

## 6. FREIBERGER LEDERTAGE

21. und 22. Juni 2017, Oisterwijk/NL

## 6TH FREIBERG LEATHER DAYS

June 21 & 22, 2017, Oisterwijk/NL

**Abstractband | Proceedings**



# VGCT

Verein für Gerberei-Chemie  
und -Technik e.V.

**FILK** Forschungsinstitut  
Leder und Kunststoffbahnen

## **Inhalt ▪ Content**

Grußwort ▪ Greeting .....	1
Über den VGCT ▪ About VGCT .....	2
Über den NVLST ▪ About NVLST .....	3
Über das FILK ▪ About FILK .....	4
Preisverleihung ▪ Award Ceremony.....	5
Rahmenprogramm ▪ Social Programme .....	5
Kurzfassungen der Vorträge ▪ Abstracts.....	8
Download der Präsentationen ▪ Download of Presentations .....	46

## Grußwort | Greetings

Liebe Kolleginnen und Kollegen, verehrte Gäste,

die europäische Lederindustrie hat in den vergangenen 20 – 30 Jahren nicht nur die Qualität der hergestellten Leder optimiert, sondern auch besonders viel Wert auf die Überarbeitung der Herstellungsprozesse aus ökologischer und toxikologischer Sicht gelegt. Die dafür notwendigen Aktivitäten basieren auf einem umfassenden Corporate Social Responsibility Gedanken in der gesamten Branche, der alle Aspekte von Nachhaltigkeit, Umweltschutz, menschlicher Gesundheit sowie sozialer und gesellschaftlicher Verantwortung gleichermaßen berücksichtigt. Diese Entwicklung wird sicher auch in den kommenden Jahrzehnten kontinuierlich weiterverfolgt werden, da sich insbesondere Anforderungsprofile, aber auch wissenschaftliche Erkenntnisse ständig weiterentwickeln. Aus diesem Grund ist eine effektive und inspirierende Innovationskultur in der Lederbranche und den angrenzenden Industrien und der regelmäßige Austausch von Forschungs- und Entwicklungsergebnissen auf dem Gebiet der Chemie und Maschinentechnik sowie Ausbildung eine wichtige Voraussetzung. Dreh- und Angelpunkt für diesen Prozess ist eine lebendige und zeitgemäße Kommunikationsplattform für die berufliche Fortbildung, den innovativen Wissenstransfer und persönlichen Erfahrungsaustausch.

Wir freuen uns, mit Unterstützung des Forschungsinstitutes für Leder und Kunststoffbahnen (FILK) mit den Freiburger Ledertagen ein solches Forum für die europäische Gerberei- und Lederindustrie anzubieten und begrüßen unsere Gäste nunmehr bereits zum 6. Mal zu diesem Branchentreff auf das Herzlichste und wünschen Ihnen interessante wie unterhaltsame Konferenztage in Oisterwijk in den Niederlanden!

Dear colleagues and guests,

in the past 20 – 30 years, the European leather industry has not only optimized the quality of leather manufacturing but also made a point of re-designing manufacturing processes with regard to ecological and toxicological aspects. The required activities are based on a comprehensive Corporate Social Responsibility concept throughout the industry, considering all aspects of sustainability, environmental protection, human health, and social and societal responsibility equally.

This development will certainly be pursued continuously in the coming decades as requirement profiles as scientific knowledge continue to evolve. For this reason, an effective and inspiring innovation culture in the leather industry and the related industries and the regular exchange of research and development results in the field of chemistry, mechanical engineering and education are an important requirement. Key point of this process is a vibrant and modern communication platform for professional training, the innovative transfer of knowledge and exchange of personal experience.

We are pleased to offer with the Freiberg Leather Days such a forum for European's tanning and leather industry. The organisers, VGCT e. V. and the Forschungsinstitut für Leder und Kunststoffbahnen (FILK), heartily welcome their guests now for the 6th time at this industry gathering and wish interesting and entertaining conference days in Oisterwijk in the Netherlands!

Mit besten Grüßen | Yours sincerely



Martin Heise

Vorstandsvorsitzende VGCT | Head of board of VGCT

## Über den VGCT

Der Verein für Gerberei-Chemie und -Technik (VGCT) wurde 1949 zur Förderung wissenschaftlicher und technischer Forschung, zum Zwecke des fachlichen Erfahrungsaustausches sowie zur Förderung des beruflichen Nachwuchses gegründet. Gegenwärtig hat er ca. 300 Mitglieder, welche sowohl einzelne Personen als auch Firmen sind.

Im VGCT treffen sich Ledertechniker, Maschinenbauer, Chemiker und andere am „Ledermachen“ interessierte Menschen zum Austausch und zu gemeinsamer Arbeit.

Der Verein bietet eine Plattform für den fachlichen Austausch indem er jährliche Fachtagungen und fachliche Kooperationen in firmenübergreifenden Arbeitsgruppen (Kommissionen) organisiert, technische Veröffentlichungen in der Fachpresse mit eigenen Seiten fördert und sich aktiv an Umweltschutz, Arbeitssicherheit sowie Gesundheitsschutz beteiligt.

## About VGCT

The Association for Chemistry and Technology in Tanning (VGCT) was founded in 1949 in order to facilitate scientific and technical research and exchange of professional experience as well as to promote young talents. Currently it has some 300 members – single persons as well as enterprises.

In the VGCT, leather technologists, mechanical engineers, chemists and other people interested in “making leather” meet in order to exchange ideas and work together.

The association offers a platform for sharing professional experience by organizing annual meetings and professional co-operations in groups from across various companies (commissions), by facilitating technical publications in specialist press with own pages and actively participating in environmental protection, occupational safety and health protection.

## Über den NVLST

Der NVLST, die niederländische Vereinigung von Lederchemikern und -technikern, wurde in seiner jetzigen Form im Mai 1961 gegründet. Erstmals gab es 1912 eine Initiative für die Sektion des *Internationalen Lederchemikers*, 1946 wurde sie dann umbenannt.

Die Vereinigung richtet sich an alle Personen aus der niederländischen Leder- und Leder verarbeitenden Industrie – und gibt die Möglichkeit Erfahrung, Wissen und Informationen auszutauschen. Derzeit sind es etwa 85 persönliche Mitglieder, 5 Firmenmitglieder. Ihre Dienstleistungen, Vorträge und Themenabende stehen allen Mitgliedern und Mitarbeitern der Gerbereien zur Verfügung, die Mitglied des niederländischen Lederverbandes sind.

Der NVLST organisiert jedes Jahr eine Reihe von Veranstaltungen: Vorträge, Workshops, einem Umtrunk oder auch ein Besuch in einem Unternehmen, wo im Durchschnitt rund 50 Mitglieder teilnehmen.

## About NVLST

NVLST, the Dutch Association of Leather Chemists and Technicians was founded in his current form in May 1961, after the first initiative for the section of International Leather Chemist started in 1912 and renamed in 1946. It is aimed at all persons from the Dutch leather and leather processing industry the opportunity to give experience and knowledge and to exchange information. Currently it has about 85 personal members, 5 company members and its services, lectures and theme evenings are available for all members and employees of the tanneries, which are member of the Dutch Leather Federation.

The NVLST organizes a number of events each year, ranging from a lecture, a workshop and a summer new year's drink or a visit to a company, where in average around 50 members do attend.

## Über das FILK

Das Forschungsinstitut für Leder und Kunststoffbahnen (FILK) ist eine außeruniversitäre gemeinnützige Industrieforschungseinrichtung für die Leder-, Kollagen- und Kunststoffbahnenindustrie. Einst als erste Deutsche Gerberschule (1889) und erste Deutsche Versuchsanstalt der Lederindustrie (1897) gegründet, ist das FILK heute eine moderne und vielseitige Forschungseinrichtung.

In öffentlich geförderten Projekten, wie auch bei kundenorientierter Auftragsforschung und Dienstleistungen, erbringt das Institut als Wirtschaftspartner von hauptsächlich kleinen und mittelständischen Industrieunternehmen innovative Forschungsarbeit.

Im Fokus steht dabei die Umsetzung aktueller wissenschaftlicher Erkenntnisse des jeweiligen Gebietes in anwendbare, praxisrelevante Lösungen bzw. in marktaugliche, nachhaltige Verfahren und Technologien. Dies schließt auch Prüfleistungen, Begutachtungen, Problemdiagnosen bzw. -analysen, Beratung und Weiterbildung mit ein.

## About FILK

The Research Institute of Leather and Plastic Sheeting (FILK) is a non-university research organisation working on a non-profit basis for the leather, collagen and plastic sheeting industries. Once founded as first German Tanning School (1889) and first German Research Institution for the Leather Industry (1897), today FILK is a modern and versatile organisation.

Publicly supported projects as well as customer-oriented R&D projects and services on behalf of the industry are carried out. Small and medium-sized companies are the foremost economic partners of the institute in contributing to innovative research work.

The focus is placed on transferring latest scientific findings of the specific fields into applicable and practically relevant solutions or marketable sustainable processes and technologies. Furthermore, this includes testing services, assessments, diagnosing and analysing problems, counselling and education.

## Ort | Venue

De Leerfabriek ▪ Almijstraat 14 ▪ 5061 PA Oisterwijk (NL)

## Preisverleihung

Im Laufe des Vormittags am ersten Tag der Konferenz vergibt der VGCT zwei Auszeichnungen: den Jahrespreis und den Förderpreis. Ersterer, der mit einer Medaille geehrt wird, wird dieses Jahr an Manfred Willsch in Würdigung seines außerordentlich hohen Engagements für die Leder- und lederverarbeitende Industrie und als Anerkennung für seine langjährige und aktive Arbeit zur Stärkung der Branche vergeben.

Der VGCT Förderpreis wird zur Förderung des wissenschaftlichen und technischen Nachwuchses vergeben und mit einem Betrag von 500 Euro prämiert. Der diesjährige Preisträger ist Yannick Strebost, als Jahrgangsbester in der Ausbildung zur Fachkraft für Lederherstellung und Gerbereitechnik.

Wir gratulieren beiden Preisträgern herzlich zu diesen herausragenden Leistungen und wünschen ihnen weiterhin viel Erfolg.

## Award Ceremony

At the first day of the conference the VGCT awards two prizes: The Annual Awards and the Promotional Award. The first – which is honoured with a medal – goes to Manfred Willsch as appreciation of his extraordinary commitment to the leather and leather processing industry, as well as recognition of his long-standing and active work to strengthen the industry.

The VGCT's Promotional Award is awarded in order to foster young talents and is rewarded with 500 euros. This year's winner is Yannick Strebost, as the best of the year of apprenticeship training to become a specialist for leather production and tanning equipment.

We congratulate the winners on their outstanding achievements and wish them great success in the future.

## Rahmenprogramm

Am Nachmittag des ersten Konferentages besteht die Möglichkeit die bekannte Brauerei „La Trappe“ mit zugehörigem Trappistenkloster, eine Kaffeerösterei oder eine Töpferei in der „Leerfabrik“ zu besuchen. Am Abend lädt der VGCT und das FILK zu einem gemeinsamen Abendessen im „Landgoed De Rosep“ ein.

## Social Programme

In the afternoon of the first day of the conference you can explore the famous brewery „La Trappe“ owned by an abbey of trappists, a coffee roastery or a pottery at the „Leerfabrik“-area. In the evening, the VGCT and the FILK are inviting to a common dinner at the „Landgoed De Rosep“.

