

Abb. 1 Von der Schönheit des Leders zeugt nicht nur seine Bedeutung für das europäische Kunsthandwerk [2], ein Blick in ein heutiges, mit Ledersitzen ausgestattetes Auto tut's auch.



Vom Kollagen tierischer Häute zum Werkstoff Leder

Chemikalien für die Lederherstellung

GÜNTER REICH | TILMAN TAEGER

Seit Menschengedenken werden Häute und Felle zu Leder verarbeitet, welches seit jeher gleichermaßen Schutz- und Schmuckfunktion erfüllt [1]. Auch heute erfreut sich der Werkstoff Leder ungebrochener Beliebtheit. Ohne Lederschuhe, -bekleidung, -taschen und ledergepolsterte Sitzmöbel sowie mit Leder ausgestattete Straßen- und Luftfahrzeuge können wir uns unsere Zivilisation kaum vorstellen (Abbildung 1).

Die verfügbaren Häute und Felle, vornehmlich von Rind, Schaf und Ziege sind an die menschliche Ernährung gekoppelt und wachsen annähernd proportional mit der Zunahme der Erdbevölkerung. Ihr Hauptbestandteil, Kollagen, macht etwa 30 % des Gewichtes schlachtfrischer Häute aus und ist dank seiner Struktur und Reaktivität ein ideales Ausgangsmaterial. Dazu muss es allerdings vom empfindlichen nativen Protein in einen widerstandsfähigen Werkstoff umgewandelt werden. Das geschieht mit Hilfe unterschiedlichster Chemikalien. Von diesen soll hier berichtet werden. Zuvor aber ein kurzer Exkurs zur wirtschaftlichen Bedeutung des Leders und den technologischen Grundzügen seiner Herstellung

Die Haut zu Markte tragen – die wirtschaftliche Bedeutung der Häute und des Leders

Die Häute nahezu aller weltweit geschlachteten Rinder, Schafe und Ziegen, in geringerem Umfang auch von Schweinen, werden meist durch Salzen oder Trocknen kon-

serviert. Wo es die Entfernung zwischen Schlachthof und Lederfabrik erlaubt, werden sie gekühlt geliefert. In den Lederfabriken werden sie häufig nur bis zu einem lager- und transportfähigen Halbfabrikat veredelt (*wet blue*, *wet white*, s. u.) und kommen so in den globalen Handel.

Bei der Lederherstellung werden technologisch bedingt nur etwa 50 % des Hautkollagens tatsächlich zu Leder verarbeitet. Das verbleibende Kollagen wird anderweitig verwendet, insbesondere zu Gelatine (Tabelle 1).

Beständigkeit durch Wandel – Die Grundoperationen der Lederherstellung

Um die Häute in Leder umzuwandeln, müssen sie, anders als etwa bei der Pelzherstellung, von ihrer Oberhaut (Epidermis) samt Haaren befreit, also durch Natriumsulfideinwirkung *enthaart* werden. Auch das Unterhautbindegewebe (Subcutis), das *Leimleder* muss durch *Entfleischen* entfernt werden. Je nach Hautstärke und gewünschter Lederdicke erfolgt eine Dickenregulierung durch Spalten. Anschließend bedarf das Fasergefüge durch Entfernung nicht-kollagener Bestandteile im *Äscher* einer strukturellen Auflockerung durch die Kalkeinwirkung, um es auf die chemischen Reaktionen mit den Gerbstoffen und den übrigen Lederchemikalien vorzubereiten. All dies geschieht in der Wasserwerkstatt, und das so erhaltene Zwischenprodukt heißt fachsprachlich *Blöße*.

Die nachfolgende Gerbung macht diese Blöße zunächst einmal widerstandsfähig gegen mikrobiellen Angriff und hydrothermische Belastung, sowie lager- und transportfähig. Weiterhin ermöglicht sie eine weitere Dickenregulierung und schafft Voraussetzungen für die notwendige, dem Leder Fülle verleihende Nachgerbung, für die Fettung und die Färbung. Diese Technologieschritte werden in der sich an die Gerbung anschließenden Nasszurichtung durchgeführt und sichern ein weiches, eben lederartiges Auftrocknen.

Das so erhaltene Produkt wird getrocknet und durch das „Stollen“ mechanisch zusätzlich weich gemacht. Es ist dann ein Rohleder (*crust*) und erfährt abschließend, sofern es nicht durch narbenseitiges Schleifen zu Nubuk oder durch Rückseitenschliff zu Velour verarbeitet wird, eine Oberflächenveredelung mittels Deckfarben durch die Zurichtung (Abbildung 2) [3].

Die Wirkungen der beschriebenen Technologieschritte werden bei der Behandlung der einzelnen Lederchemikalien noch etwas eingehender betrachtet.

Chemikalien sind unentbehrlich – Kollagen und seine Partner

Die Struktur des Kollagens und seine Reaktivität begründen dessen Eignung zur Herstellung von Leder mit seinen vielfältigen, vom Einsatzgebiet abhängigen Eigenschaften. Insofern ist Kollagen die Grundchemikalie der Lederherstellung. Auch im Fertigleder ist Kollagen noch mit bis zu 70 % der Trockenmasse der dominierende Anteil. In den einzelnen Prozessstufen wird Kollagen mit temporär oder permanent wirkenden Chemikalien umgesetzt. Auch Wasser

ist den Chemikalien zuzuordnen: Es ist nicht nur integraler Bestandteil des Kollagens, sondern auch unentbehrlich für die notwendigen Wasch- und Spül- sowie Flottenprozesse. Wie sich dies am Beispiel der Herstellung von 1000 m²

TAB. 1 | JÄHRLICHE WELTPRODUKTION

Produktart	Jahresmenge
Rohware (10⁶ Stück)	
Rindshäute	333
Schaffelle	543
Ziegenfelle	364
Leder	
Flächenleder (10⁶ m²)	1880
Davon:	
• aus Rindhäuten	1390
• aus Schaf- und Ziegenfellen	490
Einsatzgebiete (Schätzwerte in %)	
• Schuhoberleder (4,5 Milliarden Lederschuhe/a)	~ 55 – 60
• Bekleidungsleder	~ 15
• Möbel- und Autopolsterleder	~ 10 – 15
• Täschnerleder	~ 15
Gewichts- (Schwer-)leder (10³ t)	500
Davon	
• Sohl- und Brandsohlleder	~ 425
• Sattler- und technische Leder	~ 75
Sonstige Kollageneinsatzgebiete	
• Gelatine/Leim (10 ³ t)	326 (Europa 122)
• Lederfaserwerkstoffe (10 ³ t)	100
• Casings (Wurstthüllen u. ä.) (10 ⁶ lfd. m)	1000
• Hydrolysate (10 ³ t)	> 200
• Medizinische und kosmetische Präparate (10 ³ t)	1– 3

Jährliches Weltaufkommen an Häuten und Fellen, Weltproduktion an Leder und sonstigen Kollagenprodukten.

TAB. 2 | CHEMIKALIEN FÜR DIE LEDERPRODUKTION

Chemikalienklasse	Einsatzmenge in kg
Temporär angewandte Prozesschemikalien	
Wasser	215 (m ³)
Anorganische Salze, hauptsächlich NaCl	570
Anorganische und organische Säuren	30
Calciumhydroxid	285
Natriumsulfid	175
Enzyme	20
Tenside	20
Zu 85 – 98 % permanent im Leder verbleibende Chemikalien	
Chromgerbstoffe (ber. als Cr ₂ O ₃)	175
Pflanzengerbstoffe	50
Aromatische Syntane	50
Polymergerbstoffe	50
Harzgerbstoffe	10
Fettungsmittel	150
Farbstoffe	35
Polymerbinder	30

Chemikalieneinsatz für die Herstellung von 1000 m² chromgegerbten Schuhoberleders und 430 m² Spaltleders, welches bei der Dickenregulierung der Häute als Nebenprodukt anfällt [4].

Schuhoberleder darstellt, sei anhand der Tabelle 2 gezeigt [4].

Bezogen auf die Weltlederproduktion gemäß Tabelle 1 erweist sich der jährliche Weltbedarf an Lederchemikalien im weitesten Sinne als recht beträchtlich (Tabelle 3).

