

stehende Kristallite befinden sich untereinander in nächster Nähe. Es bilden sich dann „Sphärolithe“ mit individuellen Unterschieden, weil auch andere Einflüsse als der grobe Dehnungsmechanismus sich bemerkbar machen.

Bei sehr niedrigen Temperaturen werden die zuerst entstandenen kleinen Kerne allzu stabil, so daß sich keine Sphärolithe bilden können. Dieser Kristallisierungsmechanismus zeigt, daß der Schmelzpunkt eines Polymeren nicht allein von den Abmessungen und der Vollkommenheit der Kristallite, sondern auch von der Rangordnung, d. h. von dem Maß, in dem sie imstande sind, einander zu stabilisieren und ihre gegenseitigen Spannungen zu beheben, abhängig ist.

G. GIGER, Paris: *Die Verstärkung von Latex durch Harze.*

Aktive Füllstoffe weisen im Kautschuklatex keine verstärkenden Eigenschaften auf. Dagegen ist es möglich, durch Zusätze bestimmte Typen von wasserlöslichen und schwach kondensierten Resorcinol-Formaldehyd-Harzen eine direkte Verstärkung des Latex zu erzielen, die bes. in einer wesentlichen Erhöhung der Zerreißfestigkeit zum Ausdruck kommt.

G. J. v. d. BIE, Bogor (Java): *Rußhaltige Masterbatches aus Hevea-Latex.*

Durch das Einarbeiten von Füllstoffen, z. B. eines Kanalußes, in den Latex vor seiner Koagulation kann man Grundmischungen (Masterbatches) erhalten, bei deren Weiterverarbeitung sich Einsparungen an Mischzeit und Energie erzielen lassen, besonders bei gleichzeitiger Verwendung ausgewählter Weichmacher.

H. C. J. de DECKER, Delft: *Die direkte Herstellung von Kautschukderivaten aus Naturkautschuklatex.*

Nach besonderen Verfahren ist es möglich, aus Naturkautschuklatex direkt Chlorkautschuk und Kautschukhydrochlorid herzustellen.

A. J. de VRIES, Delft: *Füllstoffe im Latex.*

Die Ergebnisse einer Untersuchung über den Einfluß verschiedener Füllstoffe auf die mechanischen Eigenschaften von Latex zeigen vor allem, daß durch den Füllstoffzusatz die Stämmigkeit des nassen Gels erhöht wird, und die Zerreiß- und Strukturfestigkeiten sowie die Bruchdehnung von Latexvulkanisaten sinken.

P. BRABER, Delft: *Neue Entwicklungen in der Latex-Technologie.*

Die Nachteile bei der direkten Verarbeitung von Latex nach dem Kaltguß-Verfahren unter Verwendung von Gipsformen führten zu der Entwicklung der „Koagulantguß“-Methode, wobei man mechanisch stabile Formen aus verschiedenen Materialien, z. B. Zement oder Metall, die an der Innenseite mit einer Koagulierungsmittel-Schicht versehen werden, verwendet. Durch einen erhöhten Ammoniak-Zusatz kann die Stabilität einer wärmeempfindlichen Latexmischung erhöht werden, was die Verbesserung der Verarbeitungssicherheit derartiger Mischungen zur Folge hat. Durch Verwendung einer Koagulierungsmittel-Lösung aus Calciumchlorid in Alkohol unter Zusatz kleiner Mengen eines Harzes und eines Benetzungsmittels wird das übliche Latextauchverfahren verbessert und in seinem Anwendungsbereich erweitert. Naturlatex-Mischungen mit einer Polyvinylacetat-Emulsion ermöglichen es, feinmaschige Drahtnetze mit einer festhaftenden Kautschukschicht durch ein Tauchverfahren zu überziehen.

G. W. van RAAMSDONK, Delft: *Technologische Überlegungen bei der Schaumgummierstellung.*

Bei der Herstellung von Schaumgummiartikeln aus Latex treten verschiedene Fragen technischer und kalkulatorischer Art auf (Ausbildung der Hohlräume, Stabilität des Schaumes, Hochfrequenzvulkanisation usw.), deren Bedeutung im einzelnen diskutiert wird.

