(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 265 657**
B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **17.10.90**

(51) Int. Cl.[5]: **C14C 3/18**, C14C 3/20

(21) Anmeldenummer: **87113669.3**

(22) Anmeldetag: **18.09.87**

(54) **Verfahren zur Gerbung von Leder.**

(30) Priorität: **25.09.86 DE 3632638**
04.04.87 DE 3711458

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.05.88 Patentblatt 88/18

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
17.10.90 Patentblatt 90/42

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 063 319
FR-A- 974 657
US-A- 3 063 781

(73) Patentinhaber: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)**

(72) Erfinder: **Becker, Hermann, Mühlstrasse 9, D-6054 Rodgau(DE)**
Erfinder: **Lotz, Werner, Dr., Rossertblick 16, D-6272 Niedernhausen(DE)**
Erfinder: **Keller, Karlfried, Dr., Marktstrasse 127, D-6000 Frankfurt am Main(DE)**

EP 0 265 657 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Chromgerbung, die im Verlaufe der vergangenen 60 bis 80 Jahre eine beherrschende Position in der Lederherstellung erreicht hat, ist im letzten Jahrzehnt aufgrund der hohen Abwasserbelastung mit Chrom (III)-Salzen zunehmend unter ökologischen Druck geraten.
Da eine Rückkehr zu den vor der Chromgerbung über Jahrtausende betriebenen Gerbmethoden mit vegetabilen oder tierischen Gerbstoffen mit einschneidenden Eigenschaftsverlusten, z.B. bei der Lichtechtheit oder der Temperaturbeständigkeit der Leder bezahlt werden müßte, hat es nicht an Versuchen gefehlt, Chrom (III)-Salze in der Gerbung durch andere rein mineralische Gerbstoffe wie Titan-, Zirkonium- oder Aluminiumsalze oder durch Kombination derselben mit vegetabilen Gerbstoffen zu ersetzen.
Allen diesen Verfahren ist jedoch gemeinsam, daß sie lediglich das Chrom durch ein anderes Mineralsalz im Abwasser ersetzen und zusätzlich in einigen Fällen noch zu einer verstärkten Belastung des Abwassers mit Alkalisalzen führen.
Des weiteren hat es in der Vergangenheit nicht an Versuchen gefehlt, die Mineralgerbungen durch Melamin-Formaldehyd-Harzgerbungen zu ersetzen. Hierbei wurden die in Wasser gelösten, methylolgruppenhaltigen Harze in möglichst kurzer Flotte in die gebeizte oder auch schwach gepickelte Blöße eingewalkt und anschließend die Kondensation der Harze durch Zusatz von Säuren, vorzugsweise Ameisensäure ausgelöst.
Aus der Literatur (Miekeley "Das Leder" 4 (1953), S. 298 ff.; Kutsidi, Strakhov, Kozh. Obuvn. Prom 5, 16 (1963); CA 60, 10940f (1964)) ist bekannt, daß unveretherte Melamin- Formaldehyd-Harze zwar auf gepickelten Häuten ohne Chromzusatz ausreichende Gerbeffekte bewirken können, daß die so gegerbten Leder aber sehr wasserzügig sind und vor allem beim Lagern stark verspröden.
Auch methyl- bzw. butylveretherte Melamin-Formaldehyd-Harze werden als Gerbstoffe vorgeschlagen (Miekeley (s.o.); Hachihama, Kyogoku, Technol.-Repts. Osaka Univ. 6, 397 (1956); CA 52, 10622a (1958)). Die mit butylveretherten Melamin-Formaldehyd-Harzen gegerbten Leder waren jedoch zu dünn, die mit methylveretherten Melamin-Formaldehyd-Harzen gegerbten Leder waren rein weiß, besaßen eine hervorragende Lichtechtheit und Fülle sowie hohe Alkalibeständigkeit und zeigten aufgrund ihres kationischen Charakters ein gutes Aufnahmevermögen für Säure und substantive Farbstoffe. Neben diesen positiven Eigenschaften wiesen diese Leder jedoch einen sehr schwerwiegenden Mangel hinsichtlich ihres Reißfestigkeitsverhaltens in Abhängigkeit von der Zeit auf. Unmittelbar nach der Gerbung besaßen diese mit Melamin-Formaldehyd-Harzen gegerbten Leder eine sehr gute Reißfestigkeit. Schon nach kurzer Lagerung nahm die Reißfestigkeit jedoch stark ab und fiel innerhalb von etwa vier Wochen auf 50 % oder weniger des ursprünglichen Wertes ab.