An seiner Deckung und an der Weiterentwicklung der Lederchemikalien sind weltweit eine ganze Reihe bekannter Firmen, in Deutschland u. a. die BASF, Lanxess, Trumpf, Zschimmer und Schwarz, TFL Ledertechnik, Schill und Seilacher, Clariant u. a. beteiligt.

Was man vom Kollagen wissen sollte

Das Skleroprotein Kollagen, einst als langweilig verschrien und eine Domäne fast ausschließlich der Gerbereiche-miker, avancierte in den letzten Jahrzehnten zu einem der bestuntersuchten Eiweiße, nachdem seine Bedeutung für die Lebensvorgänge, u. a. die Alterung, für Medizin, Pharmazie und Kosmetik sowie das *tissue engineering* (u. a. kollagene Gewebe- und Gefäßprothesen) voll erkannt wurde und neue Untersuchungsmethoden tiefe Einblicke in seine Struktur ermöglichten. Diese spannende Geschichte kann hier nicht erzählt werden [5].

Es gibt nicht das Kollagen, sondern eine ganze Kollagenfamilie mit über 30 Gliedern. Gemeinsam ist ihnen u. a. eine – zumindest partielle – Tripelhelixstruktur, der spezifische Gehalt an der Aminosäure Hydroxyprolin (HYP) und einer mittels TEM und AFM sichtbar zu machenden Querstreifung einer Periodizität von D = 64 nm. Hautkollagen ist weitaus überwiegend Kollagen vom Typ I. Es besteht aus drei α -Ketten, Peptidsträngen von jeweils 1052 Aminosäuren (AS), an deren Enden sich kurzkettige, nichthelikale Peptide, die Telopeptide anschließen. Es existiert als diskretes Molekül, *Tropopkollagen* mit einer Molmasse von ~300 000 Dalton. Zwei Ketten sind in der Aminosäurezusammensetzung und -sequenz identisch, (α 1), eine davon verschieden (α 2): Kollagen Typ I = [$(\alpha$ 1)₂(α 2)]. Im Zuge des embryonalen Wachstums bilden diese drei Stränge eine Tripelhelix und aggregieren zu Mikrofibrillen, Fibrillen, Elementarfasen und Fasern. Letztere bilden dann das vliesartige, (mikro-)poröse, hydrophile Netzwerk, welches letztlich das Kollagen zum Grundstoff für Leder macht. Vermittelt es doch Festigkeit, gepaart mit Dehnbarkeit und Weichheit, Wasserdampf- und Luftdurchlässigkeit (Atmungsaktivität), also bekleidungshygienische Vorzügen par excellence (Abbildung 3; s. auch Abb. 13).

Seine Reaktivität gegenüber Gerbstoffen und den meisten anderen Lederchemikalien verdankt es als Protein seinen zahlreichen Peptidgruppen, seinem Gehalt an basischen und sauren Aminosäuren sowie seiner großen, dank Poren und Kapillaren zugänglichen „Inneren Oberfläche“ (Tabelle 4).

Die Lederchemikalien, insbesondere die Gerbstoffe, müssen gegenüber dem Kollagen affin und in ihren Abmessungen so beschaffen sein, dass sie aus den wässrigen Behandlungsflotten ins Innere der Kollagenstruktur diffundieren und dort Bindungen eingehen können (Flottenaus-

ABB. 2 | GRUNDOPERATIONEN



Die Grundoperationen der Lederherstellung.

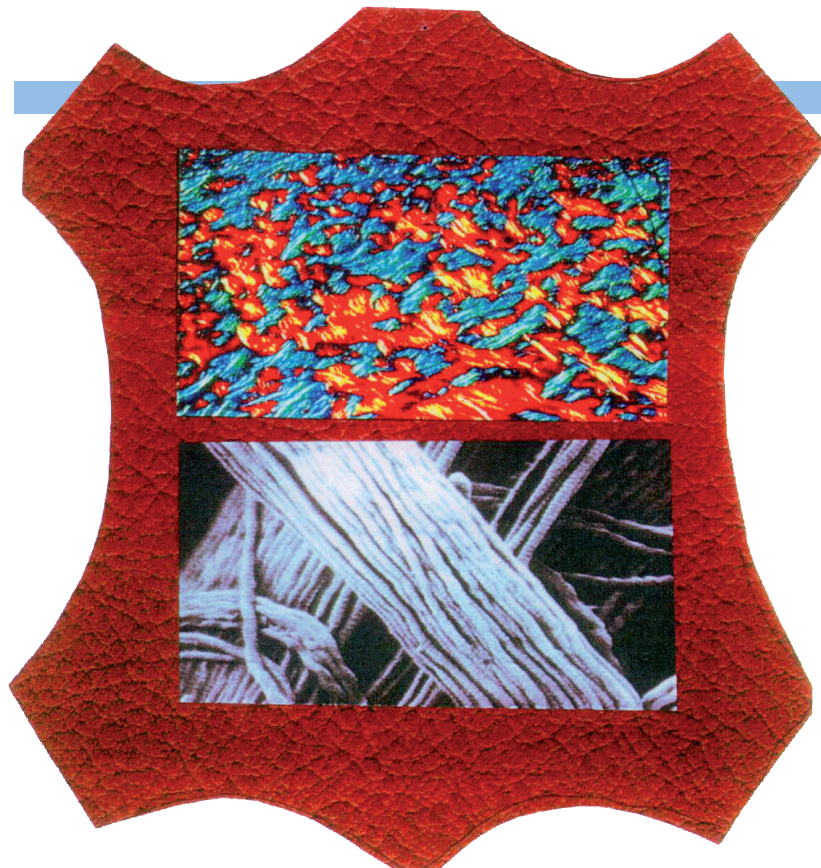


Abb. 3 Von den quergestreiften Fibrillen (TEM, 20 000x) zum dreidimensionalen Fasergeflecht (polarisationsoptisch, 28x) und schließlich zum Leder mit seiner charakteristischen Oberfläche („Narbenbild“, hier von Rindschaut).

zehrung). Das Bild vom Diffusionstrichter spiegelt diesen Sachverhalt anschaulich wider (Abbildung 4).

Gerben: Eine Tätigkeit gibt einer Stoffklasse ihren Namen

Gerben und *Leder herstellen* sind seit alters her synonyme Begriffe und bis heute sind die *Gerbstoffe* unentbehrlich für die Umwandlung von Kollagen in Leder. In den Handelsprodukten sind sie meist vergesellschaftet mit anderen Stoffen, organischen Nichtgerbstoffen oder anorganischen Salzen. Diese Produkte heißen *Gerbmittel*, enthalten also die *Gerbstoffe* als die eigentlich gerbwirksame Substanz zu unterschiedlich hohen Anteilen.

TAB. 3 | JÄHRLICHER WELTBEDARF AN LEDERCHEMIKALIEN

Produktkategorie	Bedarf weltweit (kt/a)	Wert in € *
Wasser	320 (mio m ³)	Lederchemikalien, ausschließlich für die Lederherstellung produziert: Ca. 3,5 Milliarden € (2002)
Tenside	120	
Kalkhydrat	200	
Natriumsulfid	150	
Natriumchlorid	270	
Basisches Chromsulfat	400	
Vegetabilische Gerbstoffe	300	
Aromatische Syntane	150	
Glutaraldehyde	30	
Harzgerbstoffe	30	
Polymengerbstoffe	150	
Fettungsmittel	400	
Farbstoffe	90	
Polymerbinder	200	

- Wasserwerkstatt 15 %
- Gerbung 28 %
- Färbung/Fettung 12 %
- Zurichtung 30 %
- Übrige Bereiche 15 %

Heute sind die domierende Chrom- und auch die Glutaraldehydgerbung Zweistufenprozesse: Eine Vorgerbung führt zu Halbfabrikaten (*wet blue* im Falle der Chromgerbung, *wet white* im Falle der *free of chrome* (FOC)-Gerbung), welche erst in der Nasszurichtung ihre volle Ausgerbung erfahren (Abbildung 5).

