



FILK

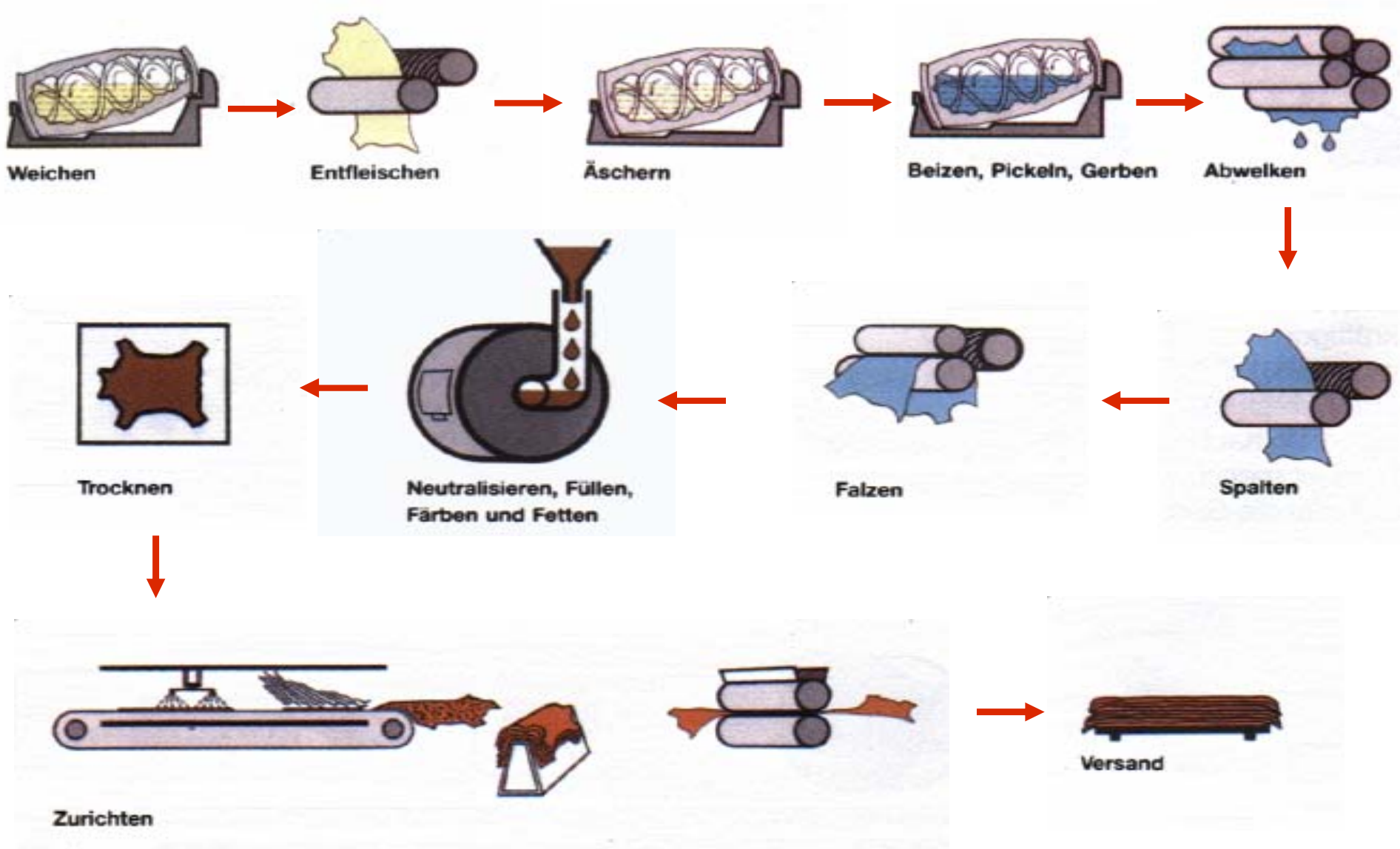
Flüchtige Substanzen aus Leder

Haiko Schulz

FILK - Forschungsinstitut für Leder- und Kunststoffbahnen

Fachbereich Materialcharakterisierung

Lederherstellung

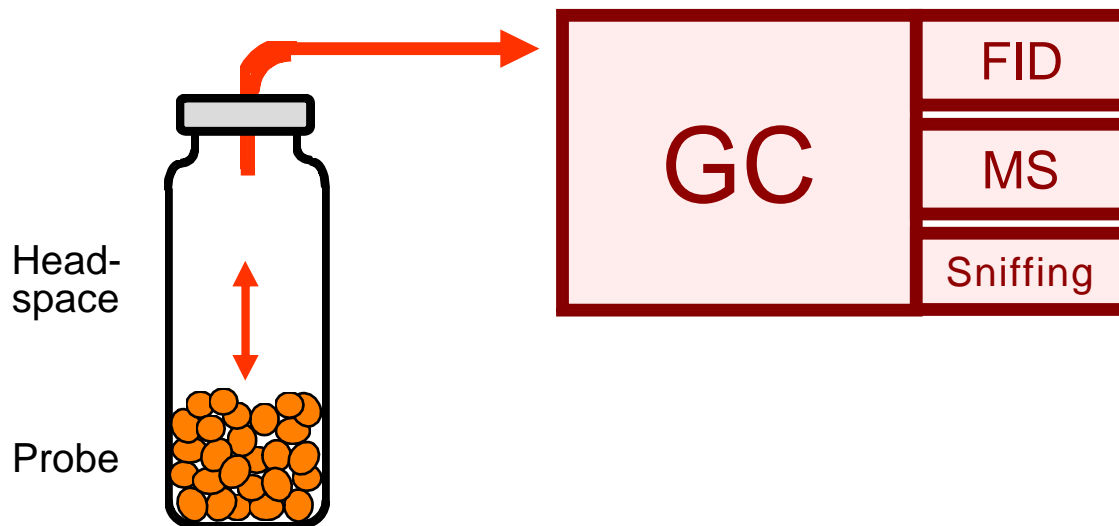


Quellen von Emissionen aus Leder



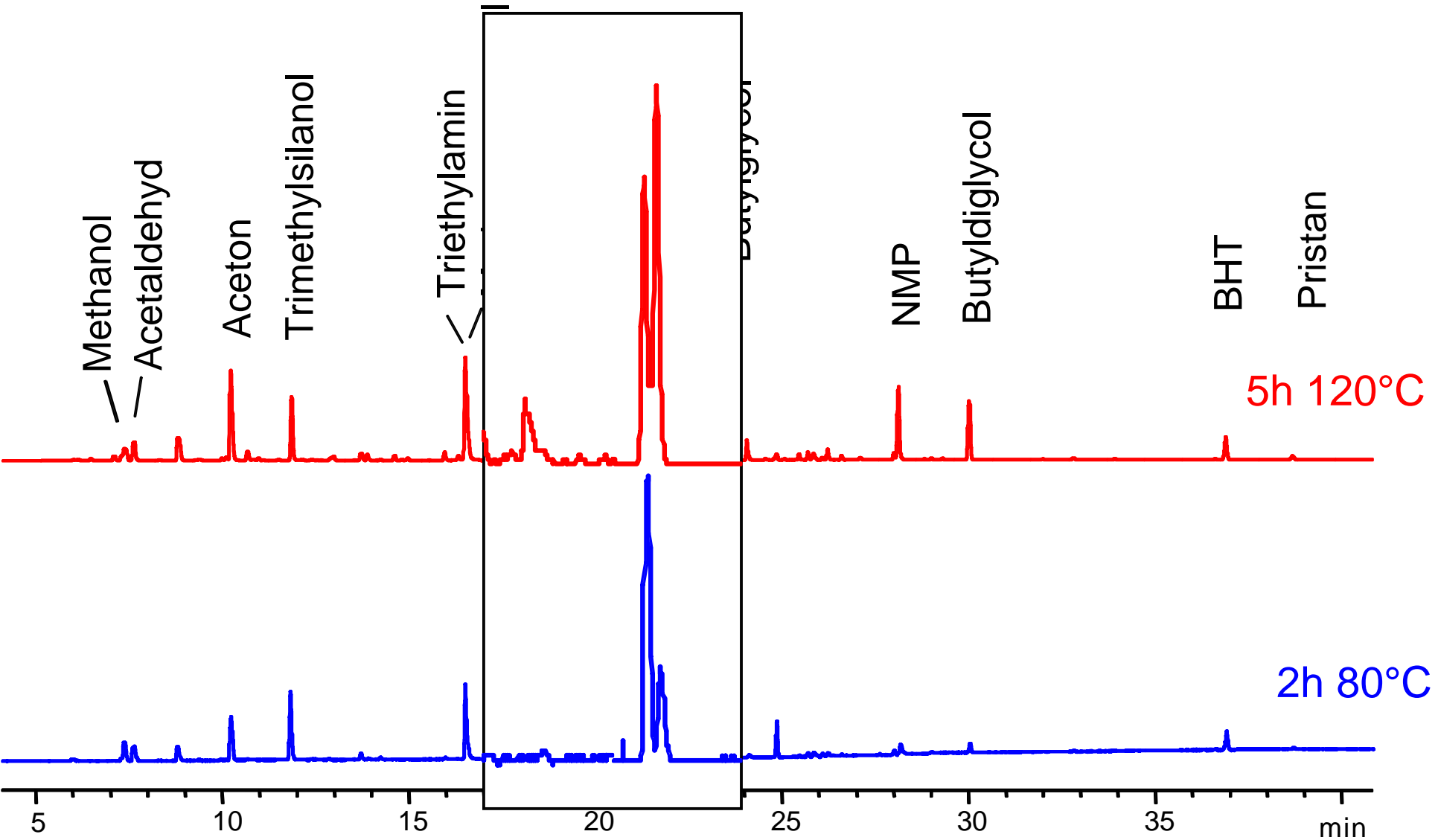
	VOC VDA 277	VOC VDA 278	Form- aldehyd	Fogging	Geruch
Kollagen	-	-	-	-	-