## Kurzfassungen der Vorträge | Abstracts

<b>Martin Kleban</b> .....	<b>8</b>
▪ Nachhaltigkeit in der Lederherstellung – Globale Initiativen, Qualitätssiegel und Marken- anforderungen	
▪ Sustainability in leather manufacture – Global initiatives, quality seals and brand require- ments	
<b>Juan-Carlos Castell</b> .....	<b>10</b>
▪ Probiotika für Leder	
▪ Probiotics for leather	
<b>Sara Cuadros</b> .....	<b>12</b>
▪ Bestimmung von Formaldehyd in Leder: Revision der analytischen Methode und der Einfluss von Farbstoffen	
▪ Determination of formaldehyde in leather: Revision of the analytical method and how dyes affect	
<b>Sujay Prabakar</b> .....	<b>14</b>
▪ Verständnis der Gerbmechanismen: Echtzeit-SAXS-Untersuchungen der Kollagenstruktur während der Lederverarbeitung	
▪ Understanding tanning mechanisms: Real-time SAXS studies of collagen structure during leather processing	
<b>Hanns-Peter Spaniol</b> .....	<b>16</b>
▪ Falzen und Entfleischen – Neueste Entwicklungen und Techniken	
▪ Shaving and fleshing – Latest developments and techniques	
<b>Marc Oomens/Beate Haaser</b> .....	<b>18</b>
▪ Konditionieren von Leder nach der Vakuumtrocknung	
▪ Conditioning of leather after vacuum drying	
<b>Ramon Weren</b> .....	<b>20</b>
▪ Laminieren von Leder mit vorstrukturierten Klebern	
▪ Leather lamination with pre-structured adhesives	
<b>Omaymah Alaysuy</b> .....	<b>22</b>
▪ Verarbeitung von Leder mit stark eutektischen Lösemitteln	
▪ Processing of leather using deep eutectic solvents	
<b>Olga Ballús</b> .....	<b>24</b>
▪ Einfluss der physikalisch-chemischen Eigenschaften verschiedener Fettungsmittel auf wet- white gegerbtem Leder	
▪ Influence of the physical-chemical properties of different fatliquoring products on wet-white tanned leathers	



<b>Dirick von Behr</b> .....	<b>26</b>
▪ Der Zusammenhang zwischen der Auszehrung beim Fetten und der Verschmutzungsbelastung der entladenen Flotten	
▪ The relation between fatliquor exhaustion and the pollution burden of the discharged floats	
<b>Jeffry Guthrie-Strachan</b> .....	<b>28</b>
▪ Chemischer Sauerstoffbedarf – Produkt-Auszehrung und die Suche nach einer Abwasserverschmutzungs-Massenbilanz	
▪ Chemical oxygen demand – Product exhaustion and the quest for an effluent pollution mass balance	
<b>Helmut Gerlach</b> .....	<b>30</b>
▪ Anforderungen an Rohware für die Lebensmittelindustrie	
▪ Requirements for raw materials for the food industry	
<b>Twan de Bie</b> .....	<b>32</b>
▪ Die integrierte Kalbsleder-Werschöpfungskette in den Niederlanden	
▪ The Dutch integrated calf-leather chain	
<b>Sascha Dietrich</b> .....	<b>34</b>
▪ Ringversuche an heterogenen Materialien	
▪ Interlaboratory tests on heterogeneous materials	
<b>Wegene Demisie Jima</b> .....	<b>36</b>
▪ Leitfähiges Leder für eine intelligente Produktanwendung	
▪ Conductive leather for smart product application	
<b>Enno Klüver</b> .....	<b>38</b>
▪ Anwendung von Thiol-Aminosäuren im reduktiven Äscherprozess	
▪ Application of thiol-amino acids in the reductive liming process	
<b>Valentina Beghetto</b> .....	<b>40</b>
▪ Innovative aktive Vernetzungsagenzien für eine nachhaltige Lederherstellung	
▪ Innovative active cross-linking agents for sustainable leather manufacturing	
<b>Christopher Henzel/Hanne Høst Pedersen</b> .....	<b>42</b>
▪ Nachhaltige Enzymtechnologien	
▪ Sustainable enzyme technologies	
<b>Eric Poles</b> .....	<b>44</b>
▪ Gerbung mit einem gallisch-/ellagisch-dispergierten Tannin (GEDT) in Kombination mit einem kationischen Ester (CE) für die Herstellung von Hochleistungsledern	
▪ Tanning with a gallic/ellagic dispersed tannin (GEDT) in combination with a cationic ester (CE) for the production of high performance leather	

Martin Kleban

## **Nachhaltigkeit in der Lederherstellung – Globale Initiativen, Qualitätssiegel und Markenanforderungen**

In unregelmäßigen Abständen wiederholen sich in den Medien Reportagen über Missstände bei der Herstellung und Qualität von Verbrauchsgegenständen. Neben textiler Bekleidung stehen immer wieder auch Schuhe und Accessoires aus Leder im Fokus der Berichterstattung.

Um dem steigenden Druck durch NGOs, Medien und Endverbraucher gerecht zu werden verpflichten sich immer mehr Unternehmen im Konsumenten-Sektor zu Sustainability-Programmen und bewerten ihre Lieferkette auf Nachhaltigkeit.

Der Vortrag erläutert im ersten Teil einen schematischen Überblick der unterschiedlichen Aspekte von Nachhaltigkeit im Bereich Leder, die in ihrer Auswirkung stark voneinander abweichen.

Im zweiten Teil werden internationale Initiativen, Gütezeichen und Markenanforderungen vorgestellt, die sich zum Ziel gesetzt haben, die Nachhaltigkeit des Materials Leders zu messen, zu verbessern und zu zertifizieren.

## **Sustainability in leather manufacture – Global initiatives, quality seals and brand requirements**

In irregular intervals media reports engage on the state of affairs in manufacturing and quality of consumer goods. Apart from textiles, shoes and leather accessories have repeatedly been the focus of the journalists.

To respond to the increasing pressure by NGOs, media and consumers more and more brands from the consumer product sector do commit to sustainability programs and do assess their supply chains.

This presentation in its first part does give a schematic overview on the various aspects of sustainability in the sector of leather and its impacts, which do vary over a large range.

In the second part global initiatives, quality seals and brand requirements are presented that try to measure, improve and certify the sustainability of leather and leather goods.

### **Kontakt • Contact**

Dr. Martin Kleban  
LANXESS Deutschland GmbH  
Kaiser-Wilhelm-Allee 40  
51369 Leverkusen, Germany

Phone: +49 221 8885 5590  
Email: [martin.kleban@lanxess.com](mailto:martin.kleban@lanxess.com)  
Web: <http://leather.lanxess.com/>

Juan-Carlos Castell

## **Probiotika für Leder**

Lebende, nützliche Mikroorganismen oder Probiotika produzieren Stoffwechselprodukte aus ungefährlichen Biochemikalien. Durch eine kontrollierte Fermentation von natürlichen Inhaltsstoffen unter Verwendung spezieller Zusammenschlüsse von Probiotika ist es möglich, eine biochemische Mischung mit Eigenschaften herzustellen, die traditionelle Hilfsmittel zum Gerben beinhalten, wie z. B. zum Benetzen, Dispergieren und Entfetten.

Im Vergleich mit traditionellen chemischen Syntheseprodukten werden Biochemikalien vollständig aus erneuerbaren Quellen hergestellt. Ihr Produktionsprozess wirkt sich nicht auf den CO<sub>2</sub>-Ausstoß aus und erzeugt keine Treibhausgase. Sie sind nicht giftig, nicht korrosiv, sicher in der Handhabung und frei von bedenklichen Stoffen. Sie sind vollständig biologisch abbaubar und profitieren von den biologischen Reaktoren in den Abwasserbeseitigungsanlagen.

Probiotische Metabolite sind Hydrotupe, die dazu beitragen, aus dem Kollagen die nicht-Leder Substanzen, einschließlich Fette, abzuspalten und Chemikalien zu dispergieren. Sie aktivieren sogar die ionischen Gruppen am Rand der Proteinkette, also ihre Affinität zu den Verarbeitungsverbindungen. Folglich können Biochemikalien beseitigt, reduziert oder mit Einweich- und Benetzungsmitteln, Enzymen, Entfettungsmitteln, Dispergiermitteln und Farbstoffhilfsmitteln kombiniert werden. Auch können sie die Lederqualität verbessern, indem sie die Aufbereitung der Gerbstoffe und Verarbeitungssubstanzen optimieren. Sie sind mit allen Chemikalien kompatibel, die in der Lederherstellung verwendet werden und müssen nicht an die Bedingungen (pH, Temperatur, ...) angepasst werden, außer den Erforderlichen im Herstellungsprozess. Ebenfalls verzögern sie die negativen Effekte von Fäulnisbakterien, sowie schlechte Gerüche und Fäulnis. Das das Weichen der Rohhäute und Felle kann ohne Bakterizide ausgeführt werden.

Seit der Einführung der industriellen Herstellung/Verarbeitung in den Gerbereien gab es außer im Sinne der Nachhaltigkeit wenig Innovation. Dennoch fordern die modernen Zeiten natürlichere Alternativen zu den traditionellen Lösungen. Die Verarbeitung von Häuten und Fellen zur Herstellung von Leder erzeugt sehr hohe Mengen an Abwasser und festen Rückständen. Viele von ihnen sind wertvoll für andere Anwendungen, wenn sie nicht mit Chemikalien verunreinigt sind. Diese Arbeit soll zeigen, dass die Biotechnologie Lösungen bietet, um Gerbereien zu unterstützen, die Abwässer zu verbessern und den Wert von Nebenprodukten zu erhöhen und gleichzeitig den Bedarf an synthetischen Chemikalien zu reduzieren.

## Probiotics for leather

Live beneficial microorganisms or probiotics produce metabolites composed from safe biochemicals. Through a controlled fermentation of natural ingredients using specific consortia of probiotics, it is possible to design the biochemical blend with properties that can outfit traditional leather auxiliaries extensively needed during the leather making process, such as wetting, dispersing and degreasing agents.

When comparing the biochemicals with traditional chemical synthesis products, they are totally made from renewable sources and its production process do not impact carbon footprint or generates emissions of greenhouse effect. There are not toxic, non-corrosive, safe for handling and free of concerning substances. They are fully biodegradable and benefit the biological reactors in the effluent treatment plants.

Probiotic metabolites are hydrotopes that help to cleave off from the collagen the non-leather making substances, including fats, and to disperse chemicals. Even more, they activate the ionic groups in the side of the protein chain, thus their affinity to the processing compounds. Consequently, biochemicals can eliminate, reduce or be combined with soaking and wetting agents, enzymes, degreasers, dispersing agents and dye auxiliaries. Also, they can improve leather quality by optimizing the up-taking of the tanning and processing substances. They are compatible with all chemicals used in the leather making process and do not require to adjust the conditions (pH, temperature,...) beyond those required in the manufacturing operations. Also, they delay the negative effects of putrefaction bacteria, reduce bad odors or putrefaction and soaking of raw hides or skins can be carried out free of bactericides.

Since the introduction of industrial processing in the tanneries only little innovation has taken place and, certainly, in the terms of sustainability. Yet, modern times ask for more natural alternatives to the traditional solutions. Processing hides and skins to manufacture leather involves generating very high amounts of wastewater and solid residues, many of them valuable for other applications if they are not contaminated with chemicals. This work is aiming to demonstrate that biotechnology offers solutions to support tanners to improve the effluents and increase the value of by-products while reducing the need of synthetic chemicals.

### Kontakt • Contact

Juan-Carlos Castell  
Stahl Holdings  
Poligono Llevant Industrial, Llevant 7  
8150 Paret-del-Vallés (Barcelona), Spain

Phone: +34 625448384  
Email: joan.castell@stahl.com  
Web: www.stahl.com

Sara Cuadros

## **Bestimmung von Formaldehyd in Leder: Revision der analytischen Methode und der Einfluss von Farbstoffen**

Hauptsächlich wird Formaldehyd in der Gerberei im Nachgerbprozess angewendet. Dort ist es an der Synthese von zwei Gruppen von synthetisch-organischen Gerbstoffen beteiligt: Syntane und Harze. Bei der Verwendung in Form von Harzen und aufgrund der partiellen Reversibilität bei der Synthesereaktion wird Formaldehyd freigesetzt. Formaldehyd wird auch in weiteren Vorgängen in größerem oder geringerem Maße verwendet: beim Bügeln von Wolle in der Kürschnerei (häufige Anwendung), als Konservierungsmittel für Chemikalien im Wet-End-Prozess usw. Die Ursache für die Gegenwart von Formaldehyd in Leder können daher sein:

- die oben genannten Prozesse
- ein Überschuss bei der Herstellung von Syntanen und Harzen
- die Hydrolyse von Harzen

Die Anwesenheit von Formaldehyd in Leder ist kein geringes Problem. In 16 % der Analysen, die seit 2013 in eigenen Laboren auf den Formaldehydgehalt in Leder für Schuhe aus Asien durchgeführt wurden, wurde ein Formaldehydgehalt von mehr als 75 mg/kg gemessen, d.h. 16 % der Leder haben die Anforderungen der großen Marken nicht erreicht. Dieser Prozentsatz der durchgefallenen ist sogar für Veloursleder noch höher – fast 30 % aller analysierten Proben weisen einen Formaldehydgehalt von mehr als 75 mg/kg auf. Aufgrund der kürzlich bestätigten krebserregenden Wirkung von Formaldehyd steigt die Nachfrage nach formaldehydfreien Lederwaren oder Leder mit Formaldehydgehalten unterhalb der zulässigen Grenzen. Daher ist es von größter Bedeutung, zuverlässige analytische Methoden zu haben und Maßnahmen zu finden, den Formaldehydgehalt in Leder unter die zulässige Grenze bringen.

