

I. u. H. Möllering

VERFAHREN
DER
GERBEREICHEMIE

Verfahren der Gerbereichemie

Eine Bearbeitung des Patentschrifttums
der Gerberei, der Leder- und Rauchwarenzurichtung
und der chemischen Hilfsmittel

Dr. Iris Möllering

und

Dr.-Ing. Heinrich Möllering

Oberregierungsrat und Mitglied des Deutschen Patentamts

1954

WISSENSCHAFTLICHE VERLAGSGESELLSCHAFT MBH.
STUTT GART

Vorwort

Die Bemühung, tierische Häute und Felle für die menschliche Verwertung haltbar zu machen, reicht in weit vergangene Zeiten zurück. Mit dem Einsetzen der Chemie wurde die zünftige Kunst des Gerberhandwerks gelockert und von wissenschaftlichen Gedanken durchsetzt. Die gegenseitige Befruchtung von Handwerk und Chemie führte im Lauf der Zeit zu Ledererzeugnissen, die alle von Mode und Technik gestellten Forderungen befriedigen. Die erreichten Fortschritte fanden, soweit sie unmittelbar technischer Art waren, ihren Niederschlag meist in Patenten. Daher bietet das Patentschrifttum eine Fundgrube für Anregungen und Verbesserungen auf dem Gebiet der Lederherstellung und der Erzeugung von Hilfsmitteln hierfür.

Die vorliegende Bearbeitung der deutschen und ausländischen Patentschriften über Verfahren der Gerbereichemie, der Leder- und Rauchwarenzurichtung und der hierfür erforderlichen Hilfsmittel macht dieses nur schwer zugängliche Schrifttum dem Gerber sowie dem Chemiker und Techniker der Hilfsmittelindustrie verfügbar, mögen diese sich über den bisher erreichten Stand der Technik auf ihrem besonderen Arbeitsgebiet unterrichten oder Anregungen für neue Arbeiten gewinnen wollen. Schließlich wird die Zusammenstellung auch den auf dem Gebiet des gewerblichen Rechtsschutzes Tätigen ein Hilfsmittel in die Hand geben.

Bei der Zusammenstellung des umfangreichen Schrifttums traten Schwierigkeiten ordnungsmäßiger und grundsätzlicher Art auf. Dem Gang der Lederherstellung folgend wurde die sich aus der Einordnungsmöglichkeit von Patenten in mehrere Abschnitte ergebende Frage der Zugehörigkeit durch am Anfang der Kapitel aufgenommene Rückverweisungen gelöst. Schwieriger war die stoffliche Begrenzung an den Übergängen von der Gerbereichemie zu anderen Gebieten, wie z. B. den Herstellungsverfahren für künstliche Gerbstoffe, für Deck- und Lackfarben oder für die Lederfärbung ausschließlich bestimmter organischer Farbstoffe. Hier sind nur die wichtigeren deutschen und neuere ausländische Patente berücksichtigt worden.

Die — auch unter historischem Gesichtspunkt — angestrebte Vollständigkeit der Materialerfassung bedingte, daß auch einige unwichtig erscheinende oder auch unklare Patente in die Bearbeitung aufgenommen wurden, dabei sind aber — aus Gründen der Platzersparnis — die älteren Patente etwa bis 1930 nur unter Angabe von Stichworten tabellarisch erfaßt worden¹⁾.

Nach den deutschen Patenten folgen in der Anordnung die Patente der deutsch sprechenden Länder, dann die französischen Patente und die der englisch sprechenden Länder. Nach den italienischen Patenten sind die der skandinavischen Staaten, die der Union der SSR und die Patente anderer europäischer Staaten angeführt worden.

¹⁾ Im Bedarfsfall können Photokopien durch die Lichtbildstelle des Deutschen Patentamts, München — 26, Museumsinsel 1 bezogen werden.

Die vorliegende Zusammenstellung bemüht sich nicht nur um größte Geschlossenheit und Vollständigkeit, sondern auch um eine bessere Verwertbarkeit des Patentschrifttums, da die in den Patenten enthaltenen Beispiele ausführlicher und in zur Nacharbeitung geeigneter Form wiedergegeben worden sind.

Vorschlägen über Abänderungen und Ergänzungen wird gern und mit Dank im voraus entgegengesehen.

München, Frühjahr 1954.

I. und H. Möllering

Verwendete Abkürzungen

DRP.	Deutsches Reichspatent
DBP.	Deutsches Bundespatent
DWP.	Deutsches Wirtschaftspatent der Deutschen Demokratischen Republik
AP.	Amerikanisches Patent (USA)
AustP.	Australisches Patent
BelgP.	Belgisches Patent
CanP.	Canadisches Patent
DänP.	Dänisches Patent
EP.	Britisches Patent
FP.	Französisches Patent
FinnP.	Finnisches Patent
Holl. P.	Holländisches Patent
IndP.	Indisches Patent
ItP.	Italienisches Patent
Jap. P.	Japanisches Patent
JugP.	Jugoslawisches Patent
NorwP.	Norwegisches Patent
OeP.	Österreichisches Patent
RussP.	Russisches Patent (UdSSR)
SchwedP.	Schwedisches Patent
SchwzP.	Schweizer Patent
UngP.	Ungarisches Patent

Nach dem Patentnehmer sind eingeklammert die Erfinder, soweit angegeben, genannt. Von den nach der Patentnummer eingeklammerten Datenangaben bezieht sich das erste Datum auf den Anmeldungstag, das zweite Datum, soweit es vom Ausgabeland angegeben ist, auf den Ausgabetag der Patentschrift, von welchem Tag an sie als druckschriftliche Veröffentlichung gilt.