Gerbstoffe	-	-	(+)	-	-
Fettungsmittel	++	++++	-	++++	+++
Nachgerbstoffe	+	+	+++	+	+++
Farbstoffe	-	-	-	-	-
Zurichtung	++++	++	+	++	(+)

Statische Headspace-GC



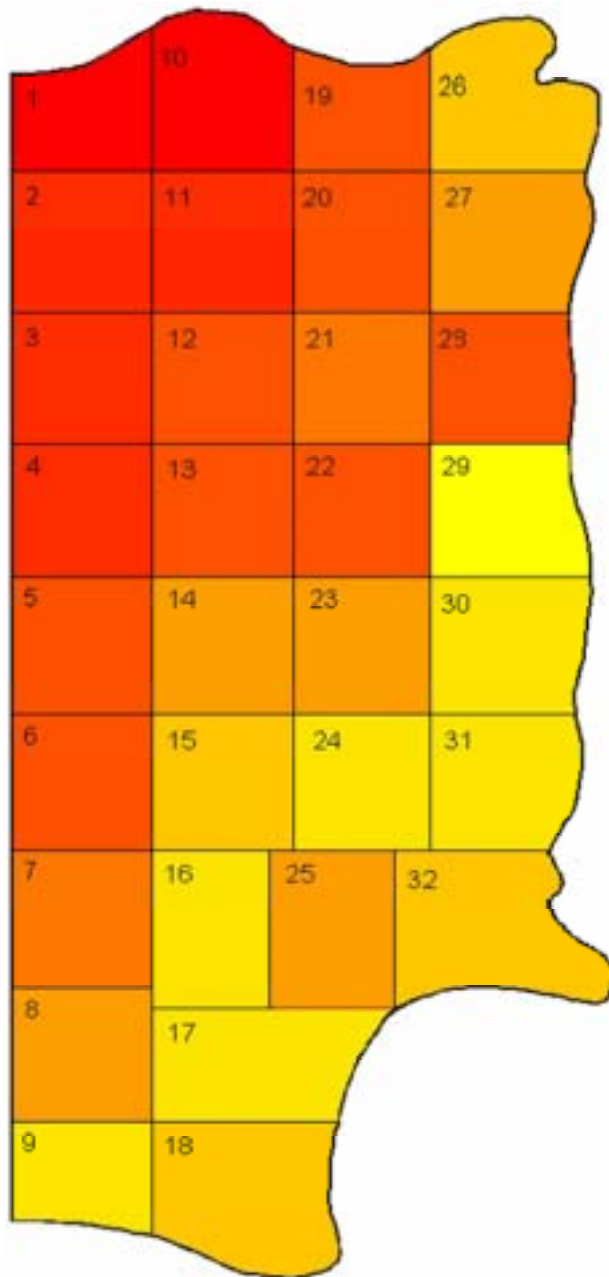
- bei hohen Temperaturen (120 °C) vorher Trocknung
- hohe Temperaturen führen zur teilweisen Materialzerstörung
- Situation bei modernen Autoledern:
ca. 50 % aus Ledermatrix und 50 % aus Zurichtung