Diese Arbeit kann in zwei Teile aufgeteilt werden. Im ersten Teil wird eine Überprüfung der EN ISO 17226 Standard (Teil 1: Quantifizierung von Formaldehyd durch HPLC), welche der offizielle Standard für die Bestimmung des Formaldehydgehalts in Leder ist, durchgeführt. Die Möglichkeit der Verwendung von verschiedenen chromatographischen Bedingungen wird untersucht, um eine wirkliche Alternative zu liefern. Die Verbesserung der Robustheit der Methode, die sich aus Änderungen dieser chromatographischen Bedingungen ergibt, kann die Produktivität der analytischen Labore erhöhen.

Im zweiten Teil wird die Wirkung der Zugabe von verschiedenen Farbstoffen auf die Reduktion des Formaldehydgehalts in Leder dargestellt. Diese wurden mit verschiedenen Formaldehyd-basierten Harzen (Melamin-Formol und Diciandiamid-Formol) unterschiedlicher Herkunft behandelt. Ebenfalls wurde die Wirkung von einigen Farbstoffen auf die Entwicklung des Formaldehydgehalts untersucht.

## **Determination of formaldehyde in leather: Revision of the analytical method and how dyes affect**

The main application of formaldehyde in tannery is the retanning process as it participates in the synthesis of two groups of synthetic organic tanning agents: syntans and resins. When used in the form of resins and due to the partial reversibility of the synthesis reaction, formaldehyde is released. Also, formaldehyde is used in tannery in other operations to a greater or lesser extent: in the ironing of wool in furriery (frequent application), as a preservative of chemicals in the wet-end operations, etc. Therefore, the causes of the presence of formaldehyde in leather can be:

- The above operations
- An excess used in the preparation of syntans and resins
- Hydrolysis of resins

The presence of formaldehyde in leather is not a minor problem. The 16% of the analyzes carried out in in-house laboratories on the formaldehyde content in leather for footwear from Asia since 2013 gave rise to a formaldehyde content higher than 75 mg/kg, i. e., the 16% of leathers failed the major brands requirements. This percentage of fails is even higher for the particular case of double face skins, in which nearly 30% of all the analyzed samples have formaldehyde content higher than 75 mg/kg. Due to the carcinogenicity of formaldehyde confirmed lately, there is an increasing demand for formaldehyde-free leather goods or leathers with formaldehyde content below allowable limits. Consequently, it is of paramount importance to have reliable analytical methods and to find measures to diminish the formaldehyde content in leather below the permitted limits.

This work can be divided into two parts. In the first part, a revision of the EN ISO 17226 Standard (Part 1: Quantification of formaldehyde by HPLC), the Official Standard for the determination of formaldehyde content in leather, is performed. The possibility of using different chromatographic conditions to supply a real alternative is studied. Improving the robustness of the method derived from changes in these chromatographic conditions can increase the productivity of the analytical laboratories.

In the second part, the effect of adding different dyes on the reduction of formaldehyde content in leathers treated with different formaldehyde-based resins (melamine-formol and diciandiamide-formol) of different origin will be presented as well as the evolution of the formaldehyde content with time by the effect of some dyes.

### **Kontakt • Contact**

Dr. Sara Cuadros  
IQAC-CSIC, Consejo Superior de Investigaciones Científicas  
Jordi Girona, 18-26  
Barcelona, Spain

Phone: +34 93 803 53 7014  
Email: [scdtqt@cid.csic.es](mailto:scdtqt@cid.csic.es)  
Web: [www.csic.es](http://www.csic.es)

Sujay Prabakar

## **Verständnis der Gerbmechanismen: Echtzeit-SAXS-Untersuchungen der Kollagenstruktur während der Lederverarbeitung**

Obwohl Chrom der häufigste und effektivste Gerbstoff in der Lederindustrie ist, führt seine mangelnde Akzeptanz und potentielle Toxizität dazu, dass man den Gerbmechanismus besser verstehen will. Man sucht nach umweltfreundlichen Alternativen zum Gerben. Die Verwendung von Synchrotron-basierter Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS) hat in der molekularen Ebene deutlich gemacht, dass es während des Gerbens Veränderungen in der Kollagenstruktur bei Lamtblößen gibt und es zeigte sich, dass Änderungen der Kollagenstruktur mit einer Erhöhung der Denaturierungstemperatur bei einem reduzierten Cr (III)-Angebot erhalten werden können ohne die chemischen oder organoleptischen Eigenschaften des Leders zu beeinträchtigen.

Die Veränderungen in der Kollagenstruktur mit verschiedenen mineralischen Gerbstoffen werden ebenfalls diskutiert. Die Ergebnisse, die in dieser Studie vorgestellt werden, verbinden strukturelle Informationen von in-situ und ex-situ SAXS mit dem chemischen Gerbvorgang und zusätzlichen Daten aus Elektronenmikroskopie und Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC).



## **Understanding Tanning Mechanisms: Real-time SAXS studies of collagen structure during leather processing**

Although chrome is the most common and effective tanning agent used in the leather industry, its poor uptake and potential toxicity have resulted in a need for a better understanding of the tanning mechanism as well as a growing demand for environment friendly alternative tannings. Using synchrotron based small angle X-ray scattering (SAXS), one has studied molecular level changes in the collagen structure of lamb pelts during tanning and shown that changes in collagen structure along with an increase in denaturation temperature can be obtained at reduced Cr (III) offers without compromising the chemical or organoleptic properties of the leather.

The changes in collagen structure with different mineral tannages will also be discussed. The results presented in this study will connect structural information obtained from both in-situ and ex-situ SAXS with the chemistries of tanning along with additional data from Electron Microscopy and Differential Scanning Calorimetry (DSC).

### **Kontakt • Contact**

Dr. Sujay Prabakar  
New Zealand Leather Research Association  
Fitzherbert Science Centre  
69 Dairy Farm Road  
4446, Palmerston North, New Zealand

Phone: +64 063559028  
Email: [sujay.prabakar@lasra.co.nz](mailto:sujay.prabakar@lasra.co.nz)  
Web: [www.lasra.co.nz](http://www.lasra.co.nz)

Hanns-Peter Spaniol

## **Falzen und Entfleischen – Neueste Entwicklungen und Techniken**

Heusch setzt neue technische Maßstäbe beim Falzen und Entfleischen.

Das maschinelle Entfleischen und Falzen ist nun seit fast 200 Jahren ein wesentlicher Bestandteil der Ledererzeugung. In jeder gut ausgestatteten Gerberei sind Entfleisch- und Falzmaschinen fester Bestandteil des Maschinenparks.

Beiden Arbeitsschritten kommen in der Abfolge der erforderlichen Prozesse zur Lederherstellung große Bedeutung zu.

Der optimale Entfleischvorgang erzeugt eine gereinigte Oberfläche, frei von unerwünschten Rückständen, mit minimalem Bedarf an Nacharbeit vor allem an den Hauträndern und einer optimal vorbereiteten Oberflächenstruktur zum Spalten oder für andere folgende Arbeitsschritte.

Das Falzen stellt die Dicke der Haut optimal ein, verursacht keine Oberflächenbeschädigungen oder Strukturschäden und bereitet die Haut ebenfalls optimal auf die abschließenden Prozesse in der Gerberei vor.

Im Produktionsalltag zeigt sich jedoch insbesondere beim Falzen, dass die Technologie in die Jahre gekommen ist. Die Anforderungen an die Verfahren in den Gerbereien haben sich in vielerlei Hinsicht verändert. Insbesondere ist die Zuverlässigkeit und Stabilität der Ledererzeugungsprozesse von großer qualitativer und wirtschaftlicher Bedeutung. Nur für hochwertige Ware lassen sich auch adäquate Preise erzielen. Daher haben die Gerbereien großes Interesse, alle Erzeugungsschritte so optimal zu gestalten um das eigene Produkt mit seinen charakteristischen Eigenschaften erfolgreich zu erzeugen und zu handeln. Leider sind gerade die Entfleisch- und Falzprozesse eine regelmäßige Herausforderung im Gerbereialltag. Ungenügend bereinigende Entfleischvorgänge, Treppen, starke Dickenschwankungen und Strukturschäden durch das Falzen sind typische Probleme die den Gerber und seine Mitarbeiter täglich neu herausfordern. Im Wesentlichen ist dies der veralteten Technik im Entfleisch- und Falzmaschinenbau geschuldet. Die bisher eingesetzten Werkzeuge sind zwar aus Sicht der Werkstofftechnik, soweit diese von Heusch produziert werden, auf dem neuesten Stand der Technik, jedoch hat sich die Gestalt der Ledermesser seit Erfindung des Scherdegens nicht verändert. Heusch hat nun ein neuartiges Ledermesser entwickelt, welches die Falztechnik revolutionieren wird.

(Der Vortrag erörtert die Vorteile der neuen Messergeneration von Heusch gegenüber dem bisherigen technischen Standard. Aus Gründen der Geheimhaltung können jetzt noch keine weiteren Details genannt werden.)

## **Shaving and fleshing – Latest developments and techniques**

Heusch sets new technical standards for shaving and fleshing.

The mechanically fleshing has been an integral part of the leather production for almost 200 years. In every well-equipped tannery, fleshing and shaving machines are an integral part of the machine park.

Both processes are of great importance in the succession of the processes required for leather production.

The optimal fleshing process produces a cleaned surface free from unwanted residues, with minimal need for rework, especially at the skin edges and an optimally prepared surface structure for splitting or for other subsequent working steps.

Folding optimally adjusts the thickness of the skin, does not cause surface damage or structural damage, and also optimally prepares the skin for the final processes in the tannery.

In the everyday production, however, it is particularly apparent during the folding process that the technology has seen better days. The requirements on the processes in the tanneries changed in many ways. In particular, the reliability and stability of leather production processes is of great qualitative and economic importance. Only for high-quality goods adequate prices can be achieved. Therefore, the tanneries have a great interest in making all production steps as optimal as possible in order to successfully create and act with their own characteristics. Unfortunately, the fleshing and shaving processes are a regular challenge in the tannery daily life. Insufficient fleshing processes, stairs, high thickness fluctuations and structural damage caused by folding are typical problems, that daily challenge the tanner and his employees. This is mainly due to the obsolete technology in the fleshing and shaving engineering. Although the tools used hitherto have been state-of-the-art in terms of material technology, as far as they are produced by Heusch, the shape of the leather blades has not changed since the invention of the fleshing knife. Heusch has now developed a new type of leather knife that will revolutionize the folding technique.

(The lecture discusses the advantages of the new knife generation from Heusch compared to the previous technical standard. For reasons of secrecy, no further details can be given.)

### **Kontakt • Contact**

Hanns Peter Spaniol  
Heusch GmbH & Co. KG  
Kellershastr. 11 - 15  
52078 Aachen, Germany

Phone: +49 241 16895 240  
Email: [hanns-peter.spaniol@heusch.de](mailto:hanns-peter.spaniol@heusch.de)  
Web: [www.heusch.de](http://www.heusch.de)

Beate Haaser & Marc Oomens

## **Konditionieren von Leder nach der Vakuumtrocknung**

Im Vortrag wird das Konzept des Konditionierungssystems und die Art und Weise, wie der Bau des Systems vorgenommen wurde – am Beispiel der maßgeschneiderten Einheit, die 2016 bei SÜDLEDER in Rehau (Deutschland) – erläutert.

Das Trocknungssystem sieht einen allmählichen und fortschreitenden Trocknungsprozess durch Abschnitte vor, in denen der Tunnel unterteilt ist.