SZ.	Säurezahl
VZ.	Verseifungszahl
JodZ.	Jodzahl
OH-Z.	Hydroxylzahl

Inhaltsübersicht

	Seite
Vorwort	V
Inhaltsübersicht	VII
Abkürzungen	IX
Konservieren von Häuten und Fellen	1
A. Wasserwerkstatt	14
I. Weichen	14
II. Enthaaren	20
1. Kalkhaltige Verfahren	20
2. Kalkfreie Verfahren	32
3. Encymatische Verfahren	43
III. Entkälken	52
IV. Beizen	62
V. Entfetten	83
VI. Verschiedenes	93
B. Gerbung	96
I. Allgemeine Verfahren	96
1. Mechanische Verfahren	96
2. Elektrische Verfahren	104
3. Verschiedenes	107
II. Gerbung mit anorganischen Stoffen	120
1. Allgemeine Verfahren	120
2. Verschiedene Metallgerbmittel	131
3. Eisengerbung	142
a) Allgemeine Eisengerbung	143
b) Eisenchromgerbung	158
4. Chromgerbung	159
a) Allgemeine Chromgerbung	160
b) Reduktion	174
c) Zweibad-Chromgerbung	180
d) Neutralisation	183
e) Chromrückgewinnung	186
5. Gerben mit Aluminiumverbindungen	190
a) Allgemeine Alaungerbung	191
b) Glacégerbung	196
III. Gerbung mit organischen Stoffen	200
1. Gerbungen mit pflanzlichen Stoffen	201
a) Pflanzliche Gerbung	201
b) Besondere pflanzliche Gerbmittel	207
c) Schnellgerbung	210
d) Gerbstoffgewinnung	213

2. Gerbung mit künstlichen Gerbmitteln	222
a) Schwefel, besonders Sulfonsäuregruppen enthaltende Gerbstoffe	223
b) Sulfitablauge	262
c) Von Schwefel, besonders Sulfonsäuregruppen, freie Gerbstoffe	278
d) Harzgerbung	291
3. Fettgerbung	302
IV. Kombinierte Gerbung	308
C. Zurichten, Färben und Fetten	324
I. Fetten	325
1. Fettungsmittel	326
2. Treibriemenfette	361
II. Imprägnieren	363
1. Imprägniermittel	363
2. Kautschuk-Imprägnierung	380
3. Schuhsohlen-Imprägnierung	383
III. Nachbehandeln	386
1. Allgemeine Verfahren	387
2. Gerbstoff-Fixierung	408
IV. Färben	417
V. Deckfarben	438
VI. Lederpflegemittel	449
VII. Lederappreturen	456
D. Verschiedenes	466
I. Rauchwarenzurichtung	466
II. Därme und Pergament	491
Namen-Verzeichnis	496
Patentnummern-Verzeichnis	510
Stichwort-Verzeichnis	531

Konservieren von Häuten und Fellen

Da frisch gewonnene Häute und Felle nicht sofort der Gerbung zugeführt werden können, muß man das wertvolle Gut vor Fäulnis durch Konservierung schützen. Die üblichen Verfahren sind die des Trocknens und Salzens. Das Trocknen der Häute ist im wesentlichen ein physikalischer Vorgang und daher in den Patenten wenig berücksichtigt. Große Bedeutung hat dagegen die Verbesserung der konservierenden Wirkung des Kochsalzes oder anderer Konservierungssalze.

Neben Schwermetallsalzen werden Formaldehyd und von Formaldehyd abgeleitete Verbindungen, sowie die in neuerer Zeit entwickelten Schädlingsbekämpfungsmittel, den Konservierungssalzen zugesetzt. Daneben können Netzmittel, die das raschere Eindringen der Konservierungsmittel begünstigen, mitverwendet werden. Besonders die organischen Baktericide werden auch in anderen Stufen der Gerberei Verwendung finden.

Ferner sind Vorschläge gemacht worden, die Haut durch indifferente und undurchdringliche Überzüge vor schädigenden Einwirkungen sowohl durch Fäulniserreger als auch durch mechanische Verletzungen zu schützen. Dabei darf der Narben nicht angegriffen werden, auch müssen die Überzüge leicht und völlig entfernbar sein.

Über die Konservierung sind Angaben auch in folgenden Patenten enthalten:

DRP. 746841 (Stempel mit Indikatorfarbe)

FP. 435047 (Sulfitzusatz)

FP. 696252 (Zusatz von Antioxydationsmitteln)

Von älteren Patentschriften sind anzuführen:

DRP. 40376/1886 (Verpacken in kalzinierte Kieselgur)

DRP. 57964/1890 (Antibacillin-Boro = Boralkalisulfate)

DRP. 254131/1911 und **AP. 1083300/1911** (Glykokolkupfer und Kupfertartratakali)

DRP. 475897/1926 und **EP. 282128/1926** (Cadmium- und Bleichlorid enthaltende Salzsole)

DRP. 483596/1924 (salzsaure Kochsalzlösung für Fischhäute)

DRP. 522005/1927 (zusammengeschmolzenes Gemisch aus Zucker und p-Oxybenzoesäuremethyl- bzw. -propylester)

DRP. 534839/1926 (Lösungen von Harnstoff-Formaldehyd-Kondensaten)

DRP. 559092/1928, **FP. 649812/1928**, **EP. 298435/1928** und **AP. 1680136/1928** (Konservierungsansatz aus 20 Formaldehyd, 40 Salpeter, 60 Natriumbicarbonat und 30 Natriumsulfat)

DRP. 566388/1929 (Verwendung kondensierter aromatischer Sulfonsäuren und evtl. Kochsalz-Zusatz; besonders Nekale, Merin als Zusatz)

DRP. 570942/1928 (Zusatz von p-Toluolsulfondichloramid; d. i. Aktivin, Mianin)

DRP. 594821/1932, **Zusatz DRP. 605035/1932**, **FP. 762990**, **Zusatz FP. 762994/1933**, **EP. 422821/1935** und **AP. 2010383/1934** (Konservierungsgemisch aus Steinsalz und Lederabfällen und evtl. Tabakblätter. Konservierungsmittel evtl. auf Trägerstoff, wie Papier oder Textilgewebe, aufgebracht oder einverleibt)

FP. 470774/1914, **EP. 8837/1914** und **AP. 1175495/1913** (mit Natriumsulfit versetztes Kochsalz)

FP. 471966/1914 (Sterilisieren des Weichwassers durch eingeleitetes SO_2)

FP. 476071/1914 und **AP. 1091236** (Kochsalz von 99,99% Reinheit)