Statische Headspace-GC-FID eines Autoleders

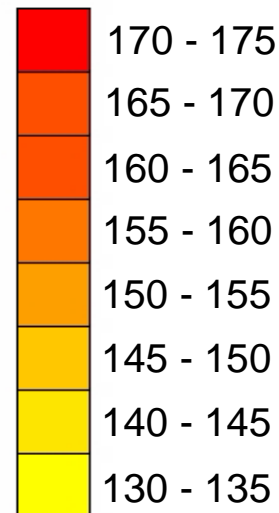


LEDER

eine inhomogene Matrix



Gesamt-Integral



Statische Headspace - GC

Headspace: 2 h bei 80 °C

GC

Detektor: FID

Trägergas : Stickstoff

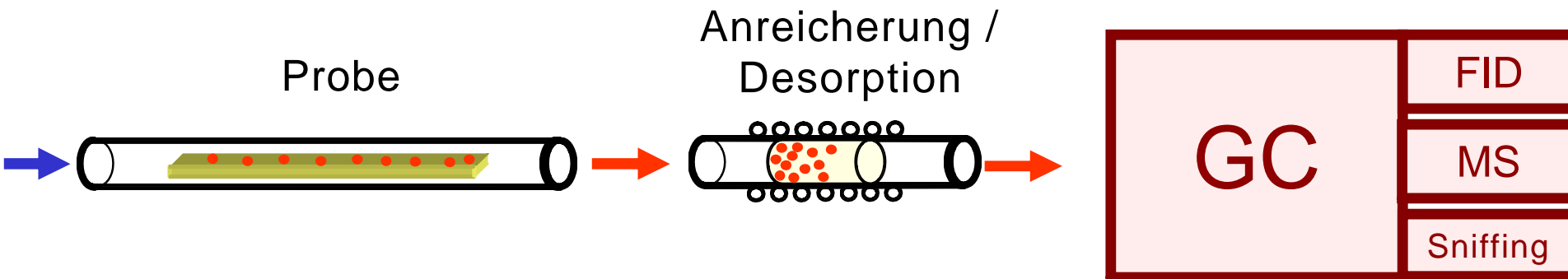
Temp-progr.: 40 - 275 °C

Proben: halbe Rindshaut

32 Segmente

je 4 Proben

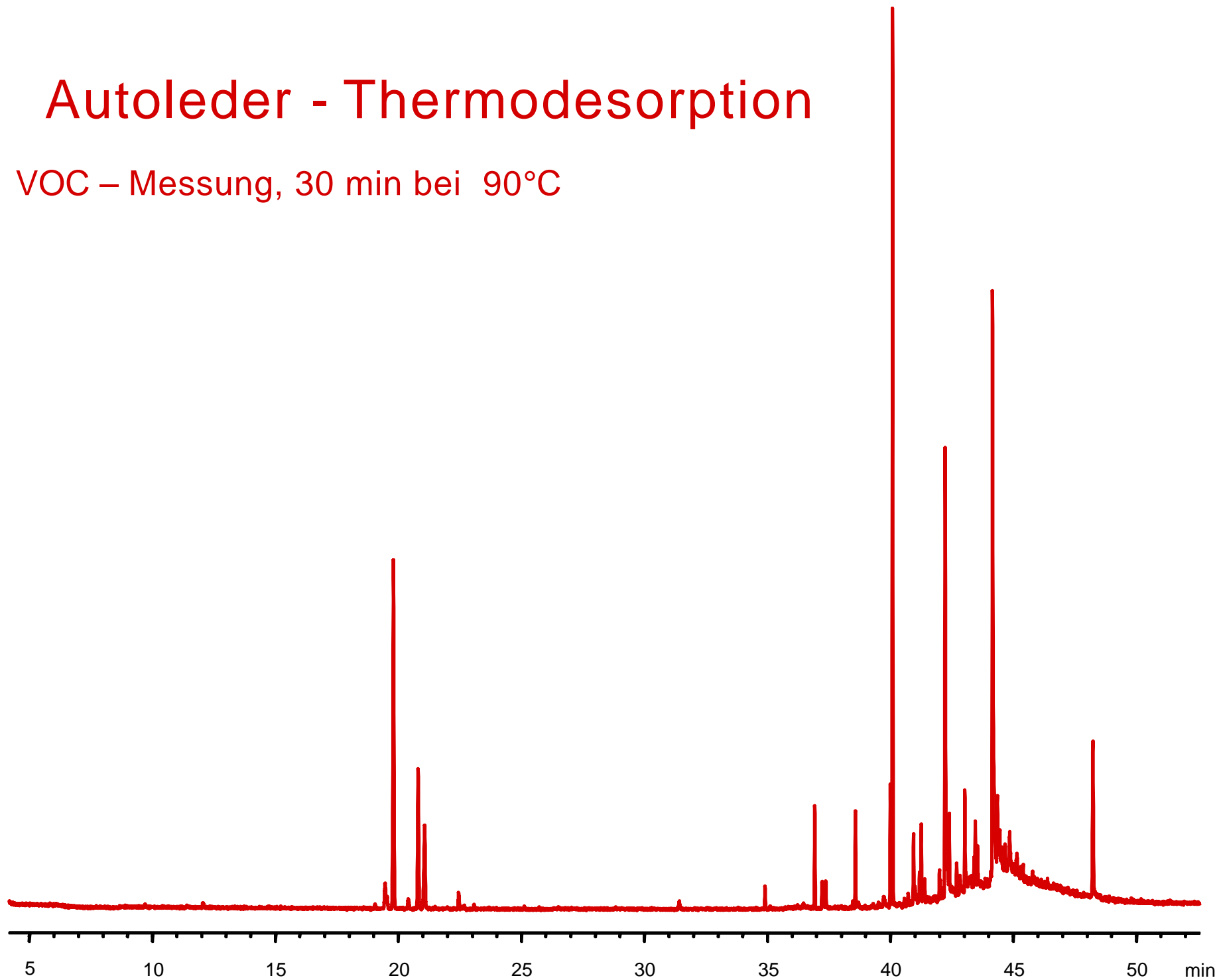
Dynamische Headspace-GC / Thermodesorption



- Feuchtigkeit stört Anreicherung, deshalb Reduzierung der Einwage auf 10 mg
- sehr leichtflüchtige Substanzen werden diskriminiert
- größere Schwankungen bei Mehrfachmessung
- Inhomogenitäten innerhalb der Haut und im Querschnitt können sich bemerkbar machen.
- Summenwerte werden hauptsächlich durch Fettungsmittel bestimmt