Die Hauptvorteile dieses Systems sind:

- 1) ein automatisch verwaltetes kontinuierliches Trocknungssystem, welches in Luftbeheizungsabschnitte unterteilt ist;
- 2) Trocknen mit größeren recycelten Luftmengen, die zu extrem niedrigen Umgebungstemperaturen auf dem Leder führen;
- 3) der kontinuierliche Trocknungsprozess („just in time“), in Verbindung mit der Vakuumtrocknung und ggf. dem Stollen nach der Befeuchtung – für einen ergonomisch-freundlichen Gebrauch;
- 4) Filter in jeder Luftbeheizung zur Gewährleistung der Luftreinigung der aufbereiteten Luft;
- 5) geringere Produktionszeit durch logistische Verbindung und einen kontrollierten Prozess, durch Einhalten der angeforderten Feuchtigkeitswerte;
- 6) einfache und wiederholbare Trocknungsprozesse, Steuerung durch ein Siemens-SPS-System – Rezepturen für verschiedene Artikel können programmiert werden;
- 7) ein maßgeschneidertes System, um eine intelligente Raumnutzung in der Gerberei zu erhalten, sodass der Boden so frei wie möglich ist.

Gemessen werden Lufttemperatur, die Luftfeuchtigkeit und die Temperatur des Leders und über einen patentierten Algorithmus die Feuchtigkeit der Leder. Dieses unterstützt den Trocknungsprozess, weil man die gewünschte Lederfeuchtigkeit auf sehr homogene Weise erhält – kontrolliert durch ein kontinuierliches Messen und Regulieren, welches auch dem Energieverbrauch zugute kommt.

## Conditioning of leather after vacuum drying

The lecture will explain the concept of the conditioning system and how the construction of the system has been made with the specific reference to the customized unit supplied and built in 2016 at *SÜDLEDER* in Rehau (Germany).

The drying system foresees in a gradual and progressive drying process through sections, in which the tunnel is divided into.

The main advantages of this system are:

- 1) continuous drying system divided in air heating sections managed automatically;
- 2) drying with bigger recycling air volumes, which lead to extremely low environment temperatures around the leathers;
- 3) drying process in continuous way, “just in time”, in connection with the vacuum drying and maybe staking after the conditioning, to be used in an ergonomic friendly way;
- 4) filters in each air heating unit to guarantee air cleaning of the processed air;
- 5) reduced time of production due to logistic connection and controlled process, obtaining requested humidity values;
- 6) easy and repeatable drying processes, controlled by a Siemens PLC system, able to program recipes for different articles;
- 7) customized system to obtain intelligent use of space in the tannery, leaving the floor as free as possible.

The air temperature, air humidity and the temperature of the leather will be measured, and through a patented algorithm, the humidity of the leathers is calculated. This supports the drying process to obtain the desired leather humidity in a very homogeneous way, controlling by this continuous measuring and regulation system also the consumption of energy.

### Kontakt • Contact

Dr. Beate Haaser  
SÜDLEDER GmbH & Co. KG  
Gerberstraße 44  
95111 Rehau, Germany

Phone: +49 9283 865-100  
Email: [haaser@suedleder.de](mailto:haaser@suedleder.de)  
Web: [www.suedleder.de](http://www.suedleder.de)

Marc Oomens  
im innovating  
Steenstraat 5-7  
5107 NE Dongen, The Netherlands

Phone: +31 653960895  
Email: [mo@im-innovating.nl](mailto:mo@im-innovating.nl)  
Web: [www.im-innovating.nl](http://www.im-innovating.nl)

Ramon Weren

## **Laminieren von Leder mit vorstrukturierten Klebern**

Heutzutage ist es modern, vermehrt offene, leichte oder kombinierte Materialien als Leder-Verbundwerkstoffe zu nutzen, um zusätzlichen Komfort und/oder Gewicht- und Kostenreduktion zu erzielen.

Industrien die darauf drängen sind Automobil & Luftfahrt, aber auch die Bekleidungsindustrie, traditionelle oder technische Textilproduzenten.

Es gibt viele verschiedene Laminierungstechniken. Jeder von ihnen mit Vor- und Nachteilen. Eine gute Lösung für die Laminierung von offenen Substraten in Kombination mit Leder finden wir in vorstrukturierten Thermo-Klebstoffen auf Rolle.

## **Leather lamination with pre-structured adhesives**

It is today's TREND to increasingly use open, light weight or combined materials for "leather" composites, in order to achieve extra comfort and/or reduction of weight and cost.

Industries pushing for this are Automotive & Aeronautic, but also garment and traditional or technical textile producers.

There are many different lamination techniques. Each of them with advantages and disadvantages. A good solution to the lamination of open substrates in combination with leather, we can find in pre-structured thermo adhesives on roll.

### **Kontakt • Contact**

Ramon Weren  
Protechnic  
41 avenue Montaigne  
68700 Cernay, France

Phone: +31 650971441  
Email: [rweren@protechnic.fr](mailto:rweren@protechnic.fr)  
Web: [www.protechnic.fr](http://www.protechnic.fr)

Omaymah Alaysuy

## **Verarbeitung von Leder mit stark eutektischen Lösemitteln**

Die Verarbeitung von Leder hat schon seit jeher einen schlechten Ruf als chemisch und energetisch intensiver Prozess, der große Mengen an Abwasser produziert. Die aktuelle Studie zeigt, dass eine Vielzahl von stark eutektischen Lösemitteln (DESSs) für die Vernetzung, Schmierung und Modifizierung von kollagenen Materialien verwendet werden kann. Stark eutektische Lösungsmittel sind Gemische von quaternären Ammoniumsalzen und Wasserstoffbrücken-Spendern wie Harnstoff oder Metallsalze (z. Bsp. Chromchlorid). DESSs sind in der Lage, schnell in die Haut einzudringen, angetrieben durch eine lyotrope Schwellung aufgrund ihrer hohen Ionenstärke. Es zeigt sich, dass die Proben ähnliche Vernetzungsfähigkeiten wie wässrige Chrom (III) -sulfat-Lösung aufweisen, wobei jedoch die metallischen Bestandteile der Abfälle signifikant reduziert sind. Die Einarbeitung des DES Ethalin in kollagene Materialien verändert die Quellungsseigenschaften erheblich, was die Flexibilität und Formbarkeit des Materials erhöht und somit als Schmiermittel wirkt.



## Processing of leather using deep eutectic solvents

Processing of leather in particular has a historical reputation as a chemically and energetically intensive process which produces large volumes of aqueous waste. The current study shows that a variety of deep eutectic solvents (DESs) may be used for the cross-linking, lubrication and modification of collagenic materials. Deep eutectic solvents are mixtures of quaternary ammonium salts and either hydrogen bond donors such as urea or metal salts such as chromium chloride. DESs are able to penetrate rapidly into the hide, driven by lyotropic swelling due to their high ionic strength. The samples are shown to have similar cross-linking capabilities as aqueous chromium (III) sulfate solution, however the waste metal content is shown to be significantly reduced. Incorporation of the DES Ethaline into collagenic materials significantly alters the swelling properties increasing the flexibility and ductility of the material, therefore acting as a lubricant.

### Kontakt • Contact

Omaymah Alaysuy  
Chemistry Department, University of Leicester  
Universty Road  
LE1 7RH Leicester, United Kingdom

Phone: +44 116 07476613975  
Email: oa120@le.ac.uk  
Web: <http://www2.le.ac.uk/departments/chemistry>

Olga Ballús

## **Einfluss der physikalisch-chemischen Eigenschaften verschiedener Fettungsmittel auf wet-white gegerbtem Leder**

Der Zweck dieser Studie war es, die physikalisch-chemischen Eigenschaften von verschiedenen Fettungsmitteln, wie Partikelgröße, Emulsionsstabilität und Produktcharakter, auf die physikalischen und organoleptischen Eigenschaften von wet-white gegerbtem Leder zu beziehen. Es wurde wet-white Leder, das mit einem modifizierten Aldehydpolymer und Dihydroxydiphenylsulfon gegerbt wurde, verwendet. Zwölf Fettungsmittel unterschiedlicher Natur wurden verwendet:

Produkt	Natürl. aktiver Stoff	(%)
SULFA 1	Sulfat	75
SULFA 2	Sulfat	75
SCHLOR 1	Sulfochlorin	67
SCHLOR 2	Sulfochlorin	51
SULFI 1	Sulfit	70
SULFI 2	Sulfit	70
SULFI 3	Sulfit	75
SULFI REFERENCE	Sulfit	90
LEC 1	Lecithin	50
LEC 2	Lecithin	90
POL 1	Polymer	30
POL 2	Polymer	45

Sulfitöl (SULFI REFERENCE) wurde als Referenzstoff verwendet und der Rest der Produkte mit gleicher aktiver Substanz. Der Grad der Weichheit, Dicke, Festigkeit, Zugfestigkeit und Ausreißkraft wurde ausgewertet. Die CSB-Werte der Restbäder 5 Minuten nach der Zugabe von Öl, 55 Minuten nach der Zugabe von Öl (vor der Fixierung) und nach der Fixierung mit Ameisensäure wurden ebenfalls gemessen. So wurde die Ölabsaugung ausgewertet. Die Fettungsmittel-Partikelgröße wurde durch DLS sowie die Stabilität der Fettungsmittel über die Zeit und mit verschiedenen pH-Werten bewertet.

Lecithin-Fettungsmittel haben die höchste Partikelgröße, während sulfochlorierte und sulfitierte Produkte den niedrigsten Wert haben. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass sulfitierte Fettungsmittel dem Leder ein Höchstmaß an Weichheit verleihen, aber auch die schlechteste Narbenfestigkeit. Die meisten Fettungsmittel erhöhen leicht die Zugfestigkeit, aber verringern die Ausreißkraft gegenüber dem Referenzfettungsmittel. In Bezug auf COD wurde die bestmögliche Ausschöpfung mit sulfatierten Fettungsmitteln und in geringerem Maße mit fetthaltigen Polymeren erhalten.

## **Influence of the physical-chemical properties of different fatliquoring products on wet-white tanned leather**

The purpose of this study was to relate the physical-chemical properties of different fatliquoring products, such as particle size, emulsion stability and product nature, to the physical and organoleptic properties of wet-white tanned leather. Wet-white leather tanned with a modified aldehyde polymer and dihydroxy diphenyl sulfone was used. Twelve fatliquors of different nature were used as fatliquoring products:

<u>Product</u>	<u>Nature</u>	<u>Active matter (%)</u>
SULFA1	Sulfated	75
SULFA 2	Sulfated	75
SCHLOR 1	Sulfochlorinated	67
SCHLOR 2	Sulfochlorinated	51
SULFI 1	Sulfited	70
SULFI 2	Sulfited	70
SULFI 3	Sulfited	75
SULFI REFERENCE	Sulfited	90
LEC 1	Lecithine	50
LEC 2	Lecithine	90
POL 1	Polymer	30
POL 2	Polymer	45

Sulfited oil (SULFI REFERENCE) was used as a reference and the rest of products were applied with equal active matter. The degree of softness, thickness, firmness, tensile strength and tear load was evaluated. The COD values of residual baths 5 minutes after the addition of oil, 55 minutes after the addition of oil (before fixation) and after fixation with formic acid, were also obtained. This is how oil exhaustion was evaluated. Fatliquor particle size was evaluated by DLS, as well as fatliquor stability over time and with different pHs.

Lecithine fatliquors have the highest particle size while sulfochlorinated and sulfited products have the lowest value. The results suggest that sulfated fatliquors provide the highest degree of softness to the leather, but also the worst grain firmness. Most fatliquors slightly increased tensile strength but decreased tear load vs. the reference fatliquoring agent. In terms of COD, the best exhaustion was obtained with sulfated fatliquors and, to a lesser extent, with fatliquoring polymers.

### **Kontakt • Contact**

Olga Ballús  
Cromogenia Units, S.A  
Calle 50 esquina Feixa LLarga  
Zona Franca-Sector E  
08040 Barcelona, Spain

Phone: +34 932643464  
Email: oballus@cromogenia.com  
Web: www.cromogenia.com

Dirick von Behr

## **Der Zusammenhang zwischen der Auszehrung beim Fetten und der Verschmutzungsbelastung der entladenen Flotten**

Während es in der Vergangenheit genügte zu zeigen, dass beim Abfluss von einer Abwasseraufbereitungsanlage (ETP=effluent treatment plant) die Anforderungen der Kommunen eingehalten werden, wird es zukünftig notwendig sein, aktive Bemühungen zu zeigen und die Verschmutzungsbelastung des Zuflusses vor der Behandlung zu reduzieren.