F. [VB 532]

Verein für Gerberei-Chemie und -Technik

Bad Wildungen 8. bis 10. Oktober 1958

Aus den Vorträgen:

H. ERDMANN, Darmstadt: *Chromgerbung unter leichter Säureschwellung als Methode zur Verbesserung der Fülle von Chromoberledern.*

Bei der normalen Chromgerbung geht dem eigentlichen Gerbprozeß eine Behandlung der Kalbfelle in einem Säure/Salz/Pickel voraus, welcher den pH -Wert der Hautsubstanz auf die nachfolgende Gerblösung einstellt. Dieser Pickelprozeß bedingt eine starke Entquellung der Haut, die bei flachen, norddeutschen Fellen das für Boxcalf zu fordernde Maß wesentlich unterschreitet. Zur Herstellung von Oberledern aus derartigen flachen Kalbfellen wurde daher eine „pickelfreie“ Chromgerbung entwickelt, bei der an Stelle des Pickelprozesses eine leichte Säurevorschwellung tritt. Die Wahl des Schwellungsmittels (Säure/Salz/Gemische, saure Salze, hydrotropische Verbindungen) wird dadurch bestimmt, daß die typischen Boxcalfeigenschaften, wie geschlossenes Narbenbild, Griff, Stand und Färbbarkeit erhalten bleiben müssen. Als geeignet erwies sich eine kalt hergestellte, gesättigte, 0 % basische Chromalaun-Lösung (in einer Menge von 250 % bezogen auf Beizgewicht), wobei die hydrolytisch gebildete Säure die Schwellung der Hautsubstanz bewirkt, während die gleichzeitig entstehenden basischen Chromsalze die erzielte Hautfülle durch Angerbung fixieren. Zur Ausgerbung verwendet man $\frac{1}{3}$ basische Chromsulfat-Lösungen in einem Flottenverhältnis von 100–200 % und einem Chromoxyd-Angebot von 3,5 % bezogen auf Beizgewicht. Die benötigte Menge an Fettungsmitteln liegt etwa doppelt so hoch wie bei der normalen Chromgerbung. Die so hergestellten Oberleder zeigen bei einem Maßverlust zwischen 6 bis 8 % in den Flanken eine so starke Fülle, daß der Flächenausschnitt außerordentlich günstig liegt.

GERHARD OTTO, Mannheim: *Füllend wirkende Chromkomplexe und Kombinationen von Chrom mit anderen mineralischen Gerbstoffen.*

Bei der Chromgerbung kann man die füllende Wirkung auf Hautsubstanz durch Maskierung der verwendeten Chromkomplexe beeinflussen. Die Wirkung ist jedoch vielfach gegensätzlicher Natur, da einerseits eine Bremswirkung auf die Reaktionsfähigkeit gegenüber Hautsubstanz hervorgerufen wird (feinnarbige, feste, aber zugleich flache Leder), andererseits eine Toilehenvorgroßerung auftritt, die im umgekehrten Sinne wirkt (volle Leder, jedoch mit gezogenen Narben). Beide Wirkungen müssen durch geeignete Maskierungsmittel aufeinander abgestimmt werden, wozu sich Gemische von aliphatischen und aromatischen Substanzen in be-

sonderem Maße eignen, z. B. Calciumformiat/Leukanol (Neutralsalz eines Naphthalinsulfosäure-Kondensationsproduktes); Neutrigan (Sulfit, nitrilotriessigsäures Salz, Phthalat). Man kann die Maskierungszusätze als freie Säuren bereits im Pickel verwenden, wobei leichte hydrotrope Quellungsvorgänge sich vorteilhaft auf die Fülle des Leders auswirken (Hexamethaphosphat, Sulfophthalsäure, -salicylsäure, -anthranilsäure). Auch kann man die gebeizten Felle mit 0,1proz. Chinon-Lösung vorbehandeln und mit sauren Chromsalz-Lösungen ausgerben. Andererseits kann man die Maskierungszusätze in Form ihrer Salze zum Abstumpfen nach der Chromgerbung verwenden.

Die zweite Methode zur Erzielung voller Chromleder besteht in der Kombination mineralischer Gerbstoffe, z. B. die Verwendung einer basischen, schwefelsauren Eisen(II)-chrom-Lösung, der während der Gerbung Natriumbichromat zugesetzt wird. Weiterhin die Kombination von Aluminium- bzw. Silicat-Gerbung und Chromgerbung, wobei kationische Fettlicker die Stabilität hochbasischer Aluminium- (85 % Bas.) bzw. neutraler Silicat-Lösungen ermöglichen.