FP. 502124/1919 (mit Glycerin versetzte, gesättigte Natriumbi- oder -hyposulfitlösung)

- FP. 502698/1918 (mit Khari-Salz versetzte Kochsalzlösung und andere Zusätze)
 FP. 556886/1921 (Besprühen, erst mit Formaldehyd, dann mit Glaubersalzlösung)
 EP. 22968/1894 (Abfallaugen aus der Boraxherstellung)
 EP. 28067/1896 (95% Borsäure und 5% Thymiol)
 EP. 8168/1897 und AP. 602476/1897 (Melassebehandlung mit anschließender Milch- und Buttersäurebildung)
 EP. 12274/1898 (je 33% Tonerde (Collyrit-Clay), Briancon-Kalk und Baryt)
 EP. 18861/1900 (pflanzliche Kohle, Borax, Aluminiumsulfat und Nelkenpulver)
 AP. 1025401/1910 (Einwirkung elektrischen Stromes in Kochsalzlösung)
 AP. 1804080/1918 (Behandlung mit 3%iger Kupfersulfatlösung)
 AP. 1659520/1927 (mit Kaliumnitrat und Formaldehyd versetzte Kochsalz-Alaun-Lösung)
 AP. 1668401/1927 (Salzlösung mit Zusatz von Nitrat, Bicarbonat und Formaldehyd)
 AP. 1748647/1928 (nachträgliches Abstumpfen einer sauren Kochsalzlösung)

Stern, Max

DRP. 595857 (16. 2. 32/25. 7. 35)

Tierische Rohhäute werden mit einer Leimlösung eingespritzt, die aus einer Rohhaut, welche mit einer aus Steinsalz und zerkleinertem, pflanzlich gegerbtem Leder bestehenden Mischung konserviert ist, gewonnen wird.

Beispiel: Eine frische Haut wird mit einem Trockengemisch aus zerkleinerten Lederabfällen und Steinsalz auf der Innenseite bestreut und längere Zeit aufbewahrt. Die Lagerzeit kann 2, 3 und 4 Wochen betragen. Dann wird die imprägnierte Haut in Wasser von 100° eingelegt und darin 24 Stunden belassen. Für 100 kg Haut benötigt man 200 l Wasser. Durch die Behandlung entsteht eine Leimlösung, die zur Klärung filtriert und mit einer Steinsalzlösung versetzt wird (auf 1 Teil Leimlösung 0,1 Teil Steinsalz). Die Leimlösung gelatiniert beim Stehen. Zum Konservieren verwendet man die Leimlösung, die durch Erwärmen flüssig gemacht und auf die Innenseite der zu konservierenden Häute aufgespritzt wird. Der Leimlösung können keimtötende Stoffe einverleibt werden.

Irmen, Konstantin

DRP. 599520 (24. 3. 32/4. 7. 34)

Zur Vermeidung von Haut- oder Haarschäden bei der Gerbung konserviert man Häute oder Felle mit Wachsemlulsionen in Verbindung mit baktericiden und konservierenden Stoffen, wie Citraten, Boraten, Azetaten, Aldehyden, Metallchloriden oder dgl. oder deren Lösungsgemischen und Glycerin. Für die Emulsionen verwendet man schwer oxydierbare Stoffe, wie höhermolekulare Fettsäureester, hochmolekulare Alkohole, Bienenwachs, Wollfett, Karnaubawachs oder dgl., die mit Phosphaten in Emulsion gebracht sind.

Beispiel: 100 Teile geschmolzenes Bienenwachs werden in eine siedende Lösung von 750 Teilen Wasser und 20 Teilen Trinatrium- oder Trikaliumphosphat eingetragen. Die Paste wird mit 200 Teilen geschmolzenem Wollfett und 200 Teilen Wollwachs vermischt. Die Masse läßt sich mit Wasser verdünnen. 500 Teile der Paste werden mit einem Gemisch aus 250–300 Teilen Glycerin, 2500 Teilen Wasser, 100–150 Teilen schleimbildenden Stoffen, z. B. Leinsamen, Karragheenmoos, Irischmoos, Ulmenrinde, Gummiarabicum, 50–75 Teilen Ammoniumacetat, 50–75 Teilen Polyoxymethylen, 50–57 Teilen Borsäure, 100–150 Teilen Zinkchlorid versetzt, bis eine gleichmäßige Masse entstanden ist.

Die Masse wird in dünner Schicht auf die Fleischseite aufgetragen. Sie haftet fest, ist der Haut gegenüber neutral und läßt sich durch Weichen wieder entfernen.

*Chemische Fabrik Pott & Co. GmbH.***DRP. 602748** (14. 7. 31/15. 9. 34.)

Zur Konservierung tierischer Hautblößen verwendet man kondensierte aromatische Sulfonsäuren bzw. deren Salze (Nekale), Mineralölsulfonate oder Sulfonate fetter Öle bzw. Mischungen dieser Stoffe mit oder ohne Zusatz von Desinfektionsmitteln. Gerbfertige Blößen werden mit den Lösungen getränkt, trocknen gelassen und luftig gelagert.

1. Beispiel: 100 kg gerbfertige Schafsblößen werden mit 3 kg der Natriumsalze eines Sulfonsäuregemisches aus Säureharzen der Mineralölraffination (gelöst in 10 l Wasser) trocken gewalkt, auf dem Rahmen getrocknet und gelagert.
2. Beispiel: 100 kg gebeizte Ziegenblößen werden mit 3 kg diisopropyl-naphthalinsulfonsaurem Natrium und 0,1 kg Chlorzink in 10 l Wasser gewalkt und getrocknet.
3. Beispiel: 100 kg Roßhäuse (entkalkt und gebeizt) werden mit 3 kg Rizinusölsulfonat in wenig Wasser gewalkt und getrocknet.
4. Beispiel: 100 kg Eidechsenhäute aus der Wasserwerkstatt werden mit 3 kg naphthalinsulfonsaurem Natrium und 1 kg Diisopropyl-naphthalinsulfonsäure fast trocken gewalkt und anschließend getrocknet.