Aufgabe der Gerbung ist es, dass im voll hydratisierten Zustand flexible Kollagen beim Trocknen am Kollabieren und damit an einem pergamentartig harten Auftrocknen zu hindern. Die Gerbstoffe bewirken dies durch Vernetzung der Kollagenstruktur. Diese versteift die Fasern und Fibrillen und verhindert so deren Verkleben beim Wasserentzug, der Faserverbund bleibt weich („Weichheit durch Versteifung“ im Sinne von A. Küntzel [6]). Die entstandenen Vernetzungen wirken zugleich als Distanzhalter. Bestimmte Gerbstoffe umhüllen zusätzlich die kollagenen Strukturelemente. All dies verhindert das Kollabieren der Kollagenstruktur, erhöht zugleich deren Widerstandsfähigkeit gegenüber enzymatischen, mikrobiellen Angriff, Hydrolyse sowie hydrothermischer Belastung und mindert das Quellvermögen [7] (Abbildung 6).

Bis in frühgeschichtliche Zeiten reicht die Fettgerbung zurück: Fette wurden in die Haut erlegter Tiere eingewalkt, z. B. auch durch Kauen. Sie verdrängten weitestgehend das Wasser der Häute, hielten sie weich und geschmeidig und schützten gegen Verderben. So konnten sich unsere Vorfahren in Pelze hüllen und ihre Füße bekleiden. Die bis heute in geringem Umfang praktizierte Sämischerbung mit Tran- und Fischöloxidaten ist ein Erbe jener frühen Technologie.

Später lernte man, dass eine Reihe wässriger Auszüge von Hölzern, Rinden, Blättern und Früchten ebenfalls gerbend wirken: Die vegetabilische Gerbung und der Rotgerber waren geboren. Ebenfalls früh wurde die Gerbwirkung von Aluminiumsalzen entdeckt und vom Weißgerber praktiziert, z. B. in Form des Nappaleders. Diese mineralische Gerbung fand ihren entscheidenden Fortschritt in der Entdeckung der Gerbwirkung basischer Komplexe dreiwertiger Chromsalze durch Friedrich Knapp vor genau 100 Jahren [8]. Anfang des 20. Jahrhunderts fand sie Eingang in die industrielle Gerberei und entwickelte sich rasch zu einem wichtigen Gerbverfahren. Heute sind über 85 % aller Flächenleder chromgegerbt.

Die Palette an Gerbstoffen wurde durch weitere Erfindungen bereichert. So öffnete Edmund Stiasny 1913 den Weg zu den synthetischen Gerbstoffen phenolischer Natur (Aromatische Syntane), die den pflanzlichen Gerbstoffen in der Gerbwirkung nahe kamen. In den 50er Jahren kamen die Harz- und die Polymengerbstoffe auf den Markt. Während die erstgenannten, Kondensationsprodukte von Harnstoff, Melamin usw. mit Formaldehyd heute nur noch geringe Bedeutungen haben, stieg die der Polymengerbstoffe auf Acrylatbasis enorm an und nimmt weiterhin zu.

Zahlreiche Patente künden von der Gerbwirkung von Aldehyden, Isocyanaten, Epoxiden und anderen, mit den basischen Gruppen des Kollagens kovalent reagierenden Stoffen.

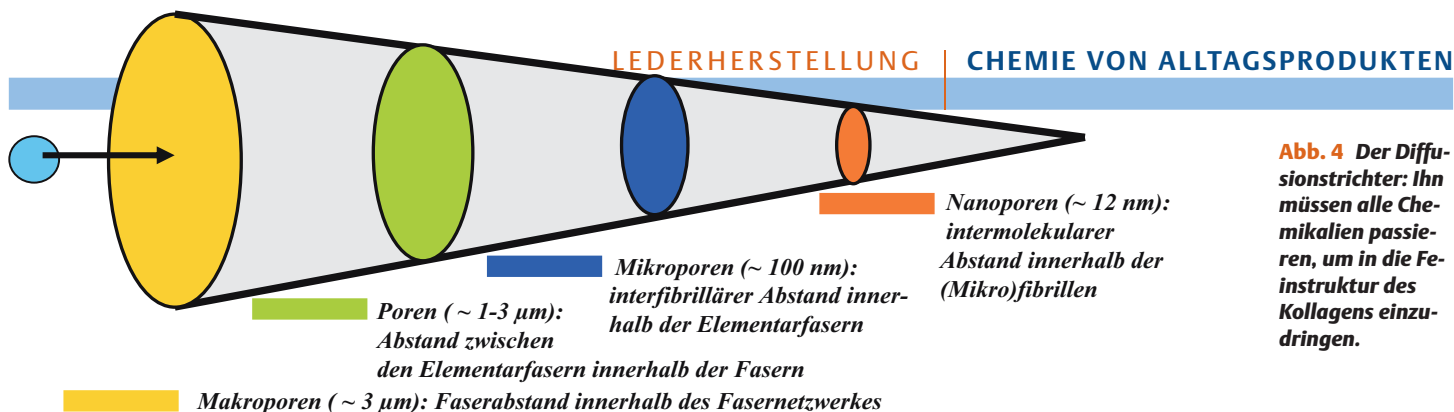


Abb. 4 Der Diffusionstrichter: Ihn müssen alle Chemikalien passieren, um in die Feinstruktur des Kollagens einzudringen.

fen: Reaktivgerbstoffe. Aber nur die (Vor)Gerbung mit Glutaraldehyd in Kombination mit vegetabilischen und polymeren Gerbstoffen spielt heute eine industrielle Rolle bei der Herstellung chromfreier Leder [9].

Jüngst gibt es Vorschläge, Enzyme als biologische Gerbstoffe zu benutzen [10]. Sie bewirken eine Vernetzung des Kollagens, ohne im Leder zu verbleiben. Ihr bekanntester Vertreter ist die Transglutaminase, welche die seitenkettenständigen Aminogruppen des Lysins (Lys) mit den Amidgruppen von Asparagin (Asn) und Glutamin (Gln) von Proteinen miteinander vernetzt. Ob sie aber Eingang in die Praxis finden, bleibt eine offene Frage (Abbildung 7).

Die einzelnen Gerbstoffklassen unterscheiden sich sowohl bezüglich ihrer Bindungsart gegenüber dem Kollagen als auch hinsichtlich der angewandten und/oder benötigten Menge sowie ihrer Wirkung (Tabelle 5).

Jung, aber bedeutend: Die Chromgerbung

Am Anfang der industriellen Chromgerbung zu Beginn des 20. Jahrhunderts stand zunächst die von sechswertigen Chromsalzen ausgehende Chromzweibadgerbung. Dabei wurden die zunächst in einem ersten Bad mit Dichromat getränkten Blöße in einem zweiten Bad in situ mittels Thio-sulfat zu den allein gerbwirksamen dreiwertigen Chromsalzen reduziert. Praktiziert wurde auch die eigene Herstellung der dreiwertigen Chrombrühen in den Gerbereien selbst durch Dichromatreduktion, u. a. mittels Melasse. Heute erfolgt nahezu ausschließlich der Einsatz pulverförmiger, 33 % basischer Chromsulfatkomplexe. Ihre Herstellung erfolgt in der chemischen Industrie, z. B. bei Lanxess (Chromosal®) und BASF (Chromitan®).

Die wässrigen Lösungen dieser Chromextrakte enthalten bis zu 20 verschiedene Spezies an Chromkomplexen. Es dominieren dabei aber die zwei- bis vierkernigen, über Hydroxy- und/oder Ölbrücken verknüpften. Deren Reaktion mit dem Kollagen erfolgt primär durch Komplexbindung der Carboxylgruppen-haltigen Seitenketten der Glutamin- und Asparaginsäure (GLU, ASP) als Liganden der Chromatome.