Autoleder - Thermodesorption

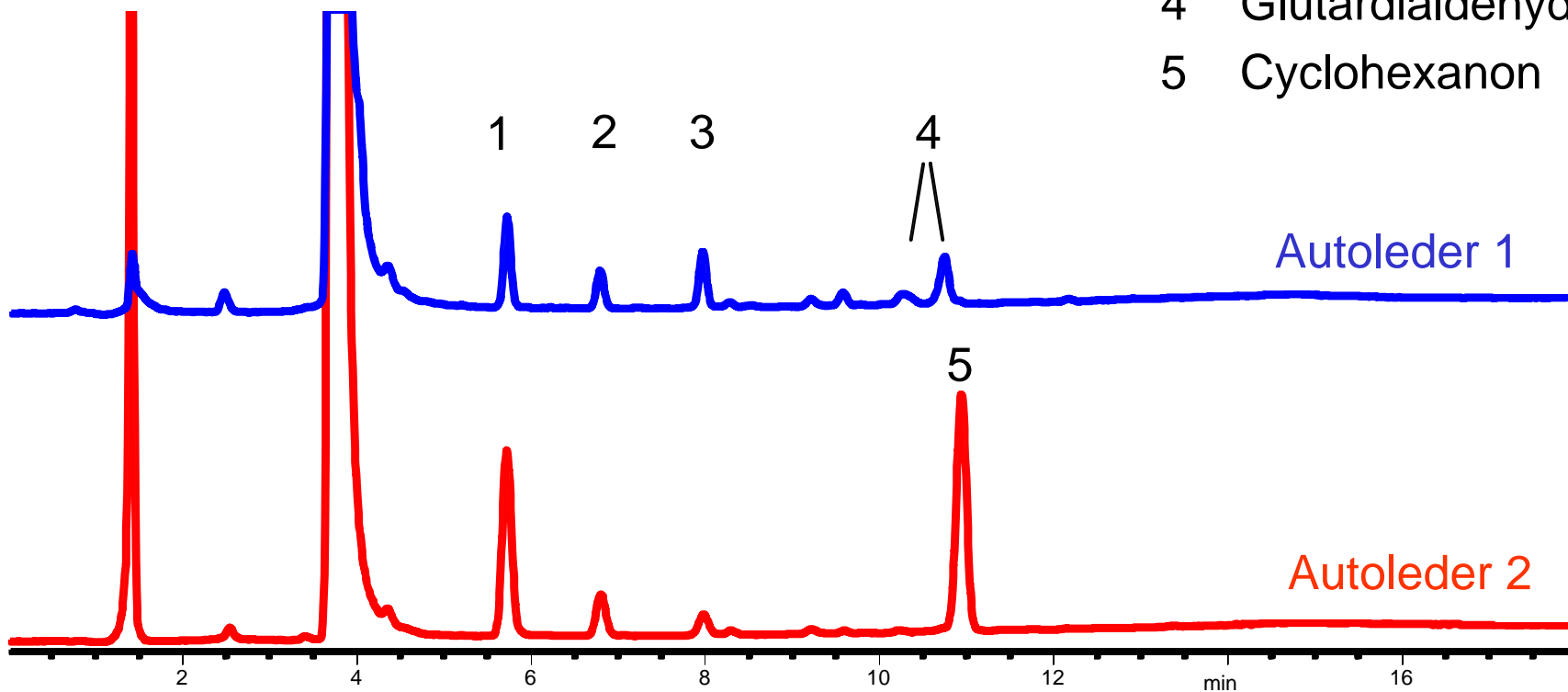
VOC – Messung, 30 min bei 90°C



Flaschenmethode - VDA 275

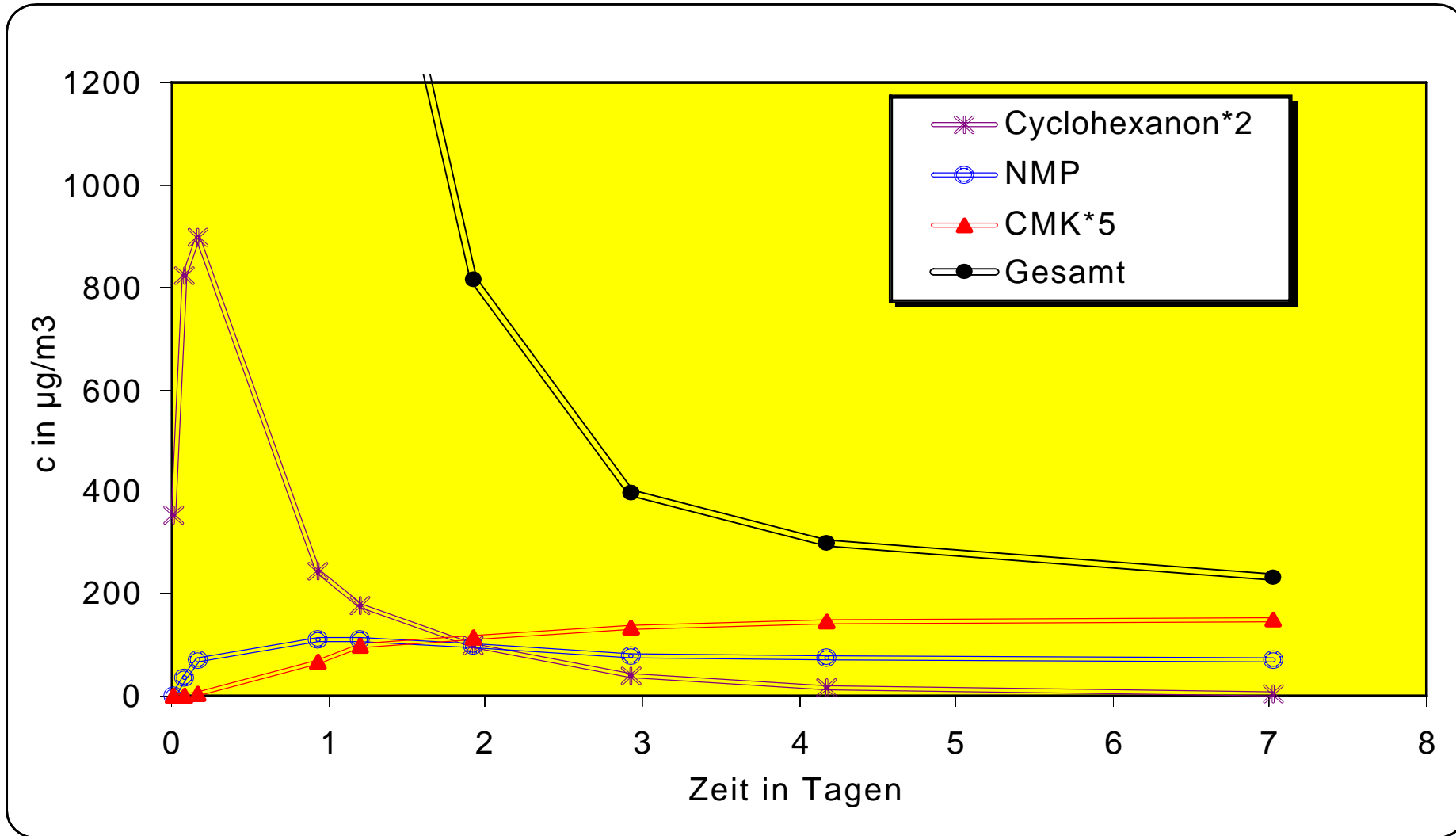
statt Photometrie - Derivatisierung mit DNPH, HPLC