Eine Alleingerbung der Haut mit Melamin-Formaldehydharzen war daher trotz der erzielten hervorragenden sonstigen Ledereigenschaften nicht möglich, und die Anwendbarkeit dieser Harzklasse auf die Nachgerbung von Chromleder beschränkt.
Bekannt ist auch die Verwendung von Harzen aus Melamin, Harnstoff und Formaldehyd, die mit Sulfit modifiziert sind, als Gerbstoffe (EP-A 0 063 319). Auch für die Nachbehandlung von bereits gegerbtem Leder werden mit Sulfit modifizierte Melamin-Formaldehyd-Harze eingesetzt (FR-A 974 657). Ebenso wird in US-A 3 063 781 die Nachbehandlung von Leder mit Aminoplast-Harzen beschrieben, die in einem zweistufigen Herstellverfahren gewonnen werden.
Es wurde nun überraschend gefunden, daß man hochwertige Leder ohne die zeitabhängige Verschlechterung der Reißfestigkeit herstellen kann, wenn man als Gerbmittel Harzmischungen oder Mischharze aus einem üblichen Melamin-Formaldehydharz und einem anionisch modifizierten Melamin-Formaldehydharz verwendet.
Bevorzugt ist hierbei jedoch die Verwendung einer Harzmischung, die aus 20 bis 80 % eines Melamin-Formaldehydharzes und 80 bis 20 Gew.-% eines anionisch modifizierten Melamin-Formaldehydharzes besteht.
Die von anionischen Gruppen freien Melaminharze werden in bekannter Weise durch alkalische Kondensation von Melamin mit 1,5-6 Mol Formaldehyd hergestellt. Die Kondensation kann auch in Gegenwart von für die Melaminharzkondensation bekannten Weichmachern wie ein- und mehrwertigen Alkoholen und nicht-reduzierenden Zuckern unter teilweiser Veretherung durchgeführt werden. Als derartige zusätzliche Alkohole sind z.B. geeignet: Methanol, Ethanol, Glykol, Glyzerin, Sorbit, andere ein- bzw. mehrwertige Alkohole einzeln oder in Mischungen untereinander. Als nichtreduzierender Zucker wird normalerweise Saccharose (= Rübenzucker, Rohrzucker) verwendet. Es kann auch ein Gemisch aus mehreren nichtreduzierenden Zuckern eingesetzt werden. Die Menge dieser Alkohole oder Zucker beträgt etwa 0 bis 20 Gew.-% vom gesamten Festharz. Die hier beschriebenen Melaminharze dürften jedoch keine anionischen Gruppen enthalten. Bis zu 50 Gew.-% dieses Melaminharzes können auch durch andere Aminoplastbildner wie zum Beispiel Guanamine, Dicyandiamid oder Harnstoff ersetzt werden.
Das als zweite Komponente verwendete anionisch modifizierte Melaminharz wird in der gleichen Weise wie das beschriebene nichtmodifizierte Harz hergestellt. Bei der Herstellung dieses Harzes werden jedoch mindestens 0,3 mol, vorzugsweise bis 1,5 mol eines Alkali-sulfits, Alkalihydrogensulfits oder Alkali-sulfamats pro Mol Melamin zugesetzt, so daß das entstehende Harz die entsprechende Anzahl von Sulfo-Gruppen trägt und somit anionische Eigenschaften aufweist. Als Alkalisulfite oder Alkalisulfamate werden z.B. Kalium- oder Natrium-sulfite oder -sulfamate in Form von Einzelverbindungen oder in

Form von Gemischen mehrerer Alkalisulfite und/oder Alkalisulfamate verwendet. In gleicher Weise können auch die Hydrogensulfite genommen werden.