*Chemische Fabrik Pott & Co. GmbH.***DRP. 608106** (1. 10. 32/16. 1. 35)

Fischhäute, besonders *Haifischhäute*, lassen sich mit Salz schlecht konservieren, da bei langem Lagern besonders bei ungenügend entfleischten Stellen starke Schäden auftreten. Zum Konservieren gut gereinigter und entfleischter Fischhäute dienen Stoffe, die die Oberflächenspannung des Wassers herabsetzen, wie kondensierte aromatische Sulfonate und Mineralölsulfonate mit oder ohne Zusatz von Desinfektionsmitteln. Nach der Behandlung werden die Häute getrocknet. Man kann auch Salz mit einem Zusatz der genannten Verbindungen anwenden.

1. Beispiel: 100 kg Seelachshäute werden mit 100% Wasser, das 2% Diisopropyl-naphthalinsulfonsäure oder dessen Salz enthält, zusammengebracht und durchgearbeitet. Danach trocknet man.
2. Beispiel: Im Faß werden 100 kg Kabeljau-, Schellfisch- oder Lengfischhäute mit 50% Wasser und 1% Dibutyl-naphthalinsulfonsäure oder deren Salz eine Stunde gewalkt, aufgenagelt und getrocknet.

*Bergmann, Max***DRP. 617166** (16. 12. 33/14. 8. 35)

Man setzt den zur Häutekonservierung bestimmten Salzen farblose Peroxyde oder Salze von Persäuren zu, die bei Berührung mit der Haut genügend Beständigkeit aufweisen, wie besonders Peroxyde der Erdalkalien oder des Zinks oder auch Perborate oder Perchlorate.

Beispiel: 1000 kg Steinsalz werden mit 10 kg technischem Zinkperoxyd (53%ig) vermischt und der Ansatz zum Salzen von 2000 bis 3000 kg frischen Kalbfellen verwendet. Nach monatelanger Aufbewahrung ist keine bakterielle Tätigkeit zu bemerken.

Auf 1000 kg Steinsalz kann man 10 kg technisches Kalziumperborat verwenden.

Studiengesellschaft der Deutschen Lederindustrie GmbH. (Wolfgang Grassmann und Willi Hausam)

DRP. 632 335 (23. 10. 34/6. 7. 36)

Dem Konservierungssalz für Häute setzt man in Wasser schwer lösliche Zinkverbindungen, wie Zinkoxyd, -carbonat, -phosphat, zu. Ein Zusatz von weniger als 1% gibt dem Konservierungssalz baktericide und fungicide Wirkung. Häute, die mit einem 1,25% technisches Zinkoxyd enthaltendem Salz konserviert und 8 Wochen heiß gelagert sind, zeigen keine Konservierungsschäden; sie sind frei von roten oder violetten Verfärbungen und von Salzflecken. Die Wirkung wird oligodynamisch begründet.

Beispiel: Salzansätze: 1000 kg Steinsalz und 12,5 kg technisches Zinkoxyd oder
1000 kg Steinsalz und 20 kg Zinkcarbonat oder
1000 kg Steinsalz und 12,5 kg Zinkphosphat ($Zn_3[PO_4]_2 + 4H_2O$).

Kali-Chemie Akt.-Ges. (Georg Lockemann und Werner Ulrich)

DRP. 637 115 (11. 9. 29/2. 10. 36)

OeP. 132 376 (3. 9. 30/25. 3. 33)

Gegen Bakteriendauerformen (Sporen), besonders gegen Milzbrandsporen, wendet man zur Desinfektion von Fellen, Häuten, Därmen u. dgl. Rhodanwasserstoffäure in gelöstem oder gasförmigem Zustand an. Auch Rhodanwasserstoff abspaltende Verbindungen, wie saure rhodanwasserstoffsaure Salze oder Gemische aus rhodanwasserstoffsauren Salzen und sauren Salzen, sind geeignet.

Setzt man den Desinfektionswirkungsgrad der Salzsäure in allen Fällen gleich 1 (DWG/HCl), so ergeben sich für die Desinfektionsdauer von einer Stunde die nachstehenden Werte gegenüber Bacterium coli und Milzbrandsporen:

	Bact. coli	Milzbrandsporen
Salzsäure	1	1
Schwefelsäure	4	0,25
Trichloressigsäure	16	1
Rhodanwasserstoffsäure	16	8

4. u. 5. Beispiel: Mit Milzbrandsporen und anderen Mikroorganismen behaftete Kalbfelle werden in eine wäßrige Lösung, welche 0,91% Salzsäure und 2,4% Rhodankalium enthält, 7 Stunden eingehängt. Nach der Behandlung sind die Felle sporenfrei. — Eine mit Milzbrandsporen behaftete Ochsenhaut von 35 kg Rohgewicht wird mit 2,5 kg Kochsalz, welches 54 g Kaliumrhodanid enthält, auf der Fleischseite bestreut; alsdann werden weitere 2,5 kg Kochsalz mit 76 g Natriumbisulfat gemischt zugestreut.

Illig'sche Papierfabrik Vertriebs-Ges. m. b. H.

DRP. 646 722 (6. 11. 34/21. 3. 38)

Schw P. 185 425 (26. 10. 35/1. 10. 36)

OeP. 150 285 (28. 10. 35/26. 7. 37)

Zusatz FP. 46 700 (5. 11. 35/14. 7. 36)

EP. 449 067 (29. 10. 35/16. 7. 36)

Man konserviert Rohhäute durch Bedecken mit einem saugfähigen Papier, das mit einem Konservierungsmittel, wie z. B. Kochsalz, homogen imprägniert ist. In das Papier wird das Konservierungsmittel so eingebracht, daß das Dreifache des Papiergewichts an Salz in dem Papier vorhanden ist.

Zweckmäßig wird das Konservierungsmittel als wäßrige Lösung durch mehrfache Tränkung in das Papier eingebracht. Geeignet ist ein Papier mit einem Quadratmetergewicht von 125 g. Gegenüber einem Gewebe von gleichem Flächengewicht ist Papier stärker saugfähig und vermag daher auch ausgeschwitztes Hautwasser leichter

aufzunehmen. Papier legt sich allen Stellen der Haut gleich gut an, es kann leicht in passenden Größen unterteilt werden. Es wirkt als Adsorber für Bakterien u. dgl. Die mit dem Papier bedeckten Häute können in beliebiger Anzahl übereinander gestapelt werden.