Die Behandlung der entladenen Flotte ist nicht getrennt von dem Prozess zu sehen, aus dem sie stammt. Verarbeitungs- und Abwasser können identisch sein, sind aber in der Praxis zwei verschiedene Abteilungen. Diese wissen wenig voneinander und sie haben unterschiedliches Interesse an den Inhaltsstoffe. Der Betreiber einer ETP muss das Abwasser einer Fabrik behandeln. Er muss keine großen Kenntnisse der Prozesse haben, die die Abwässer produzieren; doch sollte er wissen, welche Stoffe die Abwässer der Fabrik beinhalten.

Die Ergebnisse, die in dieser Studie diskutiert wurden, sind aus einer vergleichenden Untersuchung der Affinität von Fettungsmitteln für Chrom- (wet-blue) und chromfreie (wet-white) gegerbte Leder mit dem Ziel, Tendenzen und Klassifikationen zu finden, um den ETP-Zufluss und die Behandlung vorhersagen und kontrollieren zu können.

Basierend auf der prozentualen Auszehrung einzelner Fettungsmittel können die Fettungsmittel in Gruppen für ihre Affinität für Leder verschiedener Gerbereien zugeteilt werden.

Darüber hinaus legt es die Vermutung nahe, dass für das Verständnis der Abwasserbelastung durch die Wasserwerkstatt die prozentuale Auszehrung nicht die Umweltbelastung des nicht-ausgezehrten Rückstands des Prozesses ausdrückt. Für eine aussagekräftige Wiedergabe der Tatsachen ist die prozentuale Auszehrung durch den prozentualen, nicht-ausgezehrten Rückstand als Konzentration oder Sauerstoffbedarf der Chemikalie oder ihrer Bestandteile zu ersetzen.

Da der CSB (chemische Sauerstoffbedarf) allein nicht der einzige Maßstab ist, bezieht sich die Studie auf die Erkenntnisse zu den BSB (biochemischer Sauerstoffbedarf)- und TDS- (Gesamtzahl der gelösten Stoffe) Werten der Flotte.

## **The relation between fatliquor exhaustion and the pollution burden of the discharged floats**

Whereas in the past it sufficed to demonstrate that the outflow from an ETP (effluent treatment plant) met with the specific rules and regulations of the local authorities, future requirements will include the need to demonstrate that active efforts have been taken to reduce the inflow's pollution burden prior to treatment.

The treatment of the discharged float cannot be seen separately from the process it stems from. Processing and effluent water may be identical but are in practice two different departments with little knowledge of each other and unequal levels of attention for their content. The operator of an ETP needs to treat the sewage received from the factory and may not need to have an in-depth knowledge of the effluent-generating processes, yet he or she needs to know what it is that the factory discharges.

The results discussed in this study are the outcome of a comparative investigation into fatliquors' affinity to both chrome (wet blue) and chrome free (wet white) tanned leathers with the purpose of finding tendencies and classifications to predict and control ETP-inflow and treatment.

Based on the percentage exhaustion of individual fatliquors the fatliquors can be allocated in groups for their affinity for leathers of different tannage.

Moreover, the paper makes the assumption that for understanding the effluent load of any tannery wet process the percentage exhaustion does not express the environmental burden of the non-exhausted residue of the process. For a meaningful rendition of the facts the percentage exhaustion is to be replaced by the percentage non-exhausted residue as concentration or oxygen demand of the chemical or its constituents used.

Since COD (chemical oxygen demand) alone is not the only measure, the study relates and discusses the findings to the float's BOD (biochemical oxygen demand) and TDS (total dissolved solids) values.

### **Kontakt • Contact**

Dirick von Behr  
Smit & zoon  
Nijverheidslaan 48, PO Box 123  
1382 LK Weesp, The Netherlands

Phone: +31 294 238 860  
Email: [dirick.vonbehr@smitzoon.com](mailto:dirick.vonbehr@smitzoon.com)  
Web: [www.smitwet-end.com](http://www.smitwet-end.com)

Jeffry Guthrie-Strachan

## **Chemischer Sauerstoffbedarf – Produkt-Auszehung und die Suche nach einer Abwasserverschmutzungs-Massenbilanz**

Der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) stellt einen der wichtigsten Parameter in der Gerbereiabwasserbehandlung dar. Es ist allgemein anerkannt, dass die Prozesse der Wasserwerkstatt für 70 – 80 % des gesamten CSB der Gerbereiabwasseranlagen verantwortlich sind; auf die Nasszurichtung entfallen dagegen lediglich 15 – 20 %. Der CSB-Beitrag in Verbindung mit Wasserwerkstattarbeiten ist auf die Freisetzung organischer Verbindungen zurückzuführen, wobei die CSB-Abwasserbeiträge der Nasszurichtung überwiegend durch die Auszehung der verwendeten chemischen Produkte beeinflusst werden.

Es ist zu beachten, dass die Prozesse und Rezepturen der Nasszurichtung sehr stark variieren und extrem komplex sind. Dies hat viele unvorhersehbare, sowohl synergistische als auch antagonistische Wechselwirkungen zwischen Chemikalien und Rohware zur Folge. Aufgrund der Komplexität der Vorhersehbarkeit der Ergebnisse ist der Anreiz, grundlegende Untersuchungen bezüglich der Produktauszehung durchzuführen, sehr gering.

Die hier vorgestellten Forschungsergebnisse stellen eine Zusammenfassung einer ausführlichen Studie bezüglich der Auszehung einer großen Anzahl chemischer Produkte der Nasszurichtung (> 80 Produkte) dar. Es wurden „Standard“-TRUMPLER-Rezepturen entwickelt, anhand derer der CSB-Beitrag von Acryl-, Polymer- und Phenolgerbstoffen, Fettungsmitteln und Hydrophobierungsmitteln mit Wet-Blue als Rohstoff ermittelt werden kann.

Ziele der Untersuchung waren: (1) CSB-Beiträge der aktuellen Produktpalette zu bestimmen. (2) Produkte mit einer guten Auszehung zu ermitteln. Dadurch wird es Technikern und Kunden erleichtert, anhand der Produktauswahl und der gewählten Nachgerbprozesse den CSB des Abwassers zu reduzieren. (3) Chemische Zusammensetzungen und Bestandteile zu identifizieren, die zu einem größeren oder geringeren Ausmaß zur Produktauszehung beitragen. Dies soll die Entwicklung neuer „CSB-freundlicher“ Produkte mit hoher Auszehung ermöglichen. (4) Anhand experimentell bestimmter Daten ein theoretisches Abwasser-CSB-Massengleichgewicht abzuleiten, mit dem die Chemikalienauswahl für Nachgerbrezepturen und die Vorhersehbarkeit des CSB des anfallenden Abwassers erleichtert wird.

Bei der Studie wurden Produkttypen und einzelne Produktbestandteile identifiziert, die die Auszehung der untersuchten Produkte unterstützen oder aber diese verringern. Die Informationen dienen als Grundlage für die Entwicklung einer neuen Generation von Produkten für die Nasszurichtung.

## **Chemical Oxygen Demand – dyehouse product exhaustion and the quest for an effluent pollution mass balance**

Chemical oxygen demand (COD) is still one of the most important effluent parameters when it comes to tannery waste treatment. It is widely accepted that beamhouse and tanyard operations contribute 70 – 80 % of the total COD loading of tannery effluent plants with the dyehouse contributing only 15 – 20 %. The COD contribution associated with beamhouse operations are related to the extraction of organic pollutants, whereas, dyehouse COD effluent contributions are a factor of product exhaustion.

Dyehouse processes and chemical interactions can be quite varied and extremely complex with many unpredictable synergistic and antagonistic interactions between chemicals and raw material. This complexity and difficulties in prediction result in little incentive for fundamental investigations in product exhaustion.

This research summarises an extensive dyehouse product exhaustion study (>80 products), based on COD. “Standard” TRUMPLER recipes were developed that allow for the assessment of the COD contribution of acrylic, polymeric and phenolic syntans, fatliquors and hydrophobing agents, using wet blue as a raw material. The aim of this investigation was (1) to investigate COD contributions of the current product range and (2) to identify products that exhaust well in order to assist technicians and customers with product selection and the design of dyehouse application processes to help reduce the COD loading of effluent streams. Additional objectives included (3) the ability to identify chemical compositions and components that contribute to product exhaustion to a greater or lesser extent in order to develop new high exhaustion, “COD-Friendly” products. The ultimate achievement of an investigation of this sort is (4) to establish a theoretical effluent COD mass balance based on practical exhaustion data to assist chemical selection in dyehouse recipe design by being able to predict the COD loading of the effluent stream.

Product types and individual product components have been identified by this investigation that contribute to, and hinder, exhaustion of the products investigated and the information will be utilized in order to inspire a new generation of dyehouse chemicals.

### **Kontakt • Contact**

Dr. Jeffry Guthrie-Strachan  
TRUMPLER GmbH & Co. KG  
Hafenstraße 10  
67547 Worms, Germany

Phone: +49 (0) 6241 4060 ext. 244  
Email: [guthrie-strachan.jeffry@trumpler.de](mailto:guthrie-strachan.jeffry@trumpler.de)  
Web: [www.trumpler.com](http://www.trumpler.com)

Helmut Gerlach

## **Anforderungen an Rohware für die Lebensmittelindustrie**

Der Schutz der Konsumenten ist in den letzten Jahren immer mehr in den Fokus der Öffentlichkeit gerückt. Die Bundesregierung hat mit der Installation des Forums „Klarheit und Wahrheit“ einen wichtigen Beitrag zur Erhöhung der Transparenz der Lebensmittelsicherheit geleistet. Aber auch NGO's (Non Governmental Organisations) arbeiten aktiv am Verbraucherschutz und lassen Lebensmittel auf unerlaubte oder unerwünschte Substanzen untersuchen. Dies trifft auch den großen Bereich der Wurstwaren.

Wursthüllen auf Basis von Rinderhautkollagen gewinnen immer mehr als Alternativprodukt zum klassischen Naturdarm an Bedeutung. Die Eignung der Hüllen zum Verzehr, gepaart mit dem hohen hygienischen Niveau und der industriellen Verarbeitbarkeit, bieten den idealen Rahmen für die Anwendung dieser Produkte.

Als Lebensmittel werden aber auch sehr hohe Anforderungen in Bezug auf die Produktsicherheit gestellt. Dies schließt chemische, physikalische und auch mikrobiologische Risiken ein. Kollagenhüllen dürfen nur in dafür ausdrücklich von den zuständigen Veterinärbehörden zugelassenen Betrieben gefertigt werden.

Einen wichtigen Beitrag zur Erfüllung der Anforderungen leistet die geeignete Rohware. Als Rohstoff kommen Rinderhautspalte aus Gerbereien zum Einsatz. Diese Spalte dürfen nur von Tieren stammen, die für genusstauglich befunden wurden. Auch müssen die Gerbereien eine ausdrückliche Genehmigung der Behörden haben, solche Rohstoffe für die Lebensmittelindustrie abgeben zu dürfen. Ebenso ist der Verarbeitungsprozess in der Gerberei von essentieller Bedeutung. Der Einsatz nicht zugelassener, nicht lebensmitteltauglicher Chemikalien kann zur Kontamination der Spalte und damit zur Gefährdung der Produktsicherheit führen.

Auch ist unhygienisches Arbeiten eine Eintragquelle von Kontamination, z. B. durch Öle, Holz, Metall oder sonstige Fremdkörper. Metall ist bekanntermaßen ein Grund für Rückrufe, Verschmutzungen noch so kleiner Natur werden vom Kunden zu Beanstandungen geführt.

Globale Abnahmemärkte schaffen neue Wurstanwendungen. Selbst kleinste Flecken werden heute von Kunden als Verunreinigungen wahrgenommen. Bereits die Rohstoffe sind daher bei ihrer Gewinnung unter dem Blickwinkel der hygienischen Anforderungen und deren Produktsicherheit zu gewinnen und zu transportieren, um Rückrufe und Beanstandungen vom Markt zu vermeiden.



## Requirements for raw materials for the food industry

In the last few years, the protection of consumers has increasingly been the focus of the public. With the installation of the new forum *Klarheit und Wahrheit* (Clarity and truth) the German Government has made an important contribution in order to increase the transparency and awareness of food safety. But also NGO's (Non Governmental Organisations) are active in the protection of consumers, and are investigating food for unauthorized or undesirable substances. All these activities also affect the large range of sausage products.