- 1 Formaldehyd
- 2 Acetaldehyd
- 3 Aceton
- 4 Glutardialdehyd
- 5 Cyclohexanon



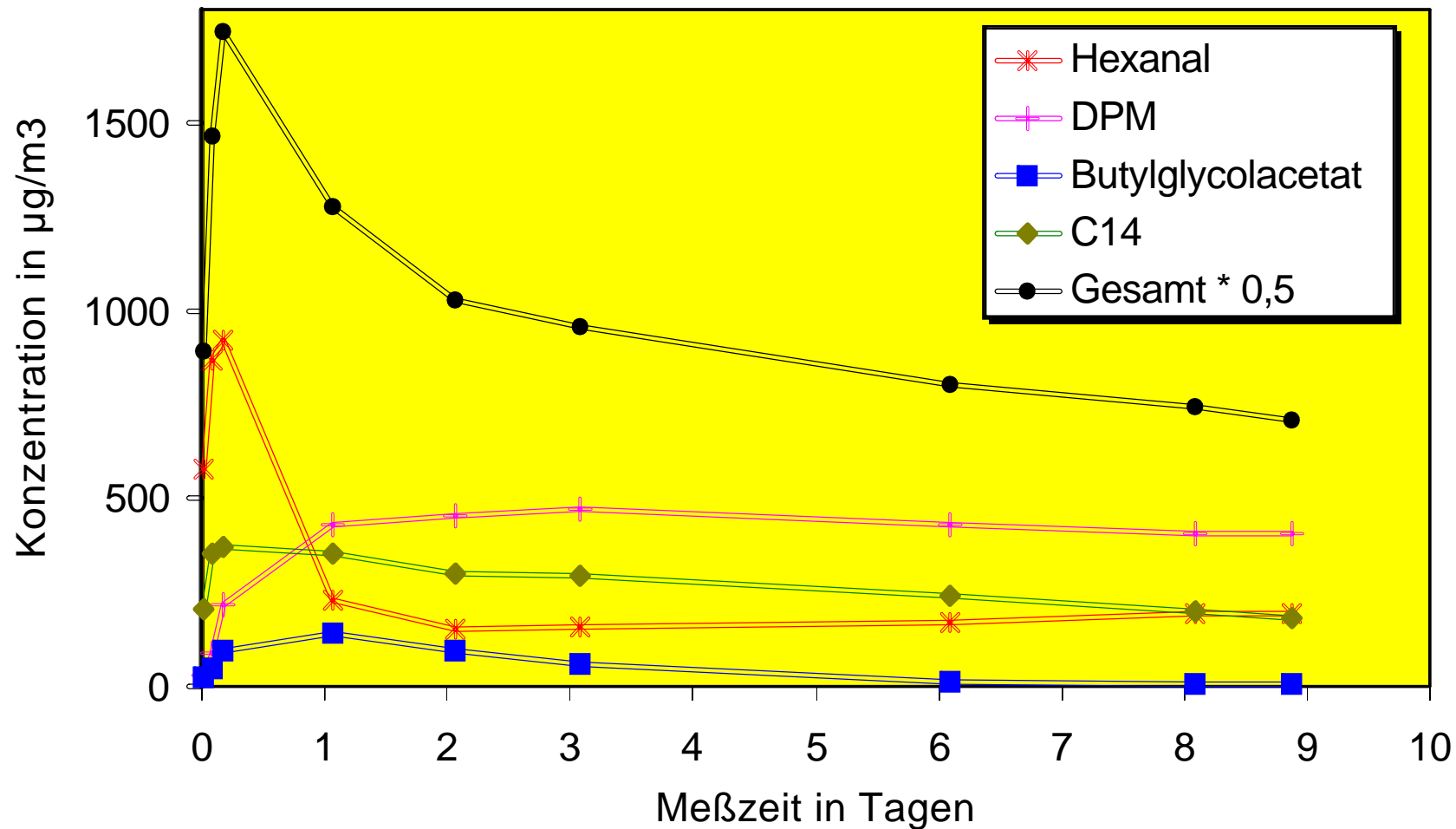
Polsterleder mit strahlenhärtender Zurichtung

(Emissionskammer bei 23 °C, 45 %RH, LW 1 h⁻¹)



Auto-Polsterleder

(Emissionskammer bei 23 °C, 45 % RH, LW 1 h⁻¹)



Flüchtige Substanzen aus Leder

Auswahl wichtiger Verbindungen



Alkane	C4 - C20 unverzweigt, verzweigt, Pristan
Aromaten	Toluol, Ethylbenzol/Xylol, Alkylbenzole C3 - C16
Aldehyde	C1-C12 gesättigt, ungesättigt, mehrfach ungesättigt, Alkyfurane
Ketone	Aceton, MEK, Cyclohexanon, C4 - C10
Lösemittel	NMP, PDA, Butylacetat, Ethylglycolacetat, MPA
Alkohole	Methanol, Ethanol, iso-Propanol, n-Butanol, langkettige und verzweigte Alkohole
Glykole, -ether	Methoxypropanol, Butylglycol, Propylenglycol, DPM, Butyldiglycol, Diethylenglycolmonobutylether
Stabilisatoren	CMK (andere Chlorphenole), OPP, TCMTB, BHT
andere Verb.	SO ₂ , H ₂ S, Weichmacher, Trimethylsilanol, Siloxane, Phenol, Fettsäuren, Fettsäureester, Kampfer, Naphthalin, Triethylamin u. a. Amine

Autoleder – typische Emissionswerte



VDA 277	60 – 120 µg C/g
VDA 278 – VOC	300 – 800 µg/g
VDA 278 – Fog	400 - > 1000 µg/g
Formaldehyd-Emission	n. n. – 20 mg/kg
Fogging – gravimetrisch	3 – 5 mg
Geruch (VDA 270 – C3)	3-4 bis 4-5

Ledergeruch

Leder darf riechen !

Leder soll riechen !

Aber bitte gut !