Beide Harztypen können separat hergestellt und dann in Pulverform oder als flüssige Lösungen gemischt werden. Ein zweiter Aspekt der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Mischharz herzustellen und in dem erfindungsgemäßen Verfahren zu verwenden. Hierbei wird in einem Ansatz ein übliches Melamin-Formaldehydharz hergestellt unter Zugabe einer entsprechend verringerten Menge an Sulfit oder Sulfamat.

Für solche Mischharze kommen die gleichen Melaminharze in Frage, wie oben beschrieben.

Um die partielle anionische Modifizierung dieser Harze zu erreichen, werden bei deren Herstellung 0,25 bis 0,8 mol eines Alkali-sulfits, Alkalihydrogensulfits oder Alkalisulfamats pro Mol Melamin zugesetzt, so daß das entstehende Harz die entsprechende Anzahl von Sulfo-Gruppen trägt und somit anionische Eigenschaften aufweist. Als Alkalisulfite oder Alkalisulfamate werden z.B. Kalium- oder Natriumsulfite, -hydrogen-sulfite oder -sulfamate in Form von Einzelverbindungen oder in Form von Gemischen mehrerer Alkalisulfite und/oder Alkalisulfamate verwendet.

Dieses partiell anionisch modifizierte Harz fällt als flüssige Lösung an und kann in dieser Form direkt zum Gerben verwendet werden. Diese Flüssigeinstellung zeichnet sich gegenüber einem gleichartigen Harz, das durch Mischen eines nicht modifizierten Melaminharzes mit einem anionisch modifizierten Melaminharz erhalten wird, durch eine verbesserte Haltbarkeit aus.

Bei der getrennten Verwendung der oben beschriebenen Harz-Komponenten wurde nun gefunden, daß das nicht modifizierte Harz in saurer Gerbbrühe nicht zur Fällung neigt, während das gleiche für das anionisch modifizierte Harz in alkalischer Gerbbrühe gilt.

Die so hergestellten Harzmischungen oder Mischharze werden in üblicher Weise im Gerbprozeß eingesetzt. Es werden zum Beispiel in üblicher Weise geweichte, geäscherte und gebeizte Häute, gleich welcher Tiergattung, in wäßriger Flotte bei pH-Werten von 7 bis 8,5 mit 4 bis 20 %, bezogen auf Blößengewicht, der erfindungsgemäß eingesetzten Harzlösungen bei Temperaturen von 30 bis 45 °C in einem der in Gerbereien üblichen Gerbgefäße ca. 6 bis 8 h behandelt. Danach wird die Temperatur der Flotte auf bis zu 50 °C erhöht und dem Bad nach einer weiteren Laufzeit von 1 h 0,5 bis 3 %, bezogen auf Blößengewicht, eines sauren Katalysators, zugesetzt. Als saure Katalysatoren können Säuren, ins besondere die Haut nicht schädigende organische Säuren, wie z.B. Ameisensäure, oder sauer reagierende Salze, wie z.B. Ammoniumchlorid, allein oder im Gemisch miteinander verwendet werden. Danach werden die Leder abgelagert und wie jedes andere gegerbte Hautmaterial weiterbearbeitet.

Das Verfahren läßt sich auf allen Leder-, Fell- und Pelzfellarten mit Erfolg durchführen.

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Leder besitzen je nach Prozeßführung Schrumpfungstemperaturen von 70 bis 90 °C, haben eine gute Fülle, sind weich bis standig, weisen aufgrund ihres überwiegend kationischen Charakters sehr gute Färbeeigenschaften für das Färben mit handelsüblichen anionischen Farbstoffen auf und stellen wegen ihrer auch im Querschnitt weißen Farbe eine hervorragende Basis für die Herstellung reinweißer Leder dar. Sie sind festnarbig, besitzen eine sehr gute Lichtechtheit und ein ähnliches Abriebsverhalten, Zugfestigkeit und Weiterreißverhalten wie chromgegerbtes Leder, sowie gute selbstverlöschende Eigenschaften nach der Berührung mit einer Zündflamme und geben die Freiheit jeglicher Art der in der Lederherstellung üblichen Nachbehandlung, wie Nachgerbung, Fettung oder Zurichtung.