Sausage casings – based on collagen made from bovine hide splits – are increasingly gaining in importance as an alternative product to the natural casings. The suitability of collagen casings for consumption, coupled with the high hygienic level and the industrial processability, offer the ideal framework for the use of these casings.

As foodstuffs, however, very high requirements on food safety needs to be fulfilled. This includes chemical, physical and microbiological risks. Collagen casings may exclusively be produced in approved factories and are under supervision of competent veterinary authorities.

The appropriate raw material plays an essential role in order to fulfil these requirements. The typical raw material supplied by the tanneries are cattle hide splits. These splits may only be obtained from animals which were found to be „fit for human consumption“ and may only be supplied by authorized tanneries. Moreover, the manufacturing process in the tanneries is of essential importance. The use of non-approved, non-food-grade-chemicals may contaminate the splits and may result in a hazard for food safety.

Also, unhygienic working is a source of contamination, which may be caused by oil, wood, metal or other foreign bodies. Metal is well known to be a typical reason for public recalls, pollution of even small nature is led by customer to complaints.

Global sales markets create new sausage applications. Nowadays even the smallest spots are recognized by customers as impurities. Already the raw materials are therefore to be gained and transported during their production under the viewpoint of the hygienic requirements and their product safety in order to avoid recalls and complaints from the market.

### **Kontakt • Contact**

Dr. Helmut Gerlach  
Naturin Viscofan GmbH  
Badeniastr. 13  
69469 Weinheim, Germany

Phone: +49 6201 86424  
Email: [gerlach@naturin.viscofan.com](mailto:gerlach@naturin.viscofan.com)  
Web: [www.viscofan.com](http://www.viscofan.com)

Twan de Bie

## **Die integrierte Kalbsleder-Wertschöpfungskette in den Niederlanden**

Für Pali ist die integrierte Wertschöpfungskette einer der wichtigsten zentralen Werte ihres Unternehmens. Sie denken, dass es der beste Weg ist, Mehrwert für ihr Produkt zu schaffen. Durch die Steuerung jedes Prozessschrittes können sie den Kunden ein qualitativ hochwertiges Produkt mit Gewährleistung anbieten.

Die integrierte Wertschöpfungskette einer Kalbshaut beginnt, wenn das Kalb etwa zwei Wochen alt ist. Es kommt vom Milchbauern, wo es geboren wurde, zu Palis eigenem Sammelzentrum. Von dort aus gehen sie in größere Gruppen zu den vertraglich vereinbarten Betrieben. Auf diesen Bauernhöfen ist es Palis Entscheidung, wie die Kälber behandelt werden und was sie zu fressen bekommen. Von dort aus gehen sie in das eigene Schlachthaus in Den Bosch oder Geel, wo Pali die Möglichkeit hat, das Fleisch zu zerlegen, zu verarbeiten oder zu lagern, bevor es verkauft wird. Nach der Schlachtung gehen die Häute zur eigenen Gerberei. Eine komplette integrierte Kette, in der Pali jederzeit kontrollieren und überprüfen kann.

Nachhaltigkeit und Rückverfolgbarkeit werden in der Lederindustrie immer wichtiger. Nachhaltigkeit ist mehr als Tier- oder Umweltschutz. Es geht auch darum, wie man die Mitarbeiter, die Menschen und die Nachbarschaft behandelt. Und was man mit seinem Wasser und seinem Abfall macht. Die integrierte Wertschöpfungskette von Pali bietet ihnen einen großen Vorteil. Nicht nur kann Pali den ganzen Prozess kontrollieren, sondern es ist auch einfacher zu überprüfen, zu verfolgen und zu beweisen.

Es gibt zwei Gründe, warum Pali die Kalbshäute nachverfolgbar machen möchte. Der Erste ist, den Kunden volle Transparenz zu geben, damit sie Nachhaltigkeit und Langlebigkeit verfolgen können.

Der zweite Grund hat mit der Qualität der Haut zu tun. Indem die Häute nachverfolgbar sind weiß Pali, von welchem Bauernhof das fertige Leder kommt. Mit diesen Informationen kann Pali Landwirte für das Produzieren von guten Häuten belohnen und gemeinsam können sie die Qualität der Kalbshäute verbessern.

Palis Ziel ist es, jede einzelne Haut (wie Rohhaut, Wet-Blue oder Wet-White, Crust und fertiges Leder) bis zum Kalb zurückzuverfolgen. „Denn, wenn du das Kalb kennst, weißt du alles!“

## The Dutch integrated calf-leather chain

For Pali the integrated chain is one of the most important core values of their company. They think it's the best way to add value to their product. By controlling every step of the process they can offer customer a high quality product with guarantees.

The integrated chain of a calf skin starts when the calf is about two weeks old. It then comes from the dairy farmer, where it was born, to their own collection center. From there they go in larger groups to their contracted farms. On those farms it's Pali's decision how the calf's are treated and what they get to eat. From there they go to their slaughterhouse in Den Bosch or Geel where Pali has the possibility to debone, process or cold store the meat before they sell it. After slaughter the hides go to their tannery. A complete integrated chain where Pali can control and check the process at any time.

Sustainability and traceability are becoming more and more important in the leather industry. Sustainability is more than animal welfare or the environment. It is also about how you treat your employees, your people and your neighborhood. And what you do with your water and your waste. The Pali's integrated chain gives them a big advantage on these issues. Not only can Pali control the whole process but it is also easier to check, trace and prove everything.

There are two reasons why Pali is going to make their calf skins traceable. The first one is to give full transparency to the customers so they can pursue sustainability and durability.

The second reason has to do with the quality of the skin. By making the skins traceable Pali knows from which farm a skin of finished leather comes. With that information they can reward farmers for producing good skins and together improve the quality of calf skins.

Pali's goal is to make every individual skin (as raw hide, wet blue or wet white, crust and finished leather) traceable back to the calf. Because they think: if you know the calf, you know everything!

### Kontakt • Contact

Twán de Bie  
PALI Group  
Postbus 367  
5201AJ, 's-Hertogenbosch, The Netherlands

Phone: +31 (0) 6 20536481  
Email: [t.de.bie@paligroup.nl](mailto:t.de.bie@paligroup.nl)  
Web: [www.paligroup.nl](http://www.paligroup.nl)

Sascha Dietrich, David Ehinger, Renate Meyndt, Haiko Schulz

## **Ringversuche an heterogenen Materialien**

Ringversuche sind ein bedeutendes Element der Qualitätskontrolle, um die analytische Leistungsfähigkeit eines Laboratoriums beurteilen zu können. Das Ziel von Ringversuchen ist es, die Qualität der Messergebnisse zu sichern und die Kompetenz des Laboratoriums für das jeweilige Messverfahren zu belegen. Die generierten Präzisionskenndaten (z. B. Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung) dienen dabei entweder der Qualitätssicherung bereits etablierter oder der Validierung neuer Messverfahren. Für nach DIN EN ISO/IEC 17025 akkreditierte Prüflaboratorien stellt die regelmäßige Teilnahme an Ringversuchen eine grundlegende Forderung dar.

Dem angestrebten Ziel entsprechend (z. B. Eignungsprüfung, Laborbewertung) ist die Konzeption des Ringversuchs zu gestalten. Für Ringversuche zu chemischen Merkmalen von z. B. Leder erfolgt im Rahmen eines definierten Messverfahrens die Messwertermittlung für das spezifische Merkmalsniveau an zentral vorbereiteten homogenen bzw. homogenisierten Proben. Die auf statistischen Modellen basierende Auswertung der generierten Daten erfolgt im Anschluss durch die mit der Organisation des Ringversuchs betraute Institution. Aufgrund anisotroper Materialeigenschaften kann dieses Konzept für Ringversuche zu physikalischen Merkmalen von Leder (z. B. Zug- und Dehnungseigenschaften) nicht ohne weiteres übertragen werden. Vielmehr ist es notwendig, durch geeignete Konzeption des Ringversuchs (insbesondere der Probenahme und -verteilung), entsprechende Materialschwankungen zu erfassen und den Anteil der Heterogenität zu ermitteln, um fundierte Präzisionskenndaten für das betrachtete Messverfahren zu erzeugen.

Im Rahmen der VGCT-Kommission „Lederprüfung und -bewertung“ konnte ein Ringversuch zur Bestimmung der Zug- und Dehnungseigenschaften von Leder nach DIN EN ISO 3376 erfolgreich durchgeführt werden. Den anisotropen physikalischen Eigenschaften von Leder entsprechend, erfolgte die Konzeption, Durchführung und statistische Auswertung des Ringversuchs in Anlehnung an DIN ISO 5725-1, -2 und -5 für heterogenes Probenmaterial. An den Untersuchungen von Lederproben in drei unterschiedlichen Qualitäten beteiligten sich insgesamt 11 Laboratorien.

Inhalt des Vortrages ist die Erläuterung des gewählten Versuchskonzeptes inklusive Probennahme und Versuchsdurchführung sowie die statistische Auswertung der Ergebnisse zur Ermittlung der Präzisionskenndaten unter besonderer Berücksichtigung der Heterogenität von Leder.

## Interlaboratory Tests on Heterogeneous Materials

Interlaboratory tests are an important element in quality management matters for evaluation of laboratory's analytical capabilities. The intention of these studies is to ensure test result's quality and to prove laboratory's expertise of a respective test method. Within the scope of interlaboratory tests specific precision data are generated (e. g., standard deviation of repeatability, standard deviation of reproducibility) contributing either to a quality assurance of already established test methods or to a validation of newly developed test methods. For laboratories accredited in accordance to DIN EN ISO/IEC 17025 regular interlaboratory test participations are essential.

In correspondence with the intention of the interlaboratory test (e. g., proficiency studies, laboratory performances), the conceptual design shall be created. Interlaboratory tests dealing, for example, with chemical properties of leather materials are performed by analysing centrally prepared homogeneous or homogenised test samples by well-defined test methods including precise procedures for criterion acquisition. In general, the organising interlaboratory test institution is responsible for the data evaluations based on statistical approaches. However, due to the anisotropic material properties of leather materials that concept cannot be applied to interlaboratory tests addressing their physical parameters (e.g., stress-strain properties). Therefore, an adequate concept (especially for leather sampling and sample distribution) is required in order to consider inherent leather property fluctuations extracted by the determined proportion of sample's heterogeneity. This will form the basis for providing profound precision data of the physical test method analysed.

Within the activities of the VGCT-committee for „Leather testing and assessment“ an interlaboratory test determining the stress-strain properties of leather in accordance to DIN EN ISO 3376 was successfully performed. The conception, procedure and statistical evaluation were carried out based on the principle of heterogeneous material as specified in DIN ISO 5725-1, -2 and -5. In total, 11 laboratories participated the test series on leather samples of three different qualities.

Within the scope of the presentation the applied conceptual design including sampling and test performance as well as the statistical data evaluation are reported. Particular emphasis is given to the heterogeneity of the leather samples analysed.

### **Kontakt • Contact**

Dr. Sascha Dietrich  
Forschungsinstitut für Leder und Kunststoffbahnen (FILK) gGmbH  
Meißner Ring 1-5  
09599 Freiberg, Germany

Phone: +49 3731 366 185  
Email: [sascha.dietrich@filkfreiberg.de](mailto:sascha.dietrich@filkfreiberg.de)  
Web: [www.filkfreiberg.de](http://www.filkfreiberg.de)

Wegene Demisie Jima

## **Leitfähiges Leder für eine intelligente Produktanwendung**

Leder ist ein einzigartiges Gebrauchsmaterial mit einer Vielzahl von Eigenschaften wie Festigkeit, Viskoelastizität, Flexibilität und Langlebigkeit. Allerdings ist die Verwendung von Leder für intelligente Produktanwendungen eine Herausforderung, da es sich um ein elektrisch isolierendes Material handelt.

Diese Studie zeigt eine einfache Methode zur Herstellung von leitfähigem Leder unter Verwendung einer in situ-Polymerisation von Pyrrol. Die Konzentrationen von Pyrrol, Eisen-(III)-chlorid und Anthrachinonsulfonsäure und die Anzahl der Polymerisationen wurden optimiert, um eine maximale Leitfähigkeit in den behandelten Ledern zu erzeugen. Die Beschichtung von Polypyrrol wurde unter Verwendung von Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie, Röntgenbeugung und elektronenmikroskopischer Analyse untersucht.