Ledergeruch - Anforderungen

Ä **allgemeine Formulierungen (Öko-Label, TL´s)**

produkttypischer Geruch

Ä **DGM - Deutsche Gütegemeinschaft Möbel**

Kammerprüfung: Bewertungsskala - Note Ω 3

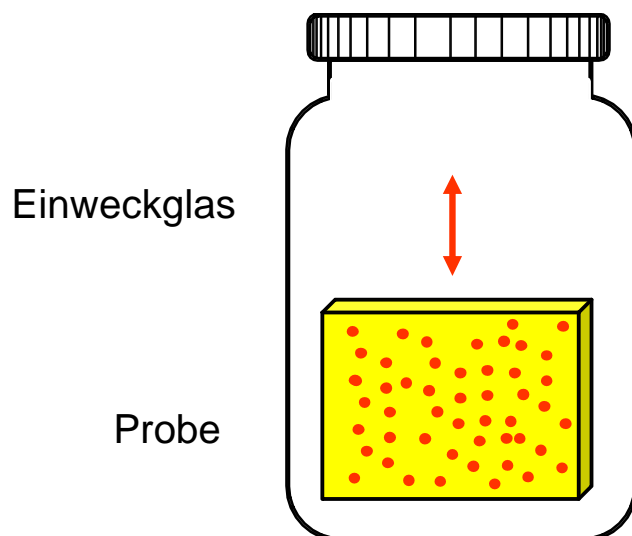
Ä **Automobilindustrie**

VDA 270 + ähnliche Verfahren, verschiedene Bewertungen

Ledergeruch

Besonderheiten der subjektiven Bewertung

- Ä **VDA 270 - Beurteilung ist ein Mix der Beschreibung von Intensität und hedonischer Wirkung**
- Ä **Wunschnote für Leder = Note 3 (aber Formulierung zu unscharf)**
- Ä **hoher Wassergehalt - Probleme bei 80 °C**
- Ä **Lederfachleute vergeben oft zu guten Noten**



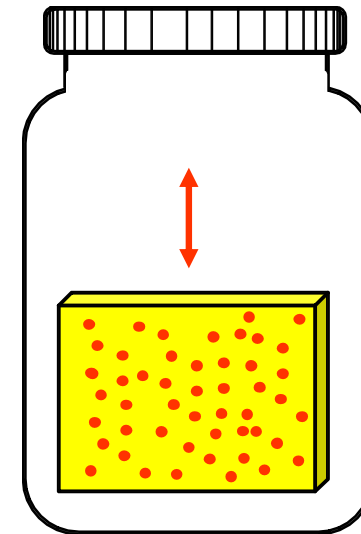
- Note 1 nicht wahrnehmbar
- Note 2 wahrnehmbar, nicht störend
- Note 3 deutlich wahrnehmbar, aber noch nicht störend
- Note 4 störend
- Note 5 stark störend
- Note 6 unerträglich

Ledergeruch

Vorgehen nach Vorgaben von AUDI (Anwendungsrichtlinie 3211)

Durchführung: VDA 270
aber 2 Stunden bei 50 °C
50 cm³ Leder / 1 l Gefäßvolumen

Bewertung: ledertypisch
↕
nicht ledertypisch



Ledergeruch

Vorgehen nach Vorgaben von Opel (GME 60279)

Durchführung: A - 24 h bei 40 °C und hoher Feuchte

B - 24 h bei 70 °C

10 cm³ Leder / 1 l Gefäßvolumen

Bewertung:

Note 10 geruchlos

⋮

Note 7 deutlich wahrnehmbar, angenehmer Ledergeruch

Note 6 typischer Ledergeruch

Note 5 Ledergeruch

Note 4 starker Ledergeruch

⋮

Note 2 stark belästigender Ledergeruch

Gibt es einen typischen Ledergeruch?

Ja! Aber es gibt mehrere!

- è **Polsterleder, Schuhoberleder sowie Sohlen- bzw. Bodenleder z. B. haben herstellungsbedingt einen anderen Geruch.**
- è **Ledergeruch wird individuell unterschiedlich wahrgenommen.**

Ledergeruch - was ist bekannt ?

- è Ledergeruch läßt sich durch die Wahl der Hilfsmittel bei der Lederherstellung steuern (Fettungsmittel, Nachgerbstoffe)



Lederherstellung - Einfluß der Hilfsmittel

- ∅ **Typischer Ledergeruch läßt sich einstellen durch:**
Kombination geeigneter Fettungsmitteln mit vegetabiler Nachgerbung.

- ∅ **Fettungsmittel: Fischölsulfite**

- ∅ **Nachgerbstoffe: Mimosa, Quebracho, Kastanie, Gambir, Rhabarber**

Ledergeruch - was ist bekannt ?

- è Ledergeruch läßt sich durch die Wahl der Hilfsmittel bei der Lederherstellung steuern (Fettungsmittel, Nachgerbstoffe)
- è Fehlgерüche können verschiedenste Ursachen haben (z. B. mangelnde Konservierung, zu kurze Flotten, unzureichendes Spülen, schlechte Hilfsmittel, falsche Dosierung)
- è einzelne Substanzen sind als Ursache von Fehlgерüchen bekannt

Ursachen von Fehlgerüchen bei Leder

- Ø **Aldehyde, Ketone (gesättigt, ungesättigt)**
- Ø **Chlorphenole, Chlorkresole**
- Ø **Amine**
- Ø **Phenol, Kampfer, Naphthalin, Lösemittel**
- Ø **Fettsäure, Fettalkohole**
- Ø **Mercaptane und andere Schwefelverbindungen**
- Ø **Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxid**