Die besonderen Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens liegen neben den sehr guten Ledereigenschaften und der Möglichkeit, chrom- bzw. mineralfreie Leder herzustellen, in der Umweltfreundlichkeit und Einfachheit des Prozesses. Das Verfahren erspart sowohl den abwasserbelastenden Pickel vor der Gerbung als auch den im Mineralgerbverfahren notwendigen Neutralisationsschritt. Die Gerbereiabwässer werden durch keinerlei ökologisch bedenkliche Mineralsalze belastet. Der wesentliche Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß bei der Lagerung der Leder kein nennenswerter Reißfestigkeitsverlust eintritt.

Beispiele zur Synthese der Harze

Beispiel 1 Harz A

In einem Glaskolben mit Rührer werden 342 g Formaldehyd 39 % mit 2,5 ml 2n NaOH, 8 g Sorbit 70 %, 35 g Zucker, 240 ml deionisiertem Wasser und 340 g Melamin versetzt, auf 85 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur kondensiert bis zu einer Wasserverdünnbarkeit von 1:1,4, gemessen bei 20 °C. Die Harzlösung wird auf Zimmertemperatur abgekühlt und sprühgetrocknet. Man erhält ca. 520 g Pulverharz.

Beispiel 2 Harz B

In einem Glaskolben werden 923 g Formaldehyd 39 %, 2 g Kaliumcarbonat, 165 g Zucker 170 ml deionisiertes Wasser, 297 g Natriumsulfamatlösung 40 %, 252 g Melamin und 87 g Harnstoff in der angegebenen Reihenfolge eingetragen, auf 85 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur kondensiert bis die Ver-

dünnbarkeit mit gesättigter NaCl-Lösung, bei 20 °C gemessen, bei 1:2,5 liegt. Nun wird auf Zimmertemperatur abgekühlt und sprühgetrocknet. Man erhält ca. 950 g Pulverharz.

Beispiel 3 Mischkondensat

In einem Glaskolben werden 804 g Formaldehyd 39 %, 5 ml 2n NaOH, 8 g Sorbit 70 %, 118 g Zucker, 325 ml deionisiertes Wasser, 149 g Natriumsulfamat 40 %, 466 g Melamin und 44 g Harnstoff in der angegebenen Reihenfolge gemischt, auf 85 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur kondensiert bis die Verdünnbarkeit mit gesättigter NaCl-Lösung, bei 20 °C gemessen, bei 1:2,5 liegt. Nun wird auf Zimmertemperatur abgekühlt. Das Harz kann in dieser Form oder nach Sprühtrocknung als Pulverharz verwendet werden.

Beispiel 4 Mischkondensat

In einem Glaskolben werden

804 g	Formaldehyd 39 %ig
76 g	Methanol
6 ml	10 n NaOH
8 g	Sorbit 70 %ig
118 g	Zucker
325 ml	H_2O dest.
298 g	Na-Sulfamat 40 %ig und
466 g	(3,7 mol) Melamin eingetragen.

Der pH-Wert liegt bei 10,6-11. In ca. 40 Min. wird auf 85° aufgeheizt und bei dieser Temperatur ca. 2h kondensiert bis zu einer Verdünnbarkeit mit gesättigter Kochsalzlösung von 1:4 (nach dem Abkühlen auf 23 °C gemessen). Nach dem Kühlen auf Raumtemperatur erhält man
2100 g eines klaren, dünnflüssigen Harzes; Einbrenng ehalt: 47 %, Viskosität: 14 DIN-Sek., pH:9,6-9,8, Dichte: 1,215, Trübungs-Härtungszeit: 110-140 Min., Haltbarkeit bisher 6 Monate, kein Flammpunkt bis zum Sieden.
Ein mit diesem Harz gegerbtes Leder zeigte keinen Verlust der Reißfestigkeit im Gegensatz zu dem weiter oben geannten Stand der Technik.

Beispiel 5 Mischkondensat

In einem Glaskolben werden

627 g	(2,2 x 3,7 mol) Formaldehyd 39 %,
6 ml	10n NaOH,
177 g	Zucker,
550 ml	H_2O dest.,
288 g	(0,3 x 3,7 mol) Natriumhydrogensulfit 40 %ig in H_2O gelöst und
466 g	(3,7 mol) Melamin eingetragen.