G. MAUTHE, Leverkusen: *Nachgerbung mit organischen Gerbmitteln* (vorgetr. von K. Faber).

Eine erhöhte Fülle von Chromoberledern läßt sich durch eine Nachgerbung mit pflanzlichen oder synthetischen Gerbstoffen erreichen. Man erhält dabei Semichromleder vegetabilischen Charakters. Demgegenüber steht die Nachbehandlung chromgegerbter Oberleder mit synthetischen Spezialgerbstoffen, welche den Chromledercharakter erhalten. Diese Wirkung wird dadurch erreicht, daß man geeignete „Syntane“ in Form ihrer Natrium- oder Ammoniumsalze zur Neutralisation von Chromledern verwendet. Das allmähliche Infreisetzen des synthetischen Gerbstoffs während der Neutralisation bedingt eine milde Angerbung, die um so günstigere Ledereigenschaften im Gefolge hat, je größer das Pufferungsvermögen der verwendeten Syntane ist. Dieses Verfahren ermöglicht neben einer größeren Lederfülle eine Verbesserung des Ledergriffs bei der Anwendung des Klebetrocknenverfahrens und der Schleifeigenschaften bei korrigierten Narbenledern.

A. MIEKELEY, Frankfurt/M.: *Füllen von Oberleder durch Harzgerbstoffe.*

Harzgerbstoffe sind bi- oder polyfunktionelle Verbindungen, die in wässriger Lösung monomer in die Haut eingewalkt und dann in der Haut in ein wasserunlösliches Harz umgewandelt werden. Besonders wichtig sind die Methylol-Verbindungen Stickstoff-

haltiger Basen (Melamin, Harnstoff, Dicyandiamid). Die durch Einwirkung von Formaldehyd entstehenden Kondensationsprodukte werden in der Kälte in Gegenwart saurer Katalysatoren in wasserunlösliche Harze übergeführt. Die günstigsten Eigenschaften werden den Methylol-Verbindungen des Melamins zugeschrieben, da sie sich bei p_H 4–5 auskondensieren lassen, während bei entspr. Harnstoff-Verbindungen der p_H -Wert bis ca. 2 gesenkt werden muß. Die Gerbung selbst wird teils auf den stets anwesenden freien Formaldehyd, teils auf eine Bindung der aktiven Gruppen der Hautsubstanz mit den Methylol-Gruppen der Harze zurückgeführt. Zum großen Teil dürfte sie aber auch auf einer Umhüllung der Hautfasern durch die gebildeten Harze beruhen. So erhaltene Leder zeichnen sich durch eine gute Fülle und durch gute Lichtechtheit aus. Bei Verwendung als Alleingerbstoff treten stärkere Wasserzückigkeit und Rückgang der Reißfestigkeit beim Lagern auf. Die Ursache ist auf eine Nachkondensation des Gerbstoffs zurückzuführen, wobei abgespaltener Formaldehyd die Kollagenfaser versprödet. Diese Nachteile sind vermeidbar: 1.) durch Kombination der Harzgerbung mit anderen, z. B. mineralischen Gerbstoffen, Verwendung kationenaktiver Fettungsmittel und Formaldehyd-bindender Stoffe. 2.) Blockierung der Methylol-Gruppen des Melamins durch Methanol, Aminocarbon-säuren, Aminosulfonsäuren oder Natriumsulfit. Dicyandiamid-Kondensationsprodukte haben gegenüber Melamin und Harnstoff-Kondensaten die Vorteile der erhöhten Affinität zur Hautsubstanz, der größeren Beständigkeit gegenüber Formaldehyd-Abspaltung und gegenüber der Nachkondensation in Gegenwart von Säure.