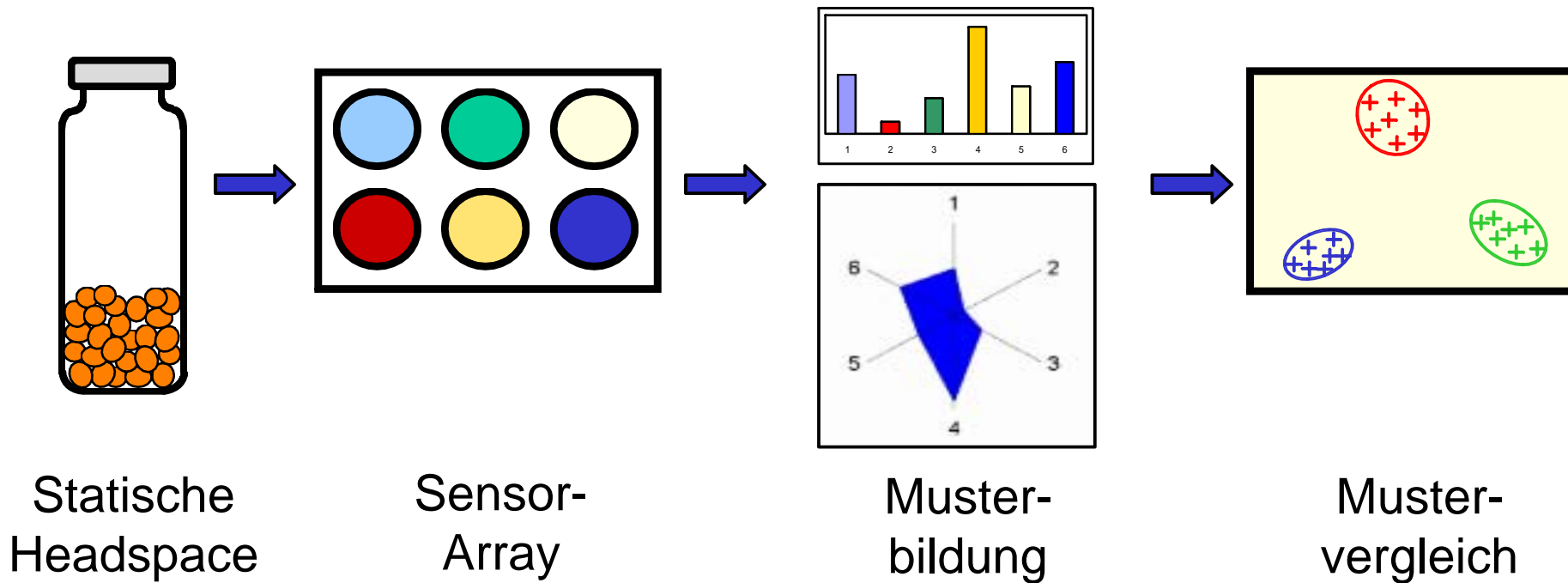
Ledergeruch - was ist bekannt ?

- è Ledergeruch läßt sich durch die Wahl der Hilfsmittel bei der Lederherstellung steuern (Fettungsmittel, Nachgerbstoffe)
- è Fehlgerüche können verschiedenste Ursachen haben (z. B. mangelnde Konservierung, zu kurze Flotten, unzureichendes Spülen, schlechte Hilfsmittel, falsche Dosierung)
- è einzelne Substanzen sind als Ursache von Fehlgerüchen bekannt
- è **Ledergeruch wird nicht von einer Einzelsubstanz hervorgerufen, sondern von einem Substanzgemisch**
- è **aus diesem Substanzgemisch sind nur einige Substanzen bekannt (z. B. Aldehyde aus den Fettungsmitteln)**

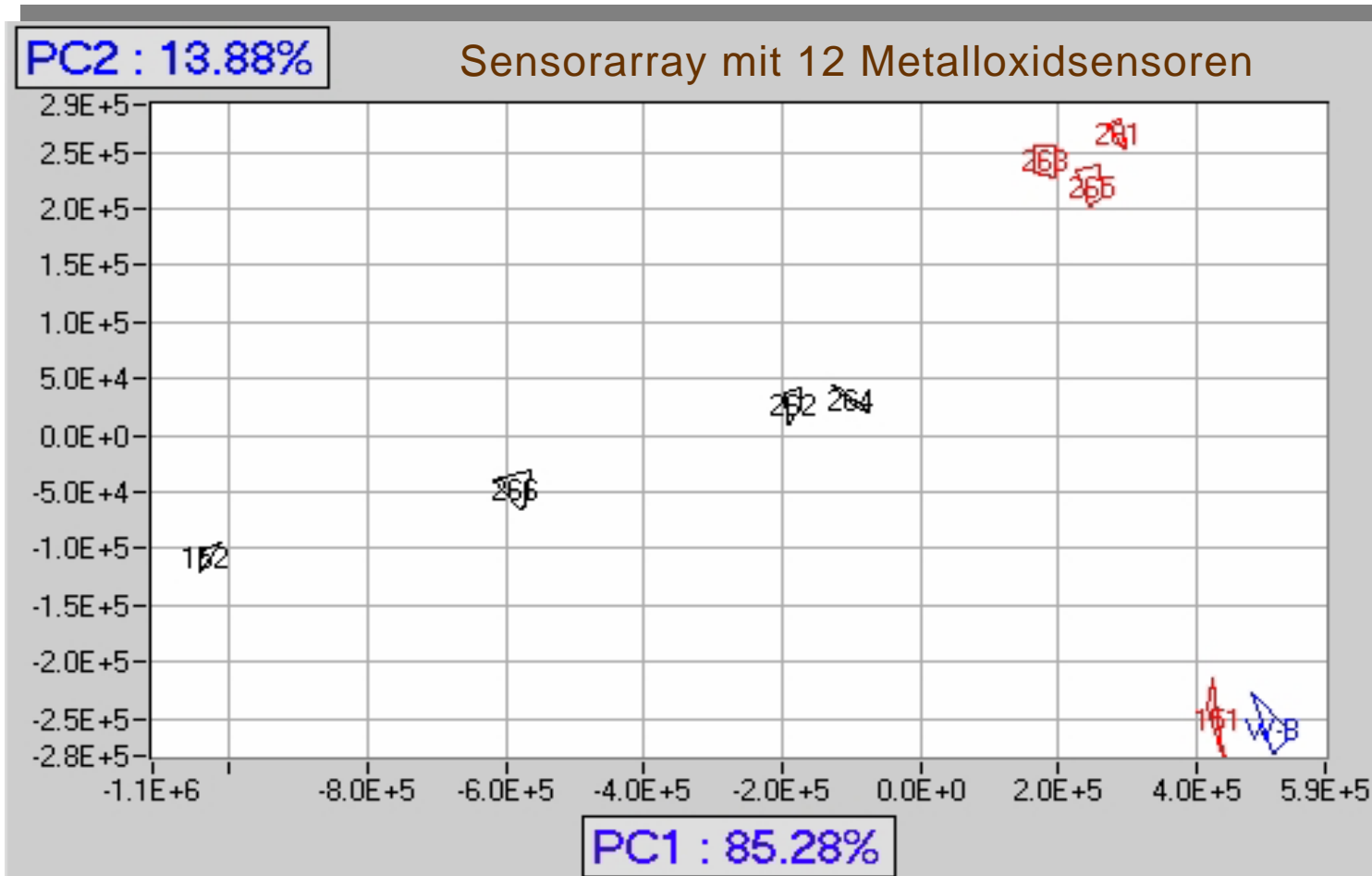
Ledergeruch - was ist bekannt ?