Das pH liegt bei 10,3 - 10,6. Zunächst wird 1 Stunde bei ZT gerührt, dann in ca. 10 Min. auf 85° geheizt und bei dieser Temperatur ca. 3 Stunden kondensiert bis zu einer Verdünnbarkeit mit ges. NaCl-Lösung von 1:4 bei Raumtemperatur gemessen. Nach dem Kühlen auf Raumtemperatur erhält man:

2100 g	klares, dünnflüssiges Harz.

Einbrenngehalt: 47 %
Viskosität 14 DIN-Sek., pH 9,2
Dichte 1,231, Härtungszeit bei 100°: 85-90 Min.
kein Flammpunkt bis zum Sieden.
Ein mit diesem Harz gegerbtes Leder zeigte keinen Verlust der Reißfestigkeit im Gegensatz zu dem weiter oben genannten Stand der Technik.

Anwendungstechnische Beispiele

Beispiel 6

Rindshaut wird, wie in der Praxis der Lederherstellung üblich, geweicht, geäschert, entfleischt, entkälkt und gebeizt. Der pH-Wert der Blöße beträgt nach dem Beizen 7,8.
Die Prozentangaben der weiteren Prozeßschritte beziehen sich auf das Entfleischgewicht der Rindshaut. Die Blöße wird in einem üblichen Gerbgefäß in 50 % Wasser von 38 °C aufgenommen und mit 6 % einer 1:1-Mischung der Harze A und B, hergestellt entsprechend den Beispielen 1 und 2, versetzt und 6 Stunden laufen gelassen. Dann werden weitere 50 % Wasser von 55 °C zugesetzt und es wird für eine weitere Stunde bei dieser Temperatur laufen gelassen. Anschließend wird 1 % Ameisensäue 85 % zugesetzt. Nach einer Laufzeit von weiteren 30 Minuten werden die Leder aus dem Gerbgefäß genommen,

über Nacht abgelagert und nach den in der Lederherstellung üblichen weiteren Prozeßschritten wie Falzen, Fetten, Nachgerben, Färben usw. fertiggestellt.

Die so erhaltenen Leder weisen einen feinen gleichmäßigen und festen Narben auf, sind gut gefüllt, besitzen einen glatten angenehmen Griff, sehr gute Farbegalität und Lichtechtheit sowie eine gute Reißfestigkeit, die auch nach 12-wöchiger Lagerung das unverändert hohe Niveau des unmittelbar nach der Fertigstellung der Leder gemessenen Ausgangswertes hat, wie die Tabelle zeigt. Die Leder weisen gute selbstverlöschende Eigenschaften nach Berührung mit einer Zündflamme auf.

Tabelle 1 Reißfestigkeitsverhalten der nach Beispiel 6 gearbeiteten Leder in Abhängigkeit von der Zeit

Zeit (Wochen)	Zugfestigkeit (kg/cm^2)	Bruchdehnung (%)
0	134	40
2	131	40
6	129	35
10	130	40
12	135	36

Beispiel 7

Entsprechend Beispiel 6 wurden Leder gearbeitet mit nur 4 Gew.-% der 1:1-Mischung der Harze A und B.

Die so erhaltenen Leder weisen einen sehr feinen, gleichmäßigen und festen Narben auf, sind nicht sehr stark gefüllt, und besitzen einen sehr glatten angenehmen Griff.

Die übrigen Eigenschaften entsprechen den in Beispiel 6 beschriebenen.

Beispiel 8

Entsprechend Beispiel Nr. 6 wurden Leder gearbeitet mit 10 Gew.-% der 1:1-Mischung der Harze A und B.

Die so erhaltenen Leder sind sehr gut gefüllt und standig. Sie weisen einen gleichmäßigen, betont strukturierten Narben und einen vollen angenehmen Griff auf und besitzen sehr gute Lichtechtheit und Farbegalität. Die Reißfestigkeit erreicht nicht ganz das Niveau der nach den Beispielen 4 und 5 gearbeiteten Leder. Die Leder weisen gute selbstverlöschende Eigenschaften nach Berührung mit einer Zündflamme auf.