O. GRIMM, Darmstadt: *Nachbehandlung von Unterleder.*

Zur Verbesserung des Unterleders in Bezug auf Abriebfestigkeit und Wasserundurchlässigkeit wird es durch Tauchimprägnierung unter Einwirken im Faß mit Harzen oder Kunststoffen nachbehandelt. Dabei sollen die typischen Ledereigenschaften erhalten bleiben. So erweisen sich Imprägnierungsversuche mit organischen Lösungen von Ceresin, Collophonium, Paraffin und Polyvinyläther und wässrige Dispersionen von Densodrin V (W.-Z.) (Kunststoffpolymerisat) als unbrauchbar, weil sie trotz Erzielung einer erhöhten Abriebfestigkeit eine zu starke Herabsetzung der Luftdurchlässigkeit zur Folge haben. Andere Kunststoffe, wie z. B. die polymeren Ester der Acryl- und Methacrylsäure, können den Abrieb nicht verbessern, da sie selbst abriebfester als Leder sind. Günstiger verhalten sich Cumaron-Indenharze. Die Einlagerung von Kunststoffen mit einem Polymerisationsgrad von etwa 100 liefert gute Ergebnisse. Am besten eignen sich hoch-

prozentige Kautschuklösungen (20 % Trockensubstanz) mit niedriger Viskosität in Form stabiler wässriger Dispersionen.

H. BATZER, Stuttgart: *Die Verwendung von Kunststoffen bei der Unterlederherstellung.*

Kunststoffe können sowohl gelöst, evtl. als Emulsion, als auch monomer mit anschließender Kondensation bzw. Polymerisation in die Haut eingelagert werden. Als Polyaddition wird die Isocyanat-Gerbung angeführt, die nur in Form der Einlagerung von Mono- bzw. Diisocyanaten verwendet wird. Als Polykondensation wird auf die Gerbung mit synthetischen Gerbstoffen hingewiesen, die sowohl in fertigen Produkten (Neradole, Novolake usw.), als auch mit Monomeren, die anschließend innerhalb der Haut mit Säure kondensiert werden (Methylol-Verbindungen des Harnstoffs und des Melamins) möglich ist. Als Polymerisation werden die Behandlung der Haut einerseits mit fertigen Mischpolymerisaten aus Malonsäure und Acrylsäure bzw. Polyacrylsäureester, andererseits mit Monomeren, die unter Zusatz von Weichmachern und Redoxkatalysatoren innerhalb der Haut polymerisiert werden (Vinylacetat), genannt. Werden diese Einlagerungsprozesse von Kunststoffen an bereits fertig gegerbtem, abgewalktem, feuchtem Leder vorgenommen, so erzielt man eine Herabsetzung des Auswaschverlustes, eine Verbesserung der Wasserundurchlässigkeit und häufig eine Verbesserung der Abriebfestigkeit.

W. GRASSMANN, Regensburg: *Nachbehandlung von Brandsohlleder zur Verbesserung der Schweißbeständigkeit.*

Die bei Brandsohlleder auftretenden Schrumpfungen sind die Folge einer Schädigung, die das Leder unter der Schweißbeanspruchung erleidet. Die zersetzte alkalische Schweißlösung bewirkt eine Entgerbung vegetabilisch gegerbter Leder. Um dieser Schädigung zu begegnen, werden kationische Gerbstoffe für die Brandsohlgerbung verwendet. Ausführliche Untersuchungen, wiederholte Benetzung verschiedenartig gegerbter Brandsohllederproben mit künstlicher Schweißlösung (0,2 % Harnstoff + 0,6 % Ammoncarbonat + NaOH auf p_H 9) nach Auftrocknen unter Kontrolle der Flächenänderung, ergaben, daß die Gerbung mit Chromsalzen eine relativ geringe Widerstandsfähigkeit gegenüber Schweißeffekten bewirkt. Günstiger verhält sich eine Nachgerbung mit Aluminiumsalzen. Die besten Ergebnisse erzielt man bei einer Gerbung mit kationischen synthetischen Gerbstoffen¹⁾ (Tanicor HGR).

E. [VB 515]

¹⁾ Vgl. Leder 4, 218 [1953].