Nach den Reflexionsmessungen sind die behandelten Leder schwarz. So könnte man auf die Verwendung von toxischen und teuren Farbstoffen beim Färbeprozess verzichten. Und es hat sich herausgestellt, dass die behandelten Leder mit einer maximalen Leitfähigkeit von 7,4 S/cm für die Herstellung von leitfähigen Handschuhen zum Benutzen von Touchscreen-Geräten und anderen intelligenten Produktanwendungen verwendet werden können.

## **Conductive leather for smart product applicationng**

Leather is a unique consumer material possessing a variety of properties such as strength, viscoelasticity, flexibility, and longevity. However, the use of leather for smart product applications is a challenge since it is an electrically insulating material.

This study is reporting a simple method to produce conducting leathers using an in situ polymerization of pyrrole. The concentrations of pyrrole, ferric chloride, and anthraquinone sulfonic acid and the number of polymerization were optimized to produce maximum conductivity in the treated leathers. The coating of polypyrrole in the treated leathers was probed using Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, and electron microscopic analysis.

After the reflectance measurements the treated leathers are black. So the use of toxic and expensive dyes could be avoided for coloration process. And it is further demonstrated that the treated leathers, with a maximum conductivity of 7.4 S/cm, can be used for making conductive gloves for operating touch-screen devices apart from other smart product applications.

### **Kontakt • Contact**

Wegene Dimisie Jima  
Leather Industry Development Institute  
Debrezeit Road  
Addis Ababa, Ethiopia

Phone: +251 912724785  
Email: [hugnietotal@gmail.com](mailto:hugnietotal@gmail.com)  
Web: [www.elidi.org](http://www.elidi.org)

Enno Klüver

## **Anwendung von Thiol-Aminosäuren im reduktiven Äscherprozess**

Traditionelle reduktive Äscherprozesse beruhen auf der Verwendung von Natriumsulfid in alkalischem Milieu. Aufgrund der Giftigkeit der Chemikalie und der hohen Abwasserbelastung besteht seit langem das Bestreben, das Verfahren durch eine toxisch unbedenkliche Variante zu ersetzen.

Eine grundlegend andere Prozessführung beinhaltet oxidative oder enzymatische Äscher, die ihrerseits diverse Nachteile aufweisen, wie Aggressivität der Flotte, hohe Wärmeentwicklung, geringere Effektivität, Toxizität der Chemikalien oder hohe Kosten.

Am FILK wird in einem aktuellen Forschungsprojekt der Ansatz verfolgt, im reduktiven Äscher das Natriumsulfid durch ungiftige Thiolverbindungen zu ersetzen. Die Wahl fiel auf thiolhaltige Aminosäuren, von denen keine toxischen Eigenschaften bekannt sind. Versuche im Labormaßstab zeigen, dass Cystein und Homocystein in alkalischem Milieu effektiv zur Enthaarung von Rinderhäuten eingesetzt werden können. Neben dem Einsatz der kommerziell erhältlichen Aminosäuren wird in aktuell laufenden Experimenten ein Verfahren etabliert, um Homocystein aus dem wesentlich preiswerteren Methionin im Labor herzustellen, wobei die mögliche großtechnische Umsetzung der Methode ein wichtiges Kriterium darstellt.

In einem weiteren Ansatz wird die Möglichkeit geprüft, Keratinhydrolysate, die ebenfalls freie Thiolgruppen aufweisen, als Reduktionsmittel im Äscher einzusetzen. Dazu wurden verschiedene Hydrolysate aus Rinder- und Pferdehaaren hergestellt. Ihre chemische Charakterisierung, insbesondere im Hinblick auf ihre reduktive Wirkung dauert momentan an.

Ein längerfristiges Ziel über die aktuelle Forschungsarbeit hinaus ist die Entwicklung eines Verfahrens, Rinderhaare, die in einer Gerberei als Nebenprodukt anfallen, zu Keratinhydrolysaten aufzubereiten und als Reagenz im Äscher zu nutzen.



## **Application of thiol-amino acids in the reductive liming process**

Traditional reductive liming processes employ sodium sulfide in an alkaline medium. Due to its toxicity and the high wastewater contamination the substitution of the procedure by a non-hazardous variant is a long held concern.

Basically different processes include oxidative or enzymatic liming, which show some drawbacks, such as corrosive liquor, heat evolution, low effectiveness, toxicity of chemicals or high costs.

An actual research project at FILK takes the approach of substituting sodium sulfide in a reductive liming process by non-toxic thiol compounds, especially thiol containing amino acids. Laboratory experiments with bovine hides demonstrate that cysteine and homocysteine are effective dehairing agents in alkaline medium. Besides the use of commercially available amino acids, a method is currently established which allows the production of homocysteine from the more inexpensive methionine. The potential transfer of this procedure into industrial scale is an important criterion.

A further approach investigates the possibility to utilize keratin hydrolyzates featuring free thiol groups as reductive agents in the liming process. Different hydrolyzates were obtained from bovine and equine hair. Their chemical characterization, especially regarding the reductive capacity, is currently performed.

A long-term objective beyond the actual research is the development of a procedure for reprocessing bovine hair, which is generated in tanneries as a by-product, into keratin hydrolyzates, which can be used in the liming process.

### **Kontakt • Contact**

Dr. Enno Klüver  
Forschungsinstitut für Leder und Kunststoff-  
bahnen gGmbH (FILK)  
Meißner Ring 1-5  
09599 Freiberg, Germany

Phone: +49 3731 366-125,  
EMail: enno.kluever@filkfreiberg.de  
Web: www.filkfreiberg.de

Valentina Beghetto, A. Morandini

## **Innovative aktive Vernetzungsagenten für eine nachhaltige Lederherstellung**

Nachhaltigkeit hat sich in allen Lebensbereichen zu einem wichtigen Thema entwickelt, Es konzentriert sich auf den Schutz von Menschenleben, der Umwelt und vor der Ausbeutung von natürlichen Ressourcen. Unternehmen auf der ganzen Welt zeigen zunehmendes Interesse an umweltfreundlicher Fertigung.

Die Verwendung von Chrom stellt ernsthafte Umwelt- und Gesundheitsprobleme dar, aufgrund der Bildung von krebserregendem Cr(VI) in den fertigen Artikeln und in den Schlämmen stehen die wichtigsten Modelabels und die Hersteller unter Druck, innovative Lösungen zu finden.

Die Studie stellt die allgemeinen Vorteile einer innovativen Gruppe von Gerbstoffen vor, die als *innovative aktive Vernetzungsagenten* (ACL = „active cross-linking“ agents) bezeichnet werden. Diese erweisen sich als eine sinnvolle Alternative zu Chrom.

Das große Potential dieser Moleküle liegt in ihren vielfältigen Anwendungen. Diese Aktivatoren sind in der Lage, verschiedene Moleküle mit einem Schlüssel-Schloss-Prinzip zu verbinden.

Wie bei der Ledergerbung imitiert ihre Aktivität die Chromsalze, da sehr starke Bindungen und Vernetzungen gebildet werden, die die Stabilität der Kollagenmatrix rechtzeitig vor dem Abbau herstellen.

Der fundamentale und beispiellose Unterschied zwischen allen konventionellen Gerbstoffen und ACL besteht darin, dass diese als „Katalysatoren“ oder „Enzyme“ wirken, sodass sie nach dem Gerben nicht im Leder zurückgehalten werden. Sie stabilisieren die Kollagenstruktur, erhöhen die Transglutaminasen (Tg) und hinterlassen keine Spuren im gegerbten Leder sodass es frei von Chemikalien und somit ungiftig ist.

Häute, die mit dem ACL-Protokoll behandelt werden sollen, können nach üblichen industriellen Protokollen verarbeitet werden, was tatsächlich vereinfacht wird, da kein Pickeln und Abstumpfen mehr nötig ist und somit weniger Chemikalien, Wasser und Energie verbraucht werden. Tg > 80 wurden nach nur 1 – 2 h mit 5 % Gewicht des ACL-Gerbstoffs erreicht. Darüber hinaus können ACL-Fetzen ohne Extrareinigung verarbeitet werden, idealerweise wird keiner dieser Abfälle auf Deponien geschickt. Alle neu entwickelten und getesteten ACL bieten Tg > 80 – 85 °C und brauchen nur maximal 5 % des Gewichts der Reagenzie.

## **Innovative Active Cross-Linking Agents for Sustainable Leather Manufacturing**

Sustainability has become an important issue in all spheres of life, focusing on the safeguard of people's life, environmental protection and natural resources exploitation. Companies around the world are showing increasing interest in environmentally friendly manufacturing.

The use of chrome poses serious environmental and health problems, due to the formation of carcinogenic Cr-(VI) in the finished articles and in the slurries, pushing the most important fashion groups and the manufacturers to find innovative solutions.

The study is reporting the general advantages of an innovative class of Tanning Agents referred to as ACL from "active cross-linking" agents which have been demonstrated to be a viable alternative to chrome.

The great potential of these molecules is embedded in their multiple applications. These activators are able to link together different molecules with a mechanism "lock and key".

As for leather tanning their activity mimics the one of chrome salts since very strong bonds and cross-linking are formed implementing the stability of the collagen matrix, avoiding degradation in time.

The fundamental and unprecedented difference between all conventional tanning agents and ACL is that the latter act as "catalysts" or "enzymes", thus they are not retained in the leather after tanning. They stabilize the collagen structure, increase the Transglutaminases (Tg), and leave no trace giving tanned leather which is devoid chemicals and is thus non-toxic.

Hides to be treated with ACL protocol may be processed according to standard industrial protocols which is actually simplified since no pickling and basification is required with reduction in chemical, water and energy consumption. Tg > 80 have been achieved after only 1 – 2 h with 5 % in weight of ACL tanning agent. Moreover, ACL scraps can be processed devoid purification and ideally none of these wastes will be sent to landfill. All newly devised ACL tested give Tg > 80 – 85 °C, and maximum 5 % in weight of reagent is required.

### **Kontakt • Contact**

Dr. Valentina Beghetto  
Università Ca' Foscari  
Dorsoduro 3246  
30123 Venezia, Italy

Phone: +39 412348928  
Email: [beghetto@unive.it](mailto:beghetto@unive.it)  
Web: [www.unive.it](http://www.unive.it)

Christopher Henzel, Hanne Høst Pedersen

## **Nachhaltige Enzymtechnologie**

Seit 2012 entwickelt LANXESS Enzymprodukte für die Lederherstellung in Zusammenarbeit mit Novozymes A/S. Die Enzym gestützte Technologie wird überwiegend in der Wasserwerkstatt und der Gerbung eingesetzt. Die praktischen Erfahrungen zeigen, dass die Einsatzmenge der Chemikalien erheblich reduziert werden kann und dadurch auch die Abwasserbelastung. Das Hauptanwendungsgebiet der verschiedenen Enzyme sind die Prozesse Enthaaren, Beizen und Entfetten.

Die reduzierte Abwasserbelastung ist für den Anwender direkt mess- und kalkulierbar, aber der gesamte Nutzen für die Umwelt ist weitaus größer. Der Herstellungsprozess der Anwendungskemikalien und deren Nebenprodukte ist ebenfalls zu berücksichtigen.

Enzyme sind spezielle Proteine, die in einem mikrobiellen Fermentierungsprozess basierend auf natürlichen Ressourcen hergestellt werden. Die Mikroben erzeugen in der Fermentierungslösung Enzyme in hoher Konzentration. Am Ende des Fermentierungsprozesses werden die Enzyme durch Separierung geerntet und formuliert, sodass sie in der Lederherstellung eingesetzt werden können. Die separierten Mikroben sind inaktiviert und sterilisiert und werden als natürliche Dünger genutzt.

Novozymes A/S hat ein „Life Cycle Assessment“ erstellt, das auf dem Vergleich der X-Zyme- vs. Standard-Technologie basiert. Durch dieses LCA erhält man eine umfassende Bewertung der Umweltbelastung dieser beiden Systeme.

## Sustainable Enzyme Technologies

Since 2012 LANXESS has developed and introduced enzyme products for the leather production process in collaboration with Novozymes A/S in Denmark. The enzyme based technology is focused on the beamhouse and tanning processes. Practical experience shows that the amount of chemicals applied can be considerably reduced and pollution can be minimized. The main functions supported by enzymes are soaking, unhairing, bating and degreasing.