Damit die Gerbung nicht zu rasch erfolgt, was zu einer Überladung der Außenschichten der Blöße und zu schlechter Diffusion ins Innere der Kollagenstruktur führen würde, sind drei technologische Maßnahmen nötig: (1) Ein vorgeschalteter Pickel, verdünnte Schwefel- und/oder Ameisensäure, zur Verhinderung von Schwellung des Kollagens mit Kochsalz versetzt, erniedrigt den pH-Wert der Blöße, drängt entsprechend die Dissoziation der Carboxylgruppen in den sauren Seitenketten des Kollagens zurück. (2) Es können den basischen Chromsulfatkomplexen organische Liganden eingebaut werden, wodurch sich die Affinität zu den Carboxylgruppen des Kollagens verringert. Diese temporäre

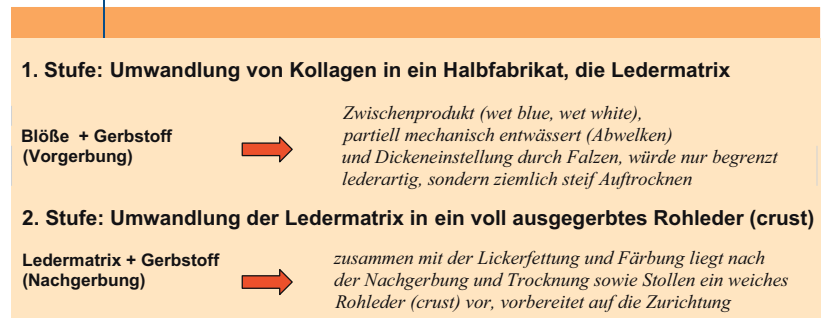
Maskierung fördert die Diffusion und damit die Auszehrung der Flotte. (3) Erforderlich ist schließlich nach Durchdringung des Kollagens mit den Chromkomplexen deren Basizitätserhöhung, also Teilchenvergrößerung. Früher geschah dieses notwendige Abstumpfen durch pH-Erhöhung mittels Sodazusatz. Heute stehen selbstabstumpfende Chromgerbextrakte zur Verfügung, die MgO als basifizierenden Bestandteil enthalten (Abbildung 8).

Die Gerbwirkung ist gekennzeichnet durch eine bemerkenswerte Erhöhung der hydrothermischen Stabilität

TAB. 4 DATEN ZUR STRUKTUR UND ZUR REAKTIVITÄT VON KOLLAGEN UND IHRE BEDEUTUNG FÜR SEINE UMWANDLUNG IN LEDER

Struktur-Element	Abmessungen	Bedeutung für die Wandlung von Kollagen zu Leder
Aminosäuren (AS), 3 Peptidketten	3×1052 AS/mol, davon 381 saure (Asp, Glu), 268 basische (Arg, Lys, Hyl His), 492 OH-Gruppen haltige (Hyp, Ser, Thr, Hyl) und ≈ 3.000 Peptidgruppen	Generell bestimmend für Struktur und Reaktivität
Moleküle	1.4×280 nm, ≈ 300.000 Dalton	Um D versetzt Fibrillenbausteine
Mikrofibrillen	$\varnothing 40$ nm, 5 Moleküle aggregiert	Metastabile Zwischenstufe der Fibrillenbildung
Fibrillen	$\varnothing 100-200$ nm, intra- und interfibrilläre Zwischenräume bis zu 20 nm (Kapillarregion) und Fibrillenoberflächen bis zu $30 \text{ m}^2/\text{g}$, abhängig vom Wassergehalt	Ort der intra- und interfibrillären Gerbreaktionen (Quervernetzung, Umhüllung)
Elementarfasern	$\varnothing \approx 2$ µm	Fibrillenbündel
Fasern	$\varnothing \approx 100$ µm, Zwischenräume im > 100 nm Bereich (Mikroporen)	Verantwortlich für die mechanischen und bekleidungsphysiologischen Eigenschaften von Leder
Fasernetzwerk	$\varnothing$ im mm-Bereich, vliesartig vernetzt, Zwischenräume im µm-Bereich (Makroporen)	

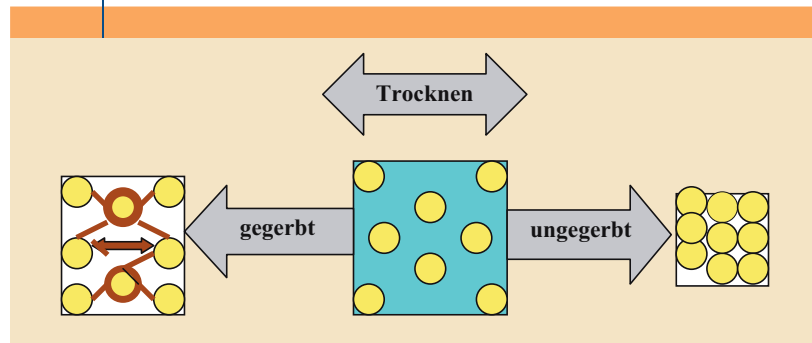
ABB. 5 DIE GERBUNG VON FLÄCHENLEDER ...



... mit Chromgerbstoffen oder Glutaraldehyd: Ein 2-Stufenprozess von Vor- und Nachgerbung sowie Füllung. Nur beide Stufen zusammen gewährleisten gemeinsam mit der Fettung wirklich lederartiges Auftrocknen des Leders (crust), welches dann seine Zurichtung erfährt

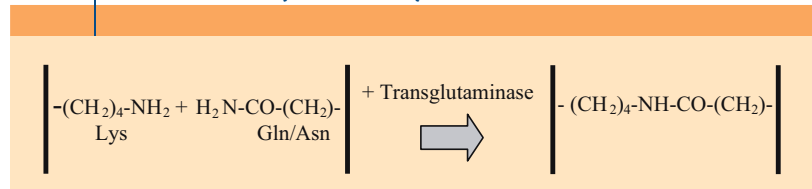
von $T_s > 100^\circ \text{C}$. T_s steht hier für Schrumpfungstemperatur, der Temperatur, bei der Kollagen beim Erhitzen in wässriger Umgebung auf ein Drittel seiner Länge schrumpft. Während die T_s von Blöße bei etwa 62°C liegt, wird sie durch die meisten Gerbverfahren auf $75\text{--}80^\circ \text{C}$ erhöht, durch die Chromgerbung sogar auf bis zu 120°C . Das ist mit der beschriebenen Komplexbildung allein nicht erklärt.

ABB. 6 | WIE GERBSTOFFE WIRKEN



Die verschiedenen Möglichkeiten, durch Gerbstoffe das weiche, lederartige Auf-trocknen zu gewährleisten und das hornartig-steife, pergamentartige zu verhindern. Gerbstoffe wirken zunächst als Crosslinker (–). Dies versteift die Fibrillen, sie verlieren an Flexibilität, Voraussetzung für eine zur Verklebung führenden Annäherung. Sie wirken durch ihre bloße Anwesenheit als Distanzhalter ($\leftrightarrow$), was ebenfalls die Annäherung und damit eine Verklebung verhindert. Sie können auch die Fibrillen lediglich umhüllen (o) und so die Verklebung verhindern. In der Vorgerbung mit Chromgerbstoff oder Glutardialdehyd überwiegt das Crosslinking, in der Nachgerbung kommen zunehmend Distanzhaltung und Umhüllung zur Geltung.

ABB. 7 | VERNETZTENDE (GERBENDE?) WIRKUNG VON TRANSGLUTAMINASE



TAB. 5 | CHARAKTERISTISCHE DATEN DER WECHSELWIRKUNG UNTERSCHIEDLICHER GERBSTOFFE MIT KOLLAGEN

Funktionalität	Bindungstyp	Gerbstofftypen
Carboxylgruppen: -COOH	Komplexbildung	Einige Metallsalze, insbesondere basisches Chrom(III)sulfat; Al, Ti, Zr
Basische Gruppen: -NH ₂ -NH ₃ ⁺	Kovalente Bindung	Aldehyde, Diisocyanate: Reaktivgerbstoffe
	Elektrostatische Bindung	Anionische Gerbstoffe, z. B. Aromatische Syntane
Peptidgruppen: -CO-NH-	Wasserstoffbrücken	Phenolische, natürliche und synthetische Gerbstoffe
Innere Oberfläche generell	Hydrophobe und Van-der-Waals-Bindungen	Polymere, Nichtionische Tenside etc., alle organische Gerbstoffe zu einem bestimmten Anteil
Poren/Kapillaren	„Einlagerung“ (Füller)	Verschiedene organische (z. B. einige Harzgerbstoffe) und anorganische Verbindungen (z. B. Tone, Silikate, Schwefel)

Die T_s -Erhöhung ist nur mit Chromsulfatkomplexen erreichbar, nicht hingegen mit den an sich ebenfalls gerbend wirkenden Chromchloridkomplexen ($T_s = 85^\circ \text{C}$). Postuliert wird insofern ein spezifischer Einfluss des Sulfations auf das Gesamtsystem Kollagen-Wasser-Chromkomplex. Inzwischen fand man einige weitere Gerbstoffkombinationen, Vegetabilgerbstoffe, kombiniert u. a. mit Al-Salzen, Oxazolidin, THPS u.a., die zu $T_s > 100^\circ \text{C}$ führen. Konzepte wie das der doppelt affinen Verbindungen [11] und Link-Lock-Mechanism [12] liefern theoretische Grundlagen, auf die hier nicht weiter eingegangen werden kann.