Deutsche Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie

Jahrestagung vom 24. bis 26. September 1953 in Goslar¹⁾

G. BRANDES und KARL FISCHER, Hamburg: *Untersuchungen über den Einfluß von Chrom-Zusätzen auf die Eigenschaften von Crack-Katalysatoren auf Aluminiumsilicat-Basis.*

Änderungen der Aktivität (Benzin-Ausbeute), der Selektivität (Verhältnis zwischen Benzin-Ausbeute und Gas- sowie Koks-Ausbeute), Regenerierbarkeit und desulfidierende Wirkung der Chrom-bead-Katalysatoren, die in den TCC-Anlagen (Thermofor Catalytic Cracking) verwendet werden, wurden in Abhängigkeit von Chrom-Gehalt untersucht. Die Herstellungsbedingungen der Katalysatoren beeinflussen die Wirksamkeit von Zusätzen, so daß die Versuchsergebnisse über die Wirkung des Chroms in Dehydrierungs- und Aromatisierungs-Katalysatoren nur unter Vorbehalt übertragbar sind. Die handelsübliche Konzentration von 0,14 Gew.-% Chrom(III)-oxyd im Chrom-bead-Katalysator erscheint als Kompromißlösung dreier Faktoren: gute Selektivität (bei kleinen Chrom-Gehalten Zunahme mit steigender Konzentration), ausreichende Aktivität (Abnahme mit steigendem Chrom-Gehalt) und gute Regenerierbarkeit. Das Chromoxyd erhöht die Abrennungsgeschwindigkeit des auf dem Katalysator abgelagerten Kokes, ohne aber das CO_2/CO -Verhältnis im Verbrennungsgas zu verändern. Dagegen hat das Chrom nach den bisherigen Ergebnissen keinen Einfluß auf die desulfidierenden Eigenschaften des Katalysators.

H. HEROLD, G. GEISELER und F. RUNGE, Halle a. d. S.: *Über die Polymerisation des Äthylens zu Schmierölen: Untersuchungen über die Zusammensetzung der höhermolekularen Anteile des Polymerisationsproduktes durch Adsorptionsanalyse.*

Zur adsorptiven Zerlegung der höhermolekularen Anteile der Äthylenpolymerisate wurde ein spezielles Silica-Gel hergestellt, dessen Wirksamkeit mit einer Testsubstanz hinreichend bekannter

Zusammensetzung geprüft wurde. Die Zerlegung der zu untersuchenden Polymerisate (SS-Öl) und der bei der Aufarbeitung des $AlCl_3$ -Schlammes erhaltenen Produkte (R-Öl) führte in 2,5 und 8 m Trennröhrchen zu Fraktionen, deren Molgewicht und deren Viskosität mit zunehmender Elution stetig abnahmen, während die entsprechenden Dichten und Brechungsindizes durch ein Minimum liefen. Mit Hilfe der n-d-M-Methode gelang es, einen Einblick in den Aufbau der Produkte zu erhalten, der bei dem SS-Öl verhältnismäßig einheitlich zu sein scheint. Es besteht aus meist verzweigten Paraffinketten, in die noch je nach ihrer Länge bis zu 4 Naphthen-Ringe eingebaut sind. Das mittlere Molgewicht liegt in dem weiten Bereich von 400 bis 2000. Mit fallendem Molgewicht nimmt der Prozentgehalt an naphthenisch gebundenem Kohlenstoff zu. Reine n-Paraffine ließen sich über Harnstoff-Einschlußverbindungen aus den Ölen nicht isolieren. Aromaten waren in geringem Umfange vorhanden. Sie nehmen in dem in seinem Aufbau dem SS-Öl sehr ähnlichen R-Öl zu.

R. KAUFHOLD, G. GEISELER und F. RUNGE, Halle a. d. S.: *Über die Polymerisation des Äthylens zu Schmierölen: Untersuchungen über die Zusammensetzung der niedermolekularen Anteile des Polymerisationsproduktes mittels Raman-Analyse.*

Die leicht siedenden Anteile der bei der Polymerisation des Äthylens mit $AlCl_3$ entstehenden Öle wurden über Jantzen- und Drehbandkolonnen feinfraktioniert. In den dabei gewonnenen, sehr engen Fraktionen konnten mehr als 20 Kohlenwasserstoffe identifiziert werden. Unter ihnen sind besonders 2-, aber auch 3-methyl-verzweigte Paraffine, Monoalkylcyclopentane und 1,1-Dialkylcyclopentane zu nennen. Auch mehrfach methyl-verzweigte Paraffine konnten daneben nachgewiesen werden. Dagegen waren Cyclohexan-Abkömmlinge nur in sehr geringer Menge vorhanden. Geradkettige Kohlenwasserstoffe wurden bis auf n-

¹⁾ Referate technischen Inhalts s. Chem.-Ing.-Techn. 26, 101 [1954].