The reduction in pollution of the waste water is directly measurable by the user, but the wider environmental benefit is much greater. The actual production process of chemicals/products, which are applied in the leather making processes and the possible by-products have to be evaluated as well.

In contrast Enzymes, which are special types of proteins, are produced sustainable in a microbial fermentation process based on natural resources. The microbes produce enzymes in a high concentration in the fermentation liquid. The enzymes are harvested by separation at the end of the production process and formulated to the final enzyme products which are then applied in leather processing. The residual microbial material is deactivated and sanitized and used as natural fertilizer.

Based on the X-Zyme technology in comparison to a standard beamhouse process, Novozymes A/S has generated a "Life Cycle Assessment", which gives a more holistic picture of the enzyme application regarding the environmental impact of this technology.

### Kontakt • Contact

Christopher Henzel  
LANXESS Deutschland GmbH  
Business Unit Leather, BL-OLC  
Chempark-Building B 108, Room 068 East  
51369 Leverkusen, Germany

Phone: +49 221 8885 2521  
Email: christopher.henzel@lanxess.com  
Web: www.lanxess.leather.com

Hanne Høst Pedersen  
Novozymes A/S  
Krogshoejvej 36  
2880 Bagsvaerd, Denmark

Phone: +45 44463149  
Email: hqst@novozymes.com  
Web: www.novozymes.com

Eric Poles, Andrea Calleri, Paolo Saccagno

## **Gerbung mit einem gallisch-/ellagisch-dispergierten Tannin (GEDT) in Kombination mit einem kationischen Ester (CE) für die Herstellung von Hochleistungsledern**

Ein neues metallfreies Gerbungssystem wurde unter Verwendung eines modifizierten Hybrid-Extrakts aus Galläpfeln und Tara in Kombination mit einem kationischen Fettsäureester entwickelt.

Der erhaltene Hybrid-Extrakt hat selbstgerbende Eigenschaften mit einer Schrumpftemperatur von über 80 °C, eine sehr helle Farbe und eine starke Licht-/Hitzechtheit.

Die Gerbung selbst mit dem gallischem Gerbstoff ist sehr anionisch, aber durch die Einführung eines kationischen Esters während der Gerbung ist es möglich, die Reaktivität des Systems zu modifizieren und das endgültige Leder hat amphotherische Eigenschaften:

- hoher Grad der Auszehrung von Nachgerbstoffen, Farbstoffen und Fettungsmitteln
- eine niedrige CSB (chemischer Sauerstoffbedarf)
- eine hohe biologische Abbaubarkeit des endgültigen Abwassers.

Das System kann mit dem traditionellen Gerbvorgang verbunden sein, sodass das Recycling der Hauptgerbbrühe endlos erfolgen kann. Es wurde eine Massenbilanz des Gerbstoffs durchgeführt und das Tannin-zu-Tannin-Verhältniss nach mehreren Ladungen überwacht. Die Systeme erreichen das Gleichgewicht nach zwei Ladungen, welches eine gleichbleibende Qualität gewährleistet.

Durch Variation der Nachgerbung/Fettung können alle Arten von Leder erhalten werden. Die Systeme funktionieren sowohl bei Rinder- als auch bei kleinen Häuten.

Eine Studie über die Abwässer des Systems wurde durchgeführt und die biologische Abbaubarkeit in einer Pilotanlage für Gerbereiabwässer getestet.

## **Tannin with a Gallic/Ellagic Dispersed Tannin (GEDT) in combination with a Cationic Ester (CE) for the production of high performance leathers**

A new metal free tanning system was developed by using a modified hybrid extract from Gall nuts and Tara in combination with a cationic fatty ester.

The hybrid extract obtained has self tanning properties with a shrinkage temperature of over 80 °C ,a very light colour and strong light / heat fastness.

The tannage by itself with the gallic tanning agent is very anionic but by introducing a cationic ester during tannage is possible to modify the reactivity of the system and the final leather has amphoteric properties. The levels of exhaustion of retanning agents, dyes and fatliquors obtained are very high as well as low COD (chemical oxygen demand) and high biodegradability of the final effluent.

The system can be associated to traditional vegetable tanning systems so recycling of the main tanning liquor can be made endlessly . A mass balance of the tanning material was carried out and tannins to tannins ratio monitored after several batches. The systems reaches equilibrium after two batches which guarantees consistency of quality.

By varying the retanning/fatliquoring all types of leathers can be obtained. The systems works well both on bovine and small skins.

A study on the effluent of the system was carried out and the biodegradability tested in a pilot tannery effluent plant.

### **Kontakt • Contact**

Eric Poles  
Silvateam SpA leather division  
Via Torre 7  
12080 San Michele Mondovi (CN), Italy

Phone: +39-0174220283  
Email: [epoles@silvateam.com](mailto:epoles@silvateam.com)  
Web: [www.silvateam.com](http://www.silvateam.com)

## Download der Präsentationen | Download of Presentations

Die während der Tagung gezeigten Präsentationen können vom 26. Juni bis 24. Juli 2017 von der Website des FILK abgerufen werden.

| The presentations shown during the conference are available for download at FILK website from June 26 to July 24, 2017.

URL: [www.filkfreiberg.de/leatherdays2017/](http://www.filkfreiberg.de/leatherdays2017/)

oder über Einscannen des QR-Codes | or scanning the QR code:



Benutzername | User name: Leder

Passwort | Password: Oisterwijk17

Die Beiträge, die hier nicht gelistet werden, wurden durch den Autor nicht zur Veröffentlichung freigegeben.

| Presentations, which are not available, were not released for publication by the author.



**Notizen | Notes**

# Tagungsprogramm | Programme

**Mittwoch | Wednesday**

**21.06.2017**

9.00	Einlass, Registrierung und Begrüßungskaffee   Doors open, registration & welcome coffee
10.00	Eröffnung und Grußwort   Opening session & greetings Martin Heise, Vorstandsvorsitzender VGCT, Dr. Haiko Schulz, Geschäftsführer FILK gGmbH
10.10	Die KVL Lederfabrik   The KVL Leather Factory Kim Knijff, KVL Leerfabriek, Oisterwijk (NL)
10.25	Preisverleihung   Award ceremony
10.55	Nachhaltigkeit in der Lederherstellung – Globale Initiativen, Qualitätssiegel und Markenanforderungen   Sustainability in leather manufacture – Global initiatives, quality seals and brand requirements Dr. Martin Kleban, LANXESS Deutschland, GmbH (DE)
11.20	Probiotika für Leder   Probiotics for leather Juan-Carlos Castell, Stahl, Paret-del-Vallés (ES)
11.45	Bestimmung von Formaldehyd in Leder: Revision der analytischen Methode und der Einfluss von Farbstoffen   Determination of formaldehyde in leather: Revision of the analytical method and how dyes affect Dr. Sara Cuadros, CSIC, Barcelona (ES)
12.10	Verständnis der Gerbmechanismen: Echtzeit-SAXS-Untersuchungen der Kollagenstruktur während der Lederverarbeitung   Understanding tanning mechanisms: Real-time SAXS studies of collagen structure during leather processing Sujay Prabakar, New Zealand Leather Research Association, Palmerston North (NZ)
12.35	Mittagspause   Lunch break
13.30	Falzen und Entfleischen – Neueste Entwicklungen und Techniken   Shaving and fleshing – Latest developments and techniques Hanns-Peter Spaniol, Heusch GmbH & Co. KG, Aachen (DE)
13.55	Konditionieren von Leder nach der Vakuumtrocknung   Conditioning of leather after vacuum drying Marc Oomens, IM Innovating, Dongen (NL) & Dr. Beate Haaser, SÜDLEDER, Rehau (DE)
14.20	Laminieren von Leder mit vorstrukturierten Klebern   Leather lamination with pre-structured adhesives Ramon Weren, Protechnic, Cernay (FR)
anschl.	Mitgliederversammlung VGCT   Council Meeting VGCT

8.00	Einlass und Begrüßungskaffee   Doors open & welcome coffee
9.05	Verarbeitung von Leder mit stark eutektischen Lösemitteln   Processing of leather using deep eutectic solvents Omaymah Alaysuy, University of Leicester, Leicester (GB)
9.30	Einfluss der physikalisch-chemischen Eigenschaften verschiedener Fettungsmittel auf wet-white gegerbtem Leder   Influence of the physical-chemical properties of different fatliquoring products on wet-white tanned leather Olga Ballús, CROMOGENIA UNITS, S.A, Barcelona (ES)
9.55	Der Zusammenhang zwischen der Auszehrung beim Fetten und der Verschmutzungsbelastung der entladenen Flotten   The relation between fatliquor exhaustion and the pollution burden of the discharged floats Dirick von Behr, Smit & Zoon, Weesp (NL)
10.20	Chemischer Sauerstoffbedarf – Produkt-Auszehrung und die Suche nach einer Abwassererschmutzungs-Massenbilanz   Chemical oxygen demand – Product exhaustion and the quest for an effluent pollution mass balance Dr. Jeffry Guthrie-Strachan, TRUMPLER GmbH & Co. KG, Worms (DE)
10.45	Kaffeepause   Coffee break
11.15	Anforderungen an Rohware für die Lebensmittelindustrie   Requirements for raw materials for the food industry Dr. Helmut Gerlach, Naturin Viscofan GmbH, Weinheim (DE)
11.40	Die integrierte Kalbsleder-Werschöpfungskette in den Niederlanden   The Dutch integrated calf-leather chain Twan de Bie, PALI Group, s `Hertogenbosch (NL)
12.05	Ringversuche an heterogenen Materialien   Interlaboratory tests on heterogeneous materials Dr. Sascha Dietrich, FILK gGmbH, Freiberg (DE)
12.30	Leitfähiges Leder für eine intelligente Produktanwendung   Conductive leather for smart product application Wegene Demisie Jima, Leather Industry Development Institute, Addis Ababa (ET)
12.55	Mittagspause   Coffee break
13.55	Anwendung von Thiol-Aminosäuren im reduktiven Äscherprozess   Application of thiol-amino acids in the reductive liming process Dr. Enno Klüver, FILK gGmbH, Freiberg (DE)
14.20	Innovative aktive Vernetzungsagenzien für eine nachhaltige Lederherstellung   Innovative active cross-linking agents for sustainable leather manufacturing Dr. Valentina Beghetto, Università Ca' Foscari, Venezia (IT)
14.45	Nachhaltige Enzymtechnologien   Sustainable enzyme technologies Christopher Henzel, LANXESS Deutschland GmbH, Leverkusen (DE) & Hanne Høst Pedersen, Novozymes A/S, Bagsvard (DK)
15.10	Gerbung mit einem gallisch-/ellagisch-dispergierten Tannin (GEDT) in Kombination mit einem kationischen Ester (CE) für die Herstellung von Hochleistungsledern   Tanning with a gallic/ellagic dispersed tannin (GEDT) in combination with a cationic ester (CE) for the production of high performance leathers Eric Poles, Silvachimica S.r.l., San Michele Mondovì (IT)

## **Impressum ▪ Masthead**

### **Herausgeber ▪ Publisher**

Verein für Gerberei-Chemie  
und -Technik e.V.  
Meißner Ring 1-5  
D-09599 Freiberg

### **Redaktion und Layout ▪ Editor and designer**

Forschungsinstitut für Leder und  
Kunststoffbahnen (FILK) gGmbH  
Christin Zingelmann  
Meißner Ring 1-5  
D-09599 Freiberg

Für den Inhalt der Beiträge sind die genannten Autoren verantwortlich. Der Herausgeber übernimmt keine Gewähr für die Richtigkeit der Abstracts sowie der Beachtung rechtlicher Ansprüche Dritter. ▪ The authors acknowledged are responsible for the content of the contributions. The publisher does not take any responsibility for the correctness of the abstracts or for respecting the rights of third parties.

Der Nachdruck und die Verwendung dieses Abstractbandes, auch auszugsweise und unabhängig davon in welcher Form oder mit welchen Mitteln, ist nur mit vorheriger schriftlicher Genehmigung des Herausgebers gestattet. ▪ No part of this publication may be reproduced or utilized in any form or by any means without the prior written consent of the publisher.

©2017 VGCT