Außer Kochsalz können andere Konservierungsmittel angewendet werden.

Tempier, Alphonse

DRP. 655 595 (12. 3. 35/19. 1. 38)

FP. 797796 (2. 2. 35/4. 5. 36)

Geäscherte und gebeizte tierische Hautblößen, z. B. Ochsen, Ziegen und Hammel, werden kurze Zeit mit wäßrigen Lösungen von *Alkalibisulfit* behandelt und darauf gespült und getrocknet.

Man erhält auf diese Weise Blößen, die ein vollkommen neues Aussehen haben und sehr lange Zeit, z. B. für Transportzwecke, konserviert sind. Die getrockneten Blößen sind um 35 bis 50% leichter.

Die Häute werden zum Weichen 1 bis 3 Tage in Wasser eingelegt, wobei sich die Zeit nach der Wassertemperatur, der Jahreszeit und der Art der Häute richtet. Anschließend äschert man in einem Äscher aus Kalkmilch und Natriumsulfid (etwa 1 : 1), bis sich die Oberhaut leicht von der Lederhaut löst. Dem Äscher kann eine kleine Menge Arsensulfid oder Arsen zugesetzt sein. Man enthaart und entfleischt in üblicher Weise. Anschließend werden die Blößen in eine wäßrige Lösung von Natriumbisulfit getaucht, so daß auf je 100 kg Rohhaut 0,5 kg Natriumbisulfit kommt. Man läßt $\frac{1}{2}$ Stunde im Bad. Danach erfolgt die Beize und eine erneute Bisulfitbehandlung im gleichen Mengenverhältnis. Nach Auswaschen trocknet man an der Luft. Die Blößen sind im trockenen Zustand durchscheinend und besitzen alle Kennzeichen der Rohhaut, nur ohne Haare und Faulflecken. Die Blößen können lange aufbewahrt werden, nach dem Weichen sind sie sofort gerbfertig.

Bleek, John

DRP. 661 318 (9. 1. 35/15. 6. 38)

FP. 785 524 (12. 2. 35/12. 8. 35)

EP. 428 347 (6. 11. 34/6. 6. 35)

AP. 2066 453 (14. 10. 35/5. 1. 37)

Das Konservieren tierischer Rohhäute erfolgt durch Behandlung mit einer wäßrigen Lösung einer Mischung, deren Gehalt an Natriumsulfat 30 bis 85% und an *Natriumfluorid* 40 bis 2% beträgt, wobei *Kieselfluornatrium* in Mengen von 0,25 bis 5% vorhanden sein kann. Außerdem enthält die Mischung noch suspendiertes Kaolin. Salzansätze für die Konservierung von Häuten und Fellen unter normaler Temperatur oder in milden tropischen Verhältnissen sind:

	Natriumsulfat	Fluornatrium	Kieselfluornatrium	Kaolin	in %
1.	83	4	1	12	
2.	77	6	1	16	
3.	72	8	2	18	
4.	65	12	3	20	
5.	55	15	3	27	
6.	45	25	5	25	
7.	35	35	5	25	

Für tropische Verhältnisse werden die Ansätze 5 und 6 empfohlen. Für beschädigte Reptilhäute verwendet man einen Ansatz aus 50–60% Natriumsulfat, 30 bis 40% Natriumfluorid, 2 bis 3% Kieselfluornatrium und 25 bis 30% Kaolin.

E. I. du Pont de Nemours & Co.

DRP. 661 930 (18. 8. 34/7. 7. 38)

Als Desinfektionsmittel geeignet sind Azoverbindungen oder deren Salze, die durch Kupplung eines diazotierten Aminotrifluormethylbenzols mit einem Phenylendiamin erhalten worden sind. Besonders geeignet ist das m-Trifluormethylphenylazo-n-

phenylendiamin, das als Lösung, in fester Form oder als Emulsion angewendet werden kann.

Werden Lederproben (Beispiel 17), die mit den als Urheber des Lederzerfalls erkannten Pilzen und Bakterien geimpft sind, mit *m*-Trifluormethylphenylazo-*m*-phenylendiamin behandelt, so können — bei Aufbewahrung im sterilen Behälter — sich die Mikroorganismen nicht entwickeln, während unter ähnlichen Bedingungen gelagerte und nicht behandelte Leder erheblich angegriffen werden.

Die freien Basen sind in Lösungsmitteln, die salzsauren Verbindungen in Wasser löslich.

Chemische Fabrik Siegfried Kroch AG. (Robert Müller)

DRP. 664682 (3. 12. 33/2. 9. 38)

EP. 478639 (12. 5. 36/17. 2. 38)

AP. 2113799 (20. 5. 36/12. 4. 38)

Tierische Häute oder Felle werden mit wasserunlöslichen Kohlenwasserstoffen oder mit wasserunlöslichen chlorierten Kohlenwasserstoffen in emulgierter Form konserviert. Man verwendet Kohlenwasserstoffe mit niedriger Dampftension, wie Benzol, Naphthenkohlenwasserstoffe, Terpene, Benzine, Fenchylalkohol, Benzylalkohol, Cyclohexanol, Terpeneol, *m*-Dichlorbenzole, Chlornaphthaline oder Perchloräthan.

Beispiel: Rindhäute werden mit einer 5%igen Emulsion einer Mischung aus 20 Teilen Schwerbenzin, 30 Teilen Benzol und 30 Teilen Perchloräthylen, die mit 20 Teilen naphthensulfonsaurem Natrium emulgiert sind, behandelt. Man läßt abtropfen, salzt und lagert die Häute nach dem Trocknen. Mit der gleichen Emulsion kann man Kalbfelle auf der Fleischseite einstreichen, über Nacht aufstapeln und mit der Hälfte des sonst benötigten Salzes salzen.