Infolge der zwangsläufig nur geringen Gerbstoffmengen im Leder bedarf dies einer weiteren Füllung und einer Fettung, würde es doch sonst pergamentartig hart auf-trocknen. Erhalten wird zunächst also nur ein durch Abwelken partiell entwässertes Halbfabrikat, „wet blue“, lager- und transportfähig und heute internationales Handelsprodukt. Die notwendige Weiterverarbeitung zu Leder der gewünschten Eigenschaften kann dann in der einkaufenden Lederfabrik selbst vorgenommen werden.

Sie hätten es lieber ohne Chrom? – die FOC-Gerbung

Namentlich von der Autoindustrie ging der Wunsch nach chromfreien Ledern aus. Dabei sollten diese Leder in ihren Eigenschaften möglichst dem Chromleder entsprechen. Eine Lösung wurde in der Kombination einer Vorgerbung mit Glutardialdehyd und einer Nachgerbung mit aromatischen Syntanen, Vegetabilgerbstoffen und Polymergerbstoffen gefunden.

Glutardialdehyd reagiert kovalent mit den seitenkettenständigen Aminogruppen des Kollagens und bewirkt eine T_s -Erhöhung auf etwa 85°C .

Da er unerwünscht lebhaft reagiert, wird er meist in Form seiner Acetale oder in anderer Weise temporär blockiert angewandt. Die gebundene Menge ist stöchiometrisch begrenzt und daher für eine wirkliche Lederbildung nicht ausreichend. Eine Nachgerbung ist daher unentbehrlich. Hierfür werden die nachfolgend beschriebenen Vegetabilgerbstoffe, oft Tara-Gerbstoff, hell- und lichteht gerbende Syntane sowie Polymergerbstoffe in der Nasszurichtung appliziert.

In die Nasszurichtung verbannt – Der Einsatz vegetabilischer Gerbstoffe heute

Vor Einführung der Chromgerbung war die Gerbung mit pflanzlichen Gerbstoffen das mit Abstand wichtigste Gerbverfahren. Nahezu alle Lederarten wurden so gegerbt, Sohlen-, Sattler-, Riemen- und auch Schuhoberleder. Anders als bei den bisher erwähnten Chrom- und Aldehydgerbstoffen wurden, bezogen auf Kollagen, unvergleichlich höhere Gerbstoffmengen eingesetzt. Sohlenleder beispielsweise bestand je zur Hälfte aus Kollagen und Pflanzengerbstoff. Stöchiometrisch möglich war dies dank der Wasserstoffbrückenbindung dieser Gerbstoffe an die zahlreich vorhandenen Peptidgruppen des Kollagens.

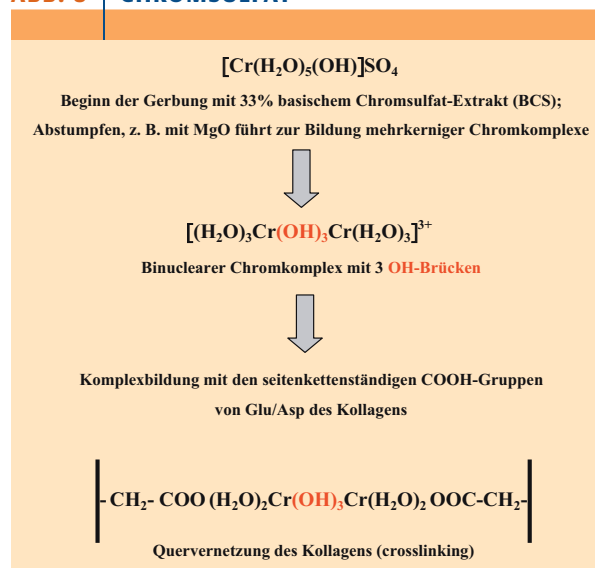
In Deutschland waren über Jahrhunderte Fichtenrinden das verfügbare Gerbmittel. Aus den Eichenschälwäldern Südwestdeutschlands kamen dann Eichenrinde und -holz hinzu, aus den „wärmeren“ Nachbarstaaten auch Kastanienholz. Mit Erschließung der Überseegebiete gewannen die viel gerbstoffreicheren Pflanzenteile subtropischer Gewächse rasch zunehmende Bedeutung, etwa das Quebrachoholz und die Mimosarinde, beide heute weltweit dominierend.

Neuerdings hat der Tara-Gerbstoff insbesondere wegen seiner guten Lichtehtheit Bedeutung für FOC-Leder erlangt.

Chemisch sind die vegetabilischen Gerbstoffe Polyphenole eingeteilt in hydrolysierbare und in kondensierte Gerbstoffe. Für die Bindung ans Kollagen sind in beiden Fällen die phenolischen Hydroxylgruppen maßgebend (Abbildung 9).

Als alleiniger oder Hauptgerbstoff spielen Pflanzengerbstoffe heute eine geringere Rolle als früher. Das ist teilweise durch das Vordringen der kostengünstigeren und zeitsparenden Chromgerbung verursacht. Maßgebend ist auch der drastische Rückgang des Bedarfs an Ledersohlen und technischen Ledern. Abgesehen vom Einsatz bei der Herstellung der vergleichsweise geringen Mengen an Schwerleder (vgl. Tab. 1) ist ihr Platz heute in der Nachgerbung von Chrom- oder FOC-Leder und auch dort in Konkurrenz zu den aromatischen Syntanen und Polymergerbstoffen.

