, dass bei Einführung des Durchlaufverfahrens an irgendeiner Stelle der Durchlaufstrecke, zweckmäßig vielleicht nach der Nachgerbung vor dem Fetten und Färben, eine kurze Auswaschwanne in den Prozess eingeschaltet wird, was allerdings die Apparatur weiter verteuern würde, vom Standpunkt der Lederqualität aber durchaus zu empfehlen wäre.

III. Zusammenfassung

1.) Die durchgeführten Untersuchungen haben zeigen können, dass es bei entsprechender Auswahl der eingesetzten Chemikalien, Gerb-, Färb- und Fettstoffe und sachgemäßer Einstellung von Konzentration, Temperatur und Kontaktzeit einwandfrei möglich ist, die Prozesse der Nasszurichtung (Neutralisation, Nachgerbung mit pflanzlichen oder synthetischen Gerbstoffen, Färbung und Fettung) im Durchlaufverfahren mit guter Tiefenwirkung durchzuführen.

2.) Für die Einzelprozesse wurden zunächst die optimalen Arbeitsbedingungen ermittelt, die es gestatten, sie in einer kurzen Zeitspanne nicht über 60 Sekunden befriedigend

durchzuführen. Dabei wurde zugleich auch geklärt, inwieweit ein Teilersatz von Wasser durch wasserlösliche organische Lösungsmittel oder der Einsatz von Netzmitteln Vorteile ergeben.

3.) Auf diesen Grundlagen aufbauend werden Rahmentechnologien für die Durchführung des Durchlaufverfahrens entwickelt. Dabei erwies es sich als ratsam, Neutralisation und Nachgerbung in getrennten Bädern vorzunehmen, während Färbung und Fettung im gleichen Bad erfolgen können. Zwischen jedem Bad ist ein Abwelkprozess einzuschalten, durch den die Aufnahme und Bindung im nachfolgenden Stadium entscheidend beeinflusst wird. Während der Durchführung muss eine kontinuierliche Zugabe von Chemikalien so erfolgen, dass das Niveau der Flüssigkeit in der Wanne stets auf der gleichen Höhe gehalten wird und die vom Leder aufgenommenen Chemikalien immer wieder ersetzt werden.

4.) Die erhaltenen Leder wiesen eine einwandfreie Beschaffenheit und chemische Zusammensetzung auf. Infolge der nur kurzen Verweilzeit in der Flotte war die Färbung auch an narbenwunden Stellen wesentlich gleichmäßiger als beim Arbeiten im Fass. Das Arbeiten im Durchlaufverfahren gestattet also, die Prozesse der Nasszurichtung wesentlich schneller, gleichmäßiger und weniger arbeitsaufwendig durchzuführen und damit in diesen Fabrikationsstadien eine weitere Rationalisierung zu erreichen.

Wir danken dem Bayerischen Staatsministerium für Wirtschaft und Verkehr herzlich für die wertvolle finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literaturverzeichnis

1. W. Weber, Das Leder 1970, 193
2. W. Luck, Das Leder 1970, 196
3. G. Plothikow, Gerbereiwiss. und Praxis 1970, 352
4. H. Kessler, Das Leder 1974, 129
5. M. Folachier, Ref. Das Leder 1971, 234.

Kategorien:

[Alle-Seiten](#), [Gesamt](#), [ledertechnik](#), [Lederherstellung](#), [Sonderdrucke](#), [Färbung](#), [Fettung](#), [nachgerbung](#), [rationalisierung-lederindustrie](#)

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/114_untersuchungen_ueber_die_moeglichkeiten_der_durchfuehrung_der_nasszurichtung_im_durchlaufverfahren_aus_dem_jahre_1974

Last update: 2019/05/08 19:45