Nach dem EP. bzw. AP. sind folgende Ansätze in emulgierter Form als Konservierungsmittel geeignet:

Terpeneol	40 Teile	Fenchylalkohol	25 Teile
Butylbenzol	40 „	Petroleumdestillat	25 „
cetylsulfonsaures Natrium	20 „	Pentachloräthan	25 „
		sulforcinolsaures Natrium	25 „
Cyclohexanol	40 Teile		
Naphthenkohlenwasserstoffe	40 „		
diisobutylnaphthalinsulfonsaures Natrium	20 „		
Benzylalkohol	50 „		
<i>m</i> -Dichlorbenzol	30 „		
naphthensulfonsaures Natrium	20 „		

IG Farbenindustrie Akt.-Ges. (Christoph Thomsen, Ernst Koch und Alfred Eckelmann)

DRP. 668590 (23. 12. 34/7. 12. 38)

Man verwendet Salze von *Amidinen*, die wenigstens eine gradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenstoffkette von mindestens 5 Kohlenstoffatomen oder einen cycloaliphatischen, mindestens fünfgliedrigen Ring besitzen, zum Konservieren von Häuten, Fellen oder Blößen.

Kalbhäute werden mit einer 1%igen Lösung des Amidinchlorhydrates der Palmkernfettsäuren behandelt. Auch die Amidinchlorhydrate aus Kokosölfettsäuren oder aus Stearinsäure sind in 0,1%iger wäßriger Lösung geeignet, um Kalbblößen oder getrocknete Schafhäute vor dem Verfaulen zu schützen.

1. Beispiel: 100 kg Rindhäute werden mit 25 kg Kochsalz, dem 200 g des aus technischer Stearinsäure erhaltenen Amidinchlorhydrats zugemischt sind, in üblicher Weise auf der Fleischseite eingerieben und bis zum völligen Eindringen des Salzes gestapelt.

2. Beispiel: Kalbhäute werden in eine 0,5%ige Lösung des gleichen Amidinchlorhydrates 3 Tage eingelegt. Nach dem Herausnehmen läßt man abtropfen und salzt mit Glaubersalz.

Weyland, Gustav

FP. 875439 (19. 9. 41/21. 9. 42)

DRP. 691570 (24. 12. 40/12. 8. 42)

Schw P. 225563 (6. 9. 41/1. 5. 43)

BelgP. 443141 (22. 10. 41/8. 9. 42)

ItP. 391570 (13. 9. 41/--)

Als Vorbehandlung der in den Schlachthäusern anfallenden Häute für die Gerbung erfolgt ein Salzen von der Fleischseite. Nach dem Einsalzen der ganzen Innenhaut werden die Häute zuerst längs der Nacken-Schwanzlinie mit der Fleischseite nach innen zusammengelegt und dann in der Querrichtung hierzu aufgerollt. Mit der durch die Längsfaltung gebildeten geschlossenen Seite nach oben werden die zusammengerollten Häute auf einer geneigten Lagerbahn angeordnet, so daß die gebildeten Absonderungen bzw. Salzlauge frei abfließen können. Nach Beendigung der Absonderung können die Häute für die Verarbeitung in der Gerberei verpackt werden.

IG Farbenindustrie Akt.-Ges. (Rudolf Lehmann und Walter Pinkernelle)

DRP. 699845 (31. 1. 37/7. 12. 40)

Konservierungs- und Desinfektionsmittel enthalten bekannte konservierende oder desinfizierende Stoffe und kapillaraktive salzartige Kondensate aus Bernsteinsäureanhydriden, die an einer Methylengruppe einen Substituenten mit mindestens 5 Kohlenstoffatomen tragen, und tertiären Aminverbindungen, die außer der tertiären Aminogruppe noch eine reaktive Gruppe führen, welche mit einer der Säurecarboxylgruppen ein funktionelles Derivat zu bilden vermag.

Entsprechende Verbindungen sind z. B. *Isododecylenbernsteinsäuremono- β -N-diäthylaminoäthylester* oder *Isononylenbernsteinsäuremono- β -N-diäthylaminoäthylamid*.

Beispiel: Frische Kalbfelle werden 24 Stunden mit einer Salzlacke, die in 100 kg konzentrierter Salzlacke 11 einer Lösung aus 30 Gewichtsteilen Chlorkresol, 50 Teile *Isooctadecylenbernsteinsäuremono- β -N-diäthylaminoäthylester*, 10 Teile Polyglykoläther und 10 Teilen Wasser gelöst enthält, behandelt. Die Felle bleiben auch nach längerer Lagerung frei von bakteriellen und pilzlichen Häuteschäden.

Arnold, Ernst

DRP. 767030 (11. 8. 35/26. 7. 51)

Rohhäute mit Papieren abzudecken, die Konservierungsmittel enthalten, ist bekannt. Eine Verbesserung der Hauteigenschaften wird durch den Zusatz von Weich- oder Enthaarungs- oder Äscher- oder Beizmitteln zu derartigen konservierend wirkenden Papieren erzielt.

Durch Verwendung derartiger Papiere können gerbereichemische Operationen vorweggenommen bzw. eingeleitet werden, wie z. B. das Weichen, die Haarlockerung, die Äscherung und die Beize. Als Zusatz geeignet sind Sulfonierungsprodukte hydrierter oder seitenkettensubstituierter Benzole, Naphthaline, Fettsulfonate oder Mineralölsulfonate.

So wirken sich Netzmittel vorteilhaft bei der Weiche aus. Der Zusatz von Haarlockerungsmitteln, wie Alkali, Sulfide, Cyanide oder Amine, neben Netzmitteln ergibt eine leichtere Entfernung des Haarwerks zusammen mit der Epidermis. Eine derartige Anwendung empfiehlt sich bei Schaffellen.

Arnold, Ernst

DRP. 767074 (14. 8. 35/29. 10. 51)

Zum Konservieren von Häuten und Fellen behandelt man mit einem Gemisch von Stoffen großer Oberfläche, wie Sägespäne, Holzschliff, Lohe, Papier, Tuch, Kieselgur u. dgl., kapillaraktiven Konservierungsmitteln und gegebenenfalls Desinfektionsmitteln und Konservierungssalzen. Durch die Aufbringung mit Stoffen großer Oberfläche soll ein besseres Netzen und Eindringen der wirksamen Stoffe erfolgen.