ABB. 8 | CHROMSULFAT

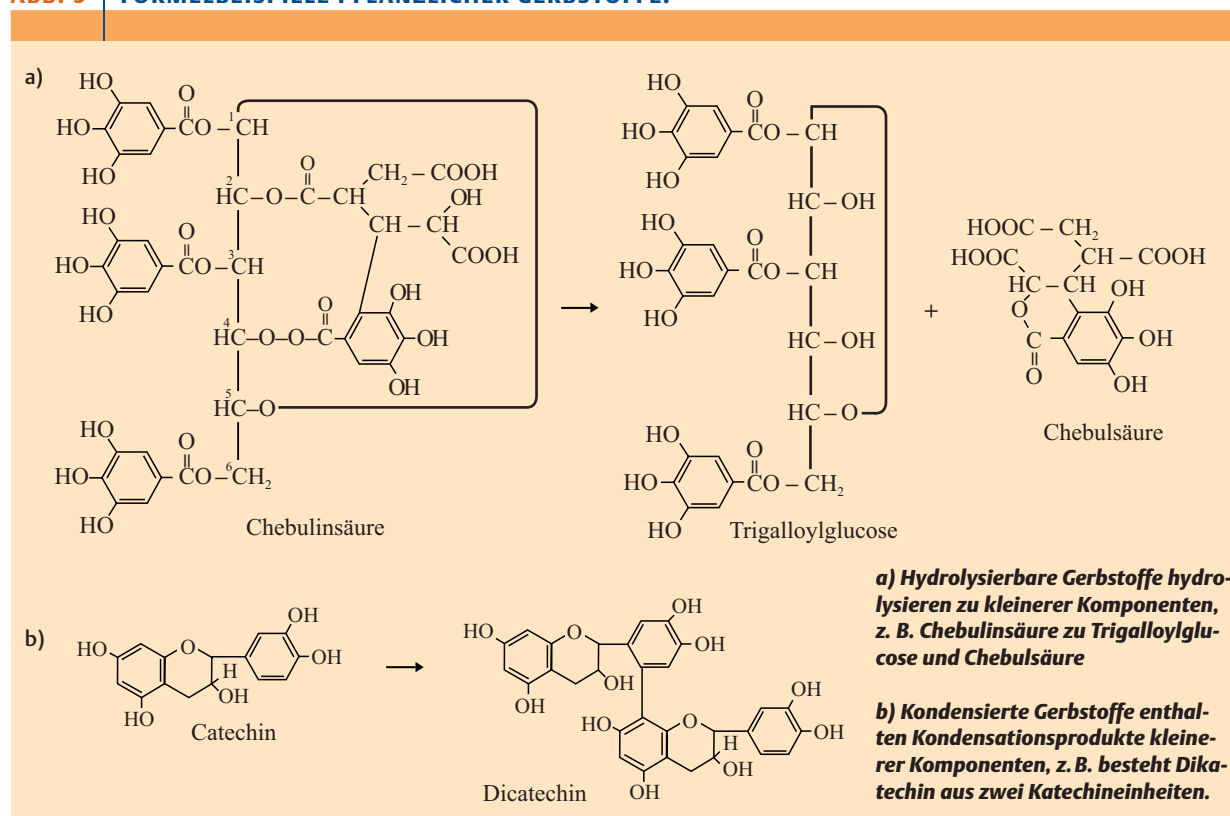


Basisches Chromsulfat, Teilchenvergrößerung durch Basisitätserhöhung („Abstumpfen“) und quervernetzende Bindung ans Kollagen.

Mehr als ein Ersatz – Die aromatischen Syntane

Vor allem die Abhängigkeit von Importen stimulierte die Entwicklung synthetischer Gerbstoffe. Ihre ersten Vertreter,

ABB. 9 | FORMELBEISPIELE PFLANZLICHER GERBSTOFFE:



formaldehydkondensierte aromatische Sulfonsäuren erwiesen sich als vorzügliche Dispergiermittel für zur Aggregation neigende pflanzliche Gerbstoffe. Sie ermöglichten eine deutliche Gerbbeschleunigung. Als Hilfsgerbstoffe besaßen sie aber kein Alleingerbvermögen. Dies erreichten erst die im Zuge der Autarkiebestrebungen des Dritten Reiches bei den IG Farben entwickelten Austauschgerbstoffe, die Tanigane. Ihr gutes Alleingerbvermögen verdanken sie dem höheren Anteil an kondensierter, nicht sulfonierter Phenole, u. a. auch des häufig eingesetzten Dihydroxydiphenylsulfons. Die Kondensation mit Formaldehyd und Harnstoff führte zu besonders lichtechten Syntanen (Abbildung 10).

Ihre Bindung an das Kollagen erfolgt teils als Salzbindung zwischen den Sulfonsäuregruppen des Syntans und den Aminogruppen des Kollagens, gefördert durch die Wasserstoffbrückenbildung seitens der phenolischen Gruppen.

Auch ihr Platz ist heute im wesentlichen in der Nasszurichtung/Nachgerbung von Chrom- und FOC-Leder sowie in Kombination mit vegetabilischen Gerbstoffen bei der Schwerlederherstellung.

Ohne Füllung kein Leder – die Harz- und Polymergerbstoffe

Mit der Entwicklung der Kunststoffchemie wurden regelmäßig auch deren neue Vertreter auf Einsatzmöglichkeiten bei der Lederherstellung überprüft. Dabei zeigte sich, dass Kondensationsprodukte von Formaldehyd und Harnstoff, Dicyandiamid etc. dem Leder eine Fülle verleihen, ohne allerdings ein Alleingerbvermögen zu besitzen. Da sie im Gegensatz zu den allermeisten Vegetabilgerbstoffen farblos und lichtecht und außerdem kostengünstig waren, fanden sie als *Harzgerbstoffe* bald einen gewissen Einsatz bei der

ABB. 10 | AUFBAUPRINZIP AROMATISCHER SYNTANE: TYPISCHER HILFSGERBSTOFF ...

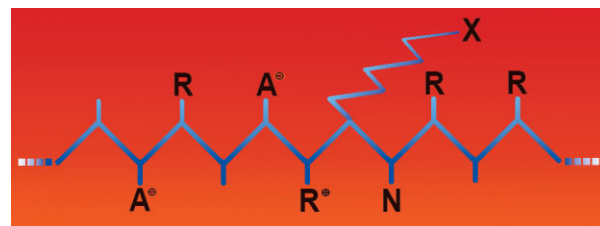
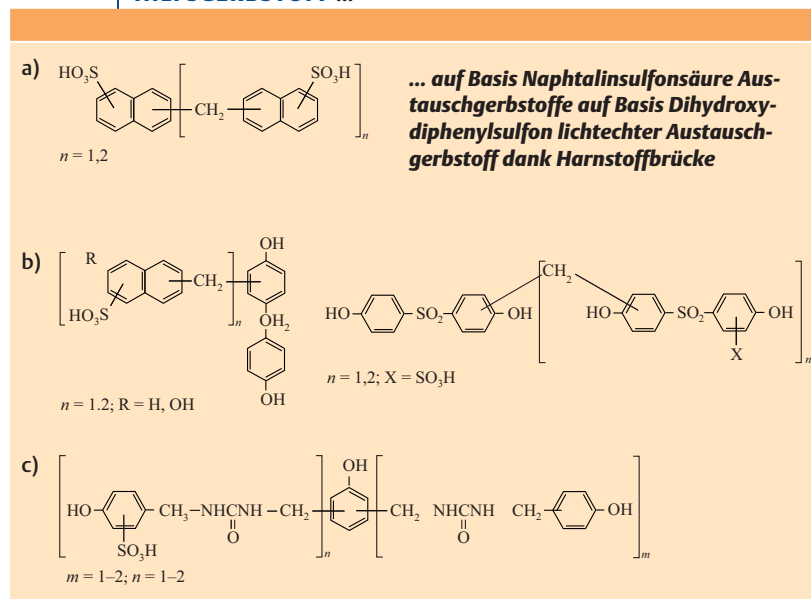


Abb. 11 Prinzipieller Aufbau von Polymergerbstoffen auf der Grundlage von (Meth)Acrylaten und/oder Maleinsäureanhydrid für Nachgerbung und Weichmachung (LTA), für Hydrophobierung und als Filmbildner in der Zurichtung. A = $-\text{COO}^-$ ($-\text{PO}_3^-$, $-\text{SO}_3^-$); N = Amino- und/oder Amidgruppen, R = Alkyl-, Ester-, Ether-, Amide-, Si- und/oder F-modifizierte Gruppen, X = Seitliche Modifizierung der Polymerhauptkette (nach J.-P. Dix, BASF, Ludwigshafen; s. a. [13])

Nachgerbung von Chromleder. Wegen der Gefahr einer Abspaltung von Formaldehyd ging ihre Bedeutung aber weitestgehend zurück. Dafür gelang den vielfältig chemisch modifizierten, (meth)akrylat-basierenden *Polymergerbstoffen* ein eindrucksvoller Vormarsch. Auch sie besitzen kein Alleingerbvermögen, verleihen aber Fülle sowie helle und lichtstabile Ledergrundfärbung. Sie können so modifiziert werden, dass sie neben den füllenden auch weichmachende, quasi fettende Eigenschaften besitzen: Lubricating Tanning Agents = LTA [13]. Sie sind in der Tat Funktionale Polymere, wie in dieser Zeitschrift anschaulich beschrieben [14] (Abbildung 11).

Wir hätten's lieber weich und immer trocken – Die Fettungs- und Hydrophobiermittel

Tran Talg und Degras waren einst die klassischen Fettungsmittel für vegetabil gegerbte Leder. Sie wurden ins gegerbte Halbfabrikat eingewalkt (Schmierfettung). Zum Glück für die Chromgerbung kamen etwa zeitgleich mit ihr die emulgierbaren Öle auf den Markt, bestehend aus einem Emulgator und einem Emulgand. Sie ließen sich aus wässriger Flotte ins Leder einbringen (Lickerfettung). Ihr Vorhandensein beschleunigte ganz wesentlich das Voranschreiten der Chromgerbung.