- è Ledergeruch läßt sich durch die Wahl der Hilfsmittel bei der Lederherstellung steuern (Fettungsmittel, Nachgerbstoffe)
- è Fehlgerüche können verschiedenste Ursachen haben (z. B. mangelnde Konservierung, zu kurze Flotten, unzureichendes Spülen, schlechte Hilfsmittel, falsche Dosierung)
- è einzelne Substanzen sind als Ursache von Fehlgerüchen bekannt
- è Ledergeruch wird nicht von einer Einzelsubstanz hervorgerufen, sondern von einem Substanzgemisch
- è aus diesem Substanzgemisch sind nur einige Substanzen bekannt (z. B. Aldehyde aus den Fettungsmitteln)
- è **Ledergeruch bildet sich erst allmählich aus**
- è **echter Ledergeruch hält lange an**

Prinzip von Sensorsystemen



8 Leder und ein Wet-Blue Einfluß von Fettung und Nachgerbung

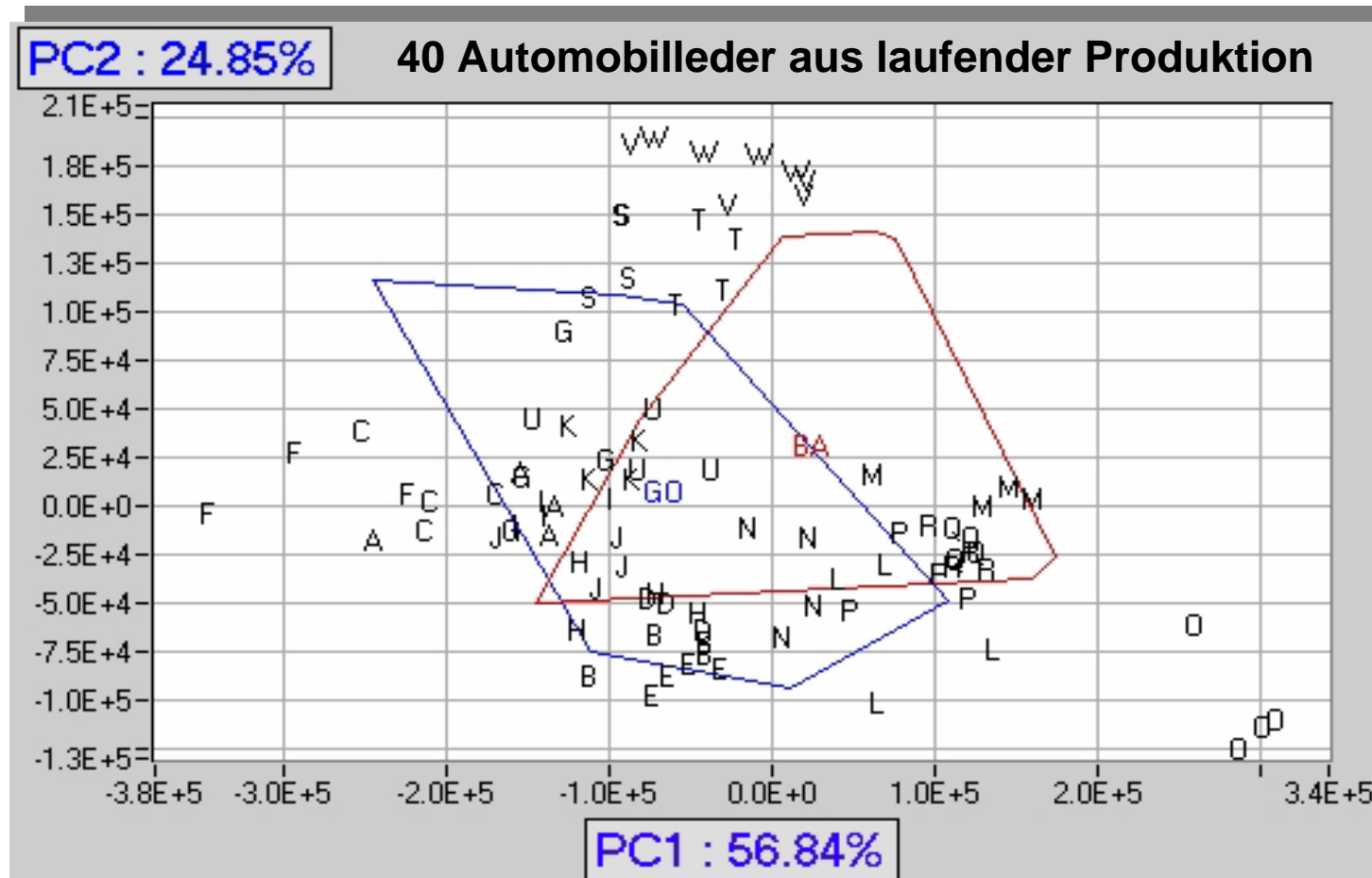


W-B Wet-blue	151 ---- / 2M	152 FM / 2M
261 ---- / 2M+6S	263 ---- / 8S	265 ---- / 3M+3S
262 FM / 2M+6S	264 FM / 8S	266 FM / 3M+3S

Sensor-Array \Leftarrow subjektive Geruchsbewertung



Proben mit **guter**, mittlerer und **schlechter** Geruchsbewertung



Gezielte Odorierung

è direkte Applikation von Duftstoffen

nicht erfolgreich, da zu schnelle Abnahme,
zu hohe Emissionswerte
und zu hohe Foggingwerte

è Einsatz mikroverkapselter Duftstoffe

Entwicklung abwarten

Emissionsmessungen bei hohen Temperaturen können ggf. zu stark überhöhten Werten führen

Wunsch

- è angenehm riechendes Leder
- è Geruch gezielt für die verschiedensten Zwecke einstellbar

Wirklichkeit

- è Ledergeruch findet in der täglichen Herstellungspraxis kaum Beachtung.
- è Foggingarme Fettungsmittel haben zu einer Veränderung des Geruchs von Automobilleder geführt.
- è Es ist noch viel zu wenig bekannt, um den Geruch gezielt beeinflussen zu können, ohne daß andere Eigenschaften negativ beeinflußt werden.

Ledergeruch - Ausblick

- è **Gezielte systematische Untersuchung der Quellen und Substanzen notwendig.**
- è **Erst dann ist eine echte Einflußnahme möglich.**
- è **Einsatz natürlicher Rohstoffe unterschiedlicher Qualität erschwert die Einhaltung der Produktkonstanz.**
- è **Kostendruck belastet Entwicklungen auf dem Gebiet.**
- è **Neben der subjektiven Geruchsbewertung werden Meßmethoden zu objektiven Messung benötigt.**

Kontakt



Forschungsinstitut für Leder und Kunststoffbahnen gGmbH
Meißner Ring 1 - 5
D - 09599 Freiberg

Telefax ++49 (0)3731 366 130
Internet www.filkfreiberg.de

Dr. Haiko Schulz ++49 (0)3731 366 134
 haiko.schulz@filkfreiberg.de

Dr. Bernd Matthes ++49 (0)3731 366 158
 bernd.matthes@filkfreiberg.de