*Badische Anilin- & Soda-Fabrik (C. Schöller)***DBP. 802346** (26. 6. 49/8. 2. 51)

Als Desinfektions- und Konservierungsmittel gegen Fäulnisbildung eignen sich bei Häuten, Leder oder dgl. die Polymerisationsprodukte von Äthylenimin oder deren Homologe. Produkte mit einem Mol.-Gewicht von 20000 sind ungiftig und wirken nicht netzend.

*Böhme Fettchemie GmbH. (F. Schmitt und A. Jeremias)***DBP. 857123** (23. 7. 44/27. 11. 52)

Das Haltbarmachen und Salzen von Blößen erfolgt unter Mitverwendung der Ammoniumsalze von niederen organischen, aliphatischen Säuren, besonders dem mit Ammoniak neutralisiertem Kühlerwasser oder Oxydatwaschwasser aus der Paraffin-oxydation. Andere Konservierungssalze und Netzmittel, z. B. Fettkoholsulfonate, können mit verwendet werden.

1. Beispiel: Kalbblößen werden 3 bis 6 Tage gelagert in einer Lösung, die — bezogen auf die Blößenmenge — sich zusammensetzt aus 150% Wasser, 3% neutralisiertem Kühlerwasser, 20% Ammonsulfat und 0,5% Fettkoholsulfonat.

5. Beispiel: Ziegenblößen werden behandelt mit 150% Wasser, 6,5% Kochsalz, 15% neutralisiertem Kühlerwasser und 0,5% Fettkoholsulfonat.

*Farbenfabriken Bayer (Hermann Stötter, Karl Hintzmann und Ottomar Drapal)***DBP. 864854** (4. 4. 44/29. 1. 53)

Leder u. dgl. schützt man gegen Verrottung, indem man das gefährdete Gut mit Arylsulfonsäureamiden (oder deren Derivaten oder Substitutionsprodukten) behandelt, in denen die H-Atome der Amidgruppe ganz oder teilweise durch Alkyl-, Aryl-, Aralkyl- und bzw. oder Acylgruppen ersetzt sein können.

Als Beispiel sind alkoholische Lösungen von 3,4-Dichlorbenzolsulfonsäure-3',4'-dichlorbenzamid oder 4,5-Dichlor-1-phenol-2-sulfonsäuremethylamid u. a. m. genannt.

*Margold, Franz***DBP. 902168** (4. 8. 51/18. 1. 54)

Zum Konservieren verwendet man Gemisches aus Hexachlorcyclohexan oder Dichlordiphenyldi- oder -trimethylmethan und halogenierten Oxyarylen.

1. Beispiel: Eine Lösung aus 25% p-Chlormetakresol, 25% Hexachlorcyclohexan und 50% Perchloräthylen wird auf Häute aufgesprüht.

2. Beispiel: 100 kg Steinsalz werden mit 2,5 kg Benzylphenol, 1,5 kg Hexachlorcyclohexan und 1 kg Chlormetakresol vermischt und zum Salzen verwendet.

*IG Farbenindustrie Akt.-Ges.***OeP. 108133** (10. 9. 26/25. 11. 27)

Felle werden mit einer Lösung von Hypohalogenit und Sulfamid desinfiziert, z. B. einem Ansatz aus 22 Teilen Chlorkalk, 34 Teilen p-Toluolsulfamid und 14 Teilen Soda.

*IG Farbenindustrie Akt.-Ges. bzw. Winthrop Chemical Co. Inc. (Georg Wesenberg)***OeP. 111081** (10. 6. 26/25. 10. 28) **AP. 1596471** (27. 8. 25/17. 8. 26)

Desinfizieren von Häuten erfolgt durch Verwendung von Halogenamiden, wie z. B. *Acetochloramid*, p-Toluolsulfochloramid-Natrium oder Salze der Sulfonchloramidbenzoesäure. Die Verbindungen haben ein gutes Desinfektions- und Eindringungsvermögen und sind für das Gut völlig unschädlich.

Beispiel: Das getrocknete Fell eines an Milzbrand eingegangenen Meerschweinchens wird in eine 1 : 300 Lösung von p-Toluolsulfonchloramidnatrium in Wasser eingelegt; nach 10stündiger Einwirkung ist das Fell sporenfrei und kann gerberbt werden.

Bohon, Emile, Evence Maillard und Pierre Maillard

FP. 612583 (6. 7. 25/26. 10. 26)

Um haarhaltige Häute zu konservieren, behandelt man mit einem Gemisch aus *Phenolresorcin* und einem Zinksalz, wie *Zinksulfat*, in beliebigem Mengenverhältnis, besonders zu gleichen Teilen. Die Häute werden in eine entsprechende Lösung eingetaucht.

Paulin, Georges Auguste

FP. 740716 (28. 10. 31/31. 1. 33)

Um frische oder getrocknete und gesalzene Häute zu konservieren, bestreicht man die Fleischseite mit einer Paste, die man aus 1 kg Trockenkasein, 0,35 kg Natriumhydroxyd, 0,15 kg Kaliumhydroxyd und 0,5 kg *Fluorsilicat* oder Natriumfluorid sowie so viel Wasser erhalten hat, daß eine streichfähige Paste anfällt. Nach dem Einstreichen läßt man die Paste 3 bis 4 Stunden einwirken und trocknet dann an einem gegen Licht und Sonnenwärme geschützten Platz. Man setzt obiger Mischung zweckmäßig noch 2 bis 3% Glycerin zu. Der konservierende Schutz erstreckt sich gegen Insekten, Motten, Nagetiere und bakterielle Zersetzungen.

Man kann die Konservierung auch mit der Enthaarung verbinden; in diesem Fall setzt man noch Kalk und Schwefelalkali in wäßriger Lösung zu. Die Sulfideinwirkung wird durch die Gegenwart der Kaseinlösung gemildert, die wiederum die Auflösung der Fluorverbindung begünstigt.