Heute gibt es eine breite Palette unterschiedlichster Emulgatoren, anionische, kationische und nichtionogene. Auch Emulganden gibt es zahlreiche, von den klassischen Fischölen bis hin zu synthetischen Ölen und Wachsen [15] (Abbildung 12).

Silizium- und/oder fluormodifizierte, carboxylfunktionelle Poly(meth)acrylate beanspruchen erhebliche Bedeutung als Hydrophobiermittel für Leder.

Auch Leder muss der Mode folgen – Die Farbstoffe

In erster Näherung können Lederfarbstoffe als nicht oder nur graduell modifizierte Textilfarbstoffe aufgefasst werden. Es handelt sich also meist um substantive, Azo- und/oder 1:2 Metallkomplexfarbstoffe. Nach wie vor dominieren bei Leder Schwarz- und Brauntöne. Aber zumindest auf Chrom-

und FOC-Lederleder lassen sich alle gewünschten Farbtöne realisieren. Chrom fördert infolge seiner Neigung zur Komplexbildung die Bindung der anionischen Farbstoffe. Manche Farbstoffe ähneln den Syntanen im Gerbvermögen, wären als Gerbstoff aber natürlich viel zu teuer.

Eine interessante Entwicklung sind die Reaktivfarbstoffe. Deren Bindung erfolgt kovalent ans Kollagen und vermittelt hohe Echtheiten [16] (Abbildung 13).

Die Oberfläche muss gefallen und beanspruchbar sein – Die Zurichtsysteme

Die getrockneten Leder, soweit sie nicht zu narbenseitig geschliffenem Nubuk- oder aasseitig geschliffenem Velourleder fertig gestellt werden, erfahren in aller Regel eine Zurichtung (Abbildung 14). Ihr kommt eine Schlüsselrolle zu, bestimmt sie doch maßgebliche Ledereigenschaften: Ästhetik und Haptik, Echtheiten, thermische Beanspruchbarkeit, Schmutzabweisung und Pflegeverhalten, Ausbeute beim Ausstanzen von Formteilen, um nur einige zu nennen [17].

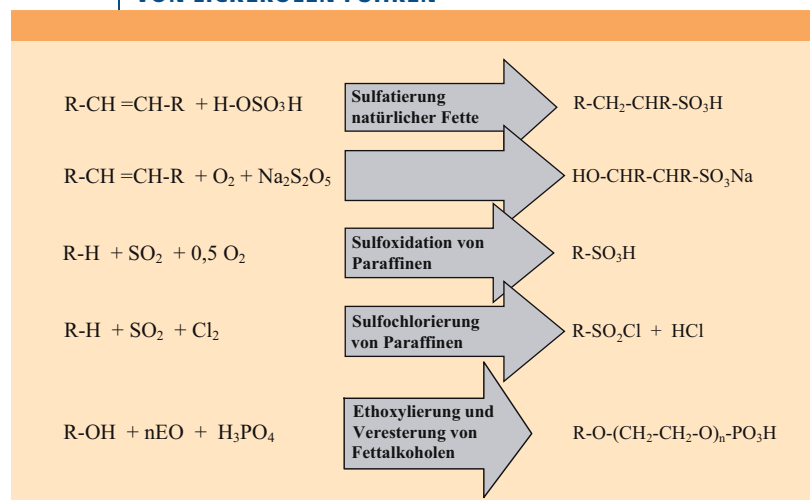
Die höchstwertigen Leder sind naturbelassene Vollnarbenleder. Sie sind nur mit einer minimalen Zurichtung versehen, daher oft als *Anilinleder* bezeichnet. Leider eignen sich hierfür wegen ihrer Oberflächenfehler nur ~ 10% aller Häute. Notwendig ist eine Oberflächenkorrektur. Das Rohleder (crust) wird dazu leicht (Abbuffen) oder stärker (Korrigieren) geschliffen und auf diese vorbehandelte Oberfläche eine stärkere Zurichtung aufgebracht, also ein mehrschichtiger Deckfarbenauftrag, bestehend hauptsächlich aus Filmbildnern und Pigmenten sowie geringen, aber essentiellen Anteilen spezieller, u. a. Verlauf, Glanz und Griff beeinflussender Hilfsmittel.

Das Füllen tiefer Risse und Kratzer gelingt heute elegant durch die Anwendung von expandierbaren Mikrohohlkugeln, die in ein geeignetes Bindersystem aus Polyacrylat oder Polyurethan einformuliert werden (Stukkieren) [18].

Der klassische Aufbau einer Lederzurichtung durch Sprüh- oder Walzenauftrag besteht aus mehreren Schichten: Auf eine dünne Vorgrundierung (Imprägnierung) folgt eine farbtragende weiche Grundschicht (*base coat*), welche die Haftvermittlung zwischen Leder und Zurichtung übernimmt. Darüber wird eine Appretur gespritzt, die alle grundlegenden Gebrauchseigenschaften des Lederartikels in sich trägt. Als wässrige Formulierung muss sie noch vernetzt werden, damit sie mit Wasser nicht mehr anquillt und die geforderten Echtheitsniveaus erreicht. Hierfür werden Polyaziridine, Polyeпоxide, Isocyanate oder Carbodiimide verwendet. Um die Arbeiter vor diesen Vernetzern zu schützen und die Topfzeiten zu verlängern, werden sie heute in modernen Betrieben erst in der Spritzpistole bzw. der Walzenauftragsmaschine zudosiert. Den Abschluss bildet ein unpigmentierter, hart eingestellter Auftrag (Topcoat) (Abbildung 14) [19].

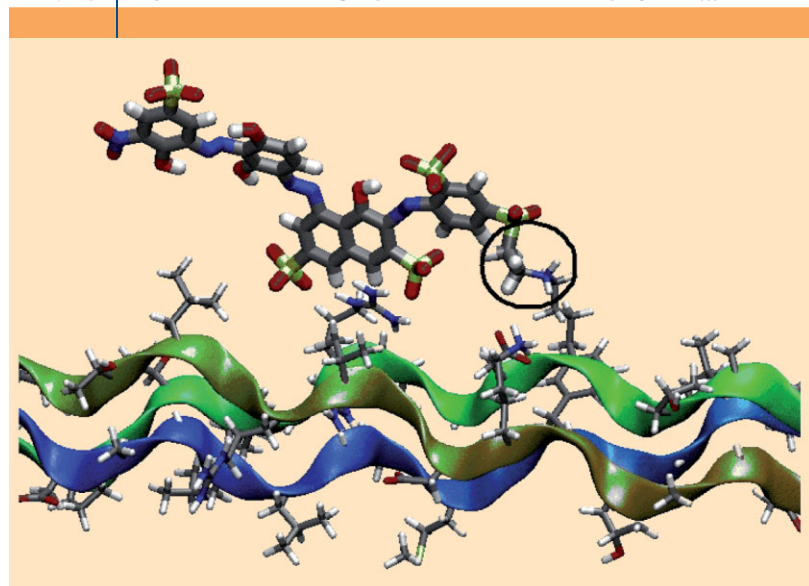
Eine alternative Technik ist die Umkehrbeschichtung (Abbildung 15). Von einem Leder gewünschter Oberfläche wird auf einer Silikonmatrize ein Negativabdruck herge-

ABB. 12 | WICHTIGE REAKTIONEN, DIE ZU KOMPONENTEN VON LICKERÖLEN FÜHREN



(nach J.-P. Dix, BASF, Ludwigshafen)

ABB. 13 | KOVALENTE BINDUNG DER REAKTIVFARBSTOFFE ...



... an die funktionellen Gruppen des Kollagens. Dessen helikale Tripelstruktur ist in diesem Modell anschaulich zu sehen.

stellt. Auf ihm wird dann die Zurichtung aufgebaut, abgenommen und aufs vorbereitete Leder aufgebracht und dort verankert. Alle Eigenschaften der Mutterform können so auf ein Leder übertragen werden.

