

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 bestimmter 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 Kanalrusses, 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 Strammheit 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 führen 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 Koaguliermittel-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 Koaguliermittel-Lösung aus Calciumchlorid in Alkohol unter Zusatz kleiner Mengen eines Harzes und eines Beisetzungsmittels wird das übliche Latextauchverfahren verbessert und in seinem Anwendungsbereich erweitert. Naturlatex-Mischungen mit einer Polyvinylacetat-Emulsion ermöglichen es, feinmaschige Drahtnetze mit einer festhaften Kautschuckschicht durch ein Tauchverfahren zu überziehen.

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

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 Säureschwelling 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 p_H -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 fordernche 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 Schwemmungsmittels (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 Angerbung 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 Chrom-Komplexe 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 Teilchenvergrößerung 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, Sulfo-phthalsäure, -salicylsäure, -anthranilsäure). Auch kann man die gebeizten Felle mit 0,1 proz. 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, schwefelauren 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 Gerbstoffen* (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 Infriersetzen 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 Klebetrockenverfahrens 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 eingewandt 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 Wasserzugänglichkeit 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 Fettungsmitte und Formaldehyd-bindender Stoffe. 2.) Blockierung der Methylol-Gruppen des Melamins durch Methanol, Aminocarbonäuren, Aminosulfonsäuren oder Natriumsulfat. 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 Einwalken im Fuß 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.) (Kunststoffpolymerat) 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 nicht 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 Viscosität in Form stabiler wässriger Dispersions.

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

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 Mischpolymeraten 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, abgewälztem, 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 Brandohleder zur Verbesserung der Schweißbeständigkeit.

Die bei Brandohleder auftretenden Schrumpfungen sind die Folge einer Schädigung, die das Leder unter der Schweißbeanspruchung erleidet. Die zerstörende alkalische Schweißlösung bewirkt eine Entgerbung vegetabilisch gegerbter Leder. Um dieser Schädigung zu begegnen, werden kationische Gerbstoffe für die Brandohlerbung verwendet. Ausführliche Untersuchungen, wiederholte Benetzung verschiedenartig gegerbter Brandohlederproben mit künstlicher Schweißlösung (0,2 % Harnstoff + 0,6 % Ammoncarbonat + NaOH auf p_{H} 9) nach Aufrocknen unter Kontrolle der Flächenänderung, ergaben, daß die Gerbung mit Chromsalzen eine relativ geringe Widerstandsfähigkeit gegenüber Schweißeinflüssen 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 Aluminumsilicat-Basis.

Änderungen der Aktivität (Benzin-Ausbute), der Selektivität (Verhältnis zwischen Benzin-Ausbeute und Gas- sowie Koks-Ausbeute), Regenerierbarkeit und desulfidierende Wirkung der Chrom-bead-Katalysatoren, die in den TCC-Anlagen (Thermoflor 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 Abbrenngeschwindigkeit des auf dem Katalysator abgelagerten Kokses, 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 Äthylen zu Schmierölen: Untersuchungen über die Zusammensetzung der höhermolekularen Anteile des Polymerisationsproduktes durch Adsorptionsanalyse.

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

Zusammensetzung geprüft wurde. Die Zerlegung der zu untersuchenden Polymerate (SS-Öl) und der bei der Aufarbeitung des AlCl_3 -Schlamms erhaltenen Produkte (R-Öl) führte in 2,5 und 8 m Trennrohren zu Fraktionen, deren Molgewicht und deren Viscosität 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 Umfang 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 Äthylen zu Schmierölen: Untersuchungen über die Zusammensetzung der niedermolekularen Anteile des Polymerisationsproduktes mittels Raman-Analyse.

Die leicht siedenden Anteile der bei der Polymerisation des Äthylen mit AlCl_3 entstehenden Öle wurden über Jantzen- und Drehbandkolonnen feinfractioniert. 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].