Arnold, Ernst

FP. 885181 (14. 8. 42/7. 9. 43)

BelgP. 446838 (14. 8. 42/29. 5. 43) (vgl. hierzu auch DRP. 741009)

Man konserviert Felle und Häute im frisch abgezogenen Zustand durch Aufbringen eines mit geringen Mengen Alkali beladenen Trägerstoffes in Abwesenheit von Wasser. Als Trägerstoff geeignet ist Papier, das man als solches auf die Häute aufbringen und dann mit einer Alkalilösung anfeuchten kann. Auch zwischen zwei Papierschichten kann Alkali angeordnet sein. Z. B. verwendet man als Konservierungsmittel ein Papier, auf das mit einem Bindemittel pulverisierte Soda oder Borax befestigt ist. Statt der genannten Chemikalien kann man auch Kalk, Natriumsulfid, Arsensulfid oder Gemische dieser Verbindungen auf dem Papier anbringen. Mit Arsensulfid oder Bariumsulfid imprägniertes Papier muß vor der Anwendung mit einer Alkalilösung angefeuchtet werden. Nach dem 3. Beispiel verwendet man ein mit Kalziumsulfid imprägniertes Papier. Läßt man ein derartiges, noch mit Alkalilösung genetztes Papier 8 Stunden auf die Häute einwirken, lassen sich die Häute leicht enthaaren, wobei man die Wolle als zusammenhängendes Vlies erhält.

Bei der alkalischen Konservierung nach dem Verfahren tritt keine unerwünschte Schwellung der Haut ein.

Herbinet, Pierre Louis Numa und John A. Charles Hovemann

FP. 986638 (29. 11. 43/2. 8. 51)

Häute lassen sich konservieren mit Kreosot, d. i. eine Holzteerfraktion zwischen 195° und 225° siedend und mit einem Gehalt von 10 bis 12% Neutralöl, 30% Kresylol, 12 bis 15% Guajakol und 40 bis 50% Kresol. Man gerbt zweckmäßig mit Brühen, die 1 bis 4 cm Kreosot je Liter enthalten, und setzt 1 cm Kreosot je Stunde nach. Vorteilhaft sind Zusätze geringer Mengen sulfonierter Öle. Mit Dekahydronaphthalin oder Terpentin kann der Überschuß an Gerbmittel entfernt werden.

Elektrochemische Fabrik Kempen Dr. Brandenburg und Weyland

EP. 1028423 (27. 11. 50/22. 5. 53)

Zum Konservieren werden Häute von der Fleischseite mit einem Gemisch aus einem Netzmittel, einem Konservierungsmittel und einem Lösungsmittel eingestrichen. Geeignet ist z. B. ein Ansatz aus 150 g Na-Salz der Isohexylnaphthalinsulfonsäure, 100 g p-Chlormetakresol, 200 ccm Methylalkohol, 40 g Methylhexalin und 400 ccm Wasser.

William Walker and Sons, Hugh Campbell Ross und Hubert Clifton Marris

EP. 169468 (26. 3. 1920/---)

Die Zerstörung roher Häute und Felle wird von proteolytischen Encyemen, die durch saprophytische Bakterien gebildet werden, verursacht. Neben diesen *Sapropoteasen* wirken physiologische Enzyme, besonders *Thrombase*, zerstörend auf die Haut ein. Um die Bildung bzw. Weiterentwicklung dieser Stoffe zu unterbinden, verwendet man ein die Weiterbildung der Encyme unterbindendes Mittel und ein Desinfektionsmittel. Als Inhibitor dienen Kochsalz, Kalziumchlorid, Kaliumoxalat oder Natriumcitrat. Als antiseptische Mittel dienen Carbolsäure, Xylol oder dgl. Die Anwendung erfolgt durch Aufstreuen eines Pulvers oder durch Aufstreichen einer mit Glycerin gebildeten Paste.

Die Bildung der schädlichen Encyme kann auch durch den Zusatz der bei der Encym-einwirkung gebildeten Abbauprodukte, nämlich von Peptonen, Aminosäuren und Ammoniak sowie der genannten Inhibitoren, abgremst werden.

Beispiel: Ein Konservierungsmittel enthält 960 Teile Kaliumoxalat, 30 Teile Peptone, 7 Teile Carbolsäure und 3 Teile Glycerin.

Schwarz, W. und J. Munizaba

EP. 570885 (12. 10. 43/26. 7. 45)

Für die Lagerung und Konservierung werden rohe Häute nach dem Waschen, Auskratzen und Reinigen mit einem Überzug versehen oder eingetaucht in eine Mischung aus Mehl oder Kleie, Öl, Salz und Ei-Inhalt. Als besonders geeignetes Öl ist Klauenöl angegeben. Dem Ansatz können geringe Mengen Natriumbisulfit, Aluminiumsulfat, Alaun oder Formaldehyd zugesetzt werden. Nach der Sättigung der Haut trocknet man. Die Konservierung soll lang anhalten.

Beispiel: Für rohe, trockne Häute ist ein Ansatz geeignet aus 400 kg Weizenmehl, 500 kg Salz, 140 kg Klauenöl und dem Inhalt von 40 Dutzend Hühnereiern. Kleine Mengen Natriumbisulfit, Aluminiumsulfat, Alaun und Formaldehyd können zugesetzt werden. Es wird empfohlen, die Häute kurz vor der Gerbung mit einer 1- bis 3%igen Salzlösung zu behandeln.

Sowa, F. J.

EP. 590369 (26. 5. 44/---)

Als fungicide und baktericide, in Wasser und Alkohol lösliche, hochwirksame Verbindungen dienen die aus Benzylalkohol oder Benzylchlorid und einem primären oder sekundären Amin kondensierten Verbindungen, die anschließend mit einem anorganischen oder organischen Quecksilbersalz behandelt worden sind. Den Verbindungen kommt die allgemeine Formel



zu, wobei R eine Alkyl- oder Aralkylgruppe, R' Wasserstoff bzw. eine Alkyl- oder Aralkylgruppe und M eine OH-Gruppe oder das Anion einer organischen oder anorganischen Säure bzw. eine Alkyl- oder Aralkylgruppe darstellen.