Zusammenfassung

Seine einmaligen Werkstoffeigenschaften verdankt Leder dem Aufbau aus dem strukturell und chemisch so ideal vorgebildeten Kollagen. In den einzelnen Technologiestufen der Lederherstellung wird das Kollagen je nach Einsatzgebiet maßgeschneidert modifiziert durch Anwendung einer breiten Palette an Lederchemikalien. Die wichtigsten hier vorzustellen,

ABB. 14 | PRINZIPIELLER AUFBAU VON ZURICHTSCHICHTEN

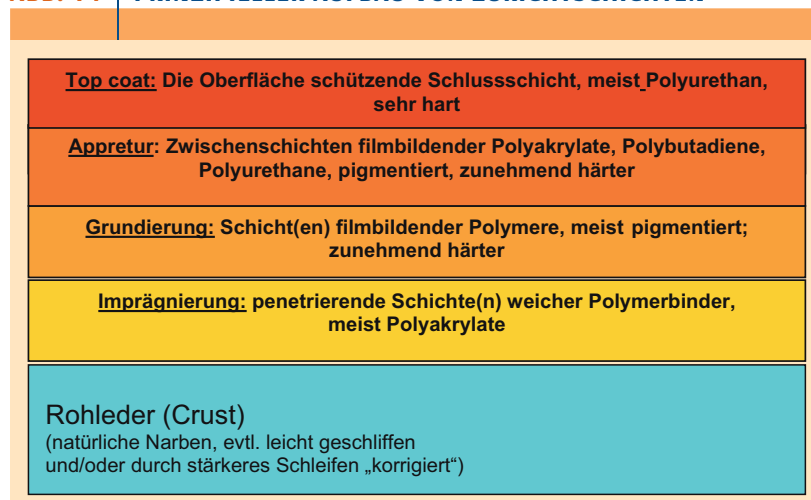
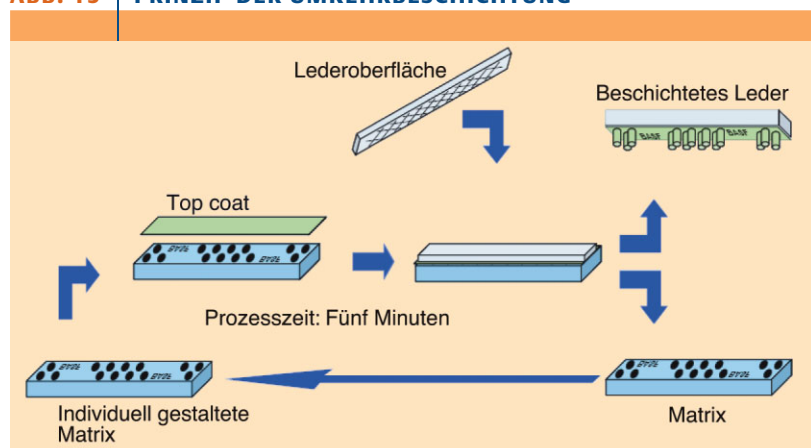


ABB. 15 | PRINZIP DER UMKEHRBESCHICHTUNG



war Anliegen dieses Beitrags. Leder steht nach wie vor in der Gunst der Verbraucher. Hergestellt aus einem nachwachsenden, an die menschliche Ernährung gekoppelten Rohstoff, brauchen wir keine Lederknappung zu befürchten. Seine stetige Weiterentwicklung durch neue Lederchemikalien ist zu erwarten. „Leder ist ein alter Werkstoff mit Zukunft“!

Summary

Leather is a valuable material manufactured from collagen network of hides and skins by suitable chemical and physical processes. The article describes structure and reactivity of the most important leather chemicals, necessary to convert collagen into leather.

Literatur

- [1] G. A. Bravo, J. Trupke, *100 000 Jahre Leder*, Birkhäuser Verlag, Basel, Stuttgart **1970**.
- [2] G. Gall, *Leder im europäischen Kunsthandwerk*, Klienhardt & Biermann, Braunschweig **1965**.
- [3] „Leather“: G. Reich in *Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim **2005**.

- [4] „Mass Balance in Leather Processing“: J. Buljan, G. Reich, J. Ludvik, *Leder & Häutemarkt* **1998**, Heft 4, 30, Heft 5, 25.
- [5] G. Reich, T. Taeger et al., *From collagen to leather – the theoretical background*, BASF Eigenverlag, Ludwigshafen **2007**.
- [6] A. Küntzel, *Über die Ursache des lederartigen Auftrocknens der chromgegerbten Haut. Beiträge zu einer Theorie der Mineralgerbung VII*, Collegium **1936**, 625.
- [7] „Die Theorie der Gerbung – gestern, heute, morgen“: G. Reich, *Leder & Häutemarkt* **2003**, Heft 1/2, 31; s. a. loc. cit. [5] Chapter 3.
- [8] „Der Siegeszug der Chromgerbung – Vor 150 Jahren entdeckte F. Knapp die Gerbwirkung dreiwertiger Chromsalze“: G. Reich, *Leder & Häutemarkt* **2008**, Heft 5/6/7, 46.
- [9] „Neues von Gerbung & Gerbstoffen – Ein Fortschrittsbericht“: G. Reich, *Leder & Häutemarkt* **2006**, Heft 8/9, 20.
- [10] Th. Feigel et al. DEP 100 42 993, 01. 09. 2000.
- [11] „Zur Rolle des Aluminiums in chromfreien Gerbsystemen“: G. Reich, *Das Leder* **1990**, 41, 46.
- [12] A. D. Covington, L. Song, O. Suparno, H. E. C. Koon, M. J. Collins, *J. Soc. Leather Technol. Chem.* **2008**, 92, 1.
- [13] A. El'Amman, *J. Am. Leather Chem. Assoc.* **2003**, 98, 263.
- [14] A. Göthlich, S. Koltzenburg, G. Schornick, *Chem. Unserer Zeit* **2005**, Heft 4, 262.
- [15] „Entfetten, Fetten und Hydrophobieren“: M. Hollstein in H. Herfeld (Hrsg.), *Bibliothek des Leders*, Band 4, Umschau Verlag, Frankfurt/M. **1987**.
- [16] G. Wolf, H. Kiesow, D. Bucovec, *J. Am. Leather Chem. Assoc.* **2007**, 102, 93.
- [17] „Die Eigenschaften und das Leistungsvermögen von Leder – Versuch einer Systematik auf der Grundlage von Struktur-Eigenenschaftsbeziehungen“: G. Reich, *Leder & Häutemarkt* **2001**, Heft 5, 25.
- [18] „Der Finish macht's: Technik heute und morgen: Die Zurichtung“: G. Reich, *Leder & Häutemarkt* **2006**, Heft 1/2, 32.
- [19] „Mikrohohlkugeln, was sind sie, was vermögen sie?“: G. Reich, *Leder & Häutemarkt* **2008**, Heft 8/9, 44.

Die Autoren



Prof. Dr. Günter Reich, Jahrgang 1928, studierte Chemie an der TH Dresden. Unter Prof. F. Stather promovierte und habilitierte er mit Arbeiten über die Zusammenhänge zwischen Konstitution und Gerbwirkung aromatischer Syntane. Nach mehrjähriger Tätigkeit in der chemischen Industrie leitete er von 1967 bis 1993 das Deutsche Lederinstitut, das heutige Forschungsinstitut für Leder und Kunststoffbahnen (FILK) in Freiberg/Sachsen. Bis heute ist er als Industrieberater und Wissenschaftsjournalist tätig.

Korrespondenzadresse:

Prof. Dr. Günter Reich,
E-Mail: toreich@aol.com



Dr. Tilman Taeger, Jahrgang 1946, studierte Chemie an der LMU in München. Im Arbeitskreis von Prof. H. Nöth promovierte er mit Arbeiten über Bor-Schwefel-Heterocyclus. Die beruflichen Stationen führten über Diamalt AG, Röhm GmbH und TFL Group zur BASF SE, stets anteilig dem Thema F&E für die Lederindustrie verbunden. Daneben engagierte er sich ehrenamtlich der Verbandsarbeit bei der TEGEWA, dem Verband der deutschen Lederindustrie, dem Verein für Gerbereichemie und -technik (VGCT) sowie als Fachgutachter bei der Aif. Am ersten Oktober 2008 beendete er seine berufliche Arbeit, um sich für den nächsten Lebensabschnitt neu zu orientieren.