Beispiel 9

Rindshaut wird wie in der Praxis der Lederherstellung üblich geweicht, geäschert, entfleischt, entkälkt und gebeizt. Der pH-Wert der Blöße beträgt nach dem Beizen 8,2.

Die Prozentangaben der weiteren Prozeßschritte beziehen sich auf das Entfleischgewicht der Rindshaut.

Die gebeizte Blöße wird in einem üblichen Gerbgefäß in 50 % Wasser von 38 °C aufgenommen und mit 10 % des entsprechend dem Beispiel 3 hergestellten Mischkondensats (50 %) versetzt und 6 Stunden laufen gelassen.

Dann werden weitere 50 % Wasser von 55 °C zugesetzt und eine weitere Stunde bei dieser Temperatur laufen gelassen. Anschließend wird 1 % Ameisensäure 85 % zugesetzt. Nach weiteren 30 Minuten Laufzeit werden die Leder aus dem Gerbfaß genommen, über Nacht abgelagert und nach den in der Lederherstellung gebräuchlichen Prozeßschritten wie Falzen, Fetten, Nachgerben, Färben usw. fertiggestellt.

Die so erhaltenen Leder weisen einen gleichmäßig feinen festen Narben auf. Sie sind gut gefüllt, weich bis standig und haben einen runden vollen Griff. Sie haben hohe Reißfestigkeitswerte und besitzen sehr gute Farbegalität und Lichtechtheit. Die Leder weisen gute selbstverlöschende Eigenschaften nach Berührung mit einer Zündflamme auf.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Leder durch Gerbung, dadurch gekennzeichnet, daß man die Blößen gerbt mit einer Harzmischung oder einem Mischharz aus einem Melamin-Formaldehydharz und einem anionisch modifizierten Melamin-Formaldehydharz.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung aus 20 bis 80 Gew.-% eines Melamin-Formaldehydharzes und 80 bis 20 Gew.-% eines anionisch modifizierten Melamin-Formaldehydharzes verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Melamin-Formaldehydharze mit einem Molverhältnis Melamin zu Formaldehyd von 1 zu 1,5 bis 1 zu 6 verwendet werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Melamin-Formaldehydharze verwendet werden, die unter Zusatz von 0 bis 20 Gew.-% eines Alkohols oder nichtreduzierenden Zuckers hergestellt wurden.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein partiell anionisch modifiziertes Melamin-Formaldehydharz verwendet, das in Gegenwart von 0,25 bis 0,8 mol eines Alkalisulfits, Alkalihydrogensulfits oder Alkalisulfamats pro Mol Melamin hergestellt wurde.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein anionisch modifiziertes Melamin-Formaldehydharz verwendet wird, das in Gegenwart von mindestens 0,3 mol eines Alkalisulfits, Alkalihydrogensulfits oder Alkalisulfamats pro Mol Melamin hergestellt wurde.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Melamin-Formaldehydharze verwendet werden, bei deren Herstellung bis zu 50 Gew.-% des Melamins durch andere Aminoplastbildner ersetzt wurden.

Claims

1. A process for the preparation of leather by tanning, which comprises tanning the pelts with a resin mixture of, or a mixed resin from, a melamineformaldehyde resin and an anionically modified melamine-formaldehyde resin.

2. The process as claimed in Claim 1, wherein a mixture of 20 to 80% by weight of a melamine-formaldehyde resin and 80 to 20% by weight of an anionically modified melamine-formaldehyde resin is used.

3. The process as claimed in Claim 1, wherein melamine-formaldehyde resins having a molar ratio of melamine-formaldehyde of 1:1.5 to 1:6 are used.

4. The process as claimed in Claim 1, wherein the melamine-formaldehyde resins used have been prepared in the presence of 0 to 20% by weight of an alcohol or non-reducing sugar.

5. The process as claimed in Claim 1, wherein the partially anionically modified melamine-formaldehyde resin used was prepared in the presence of 0.25 to 0.8 mole of an alkali metal sulfite, alkali metal hydrogensulfite or alkali metal sulfamate per mole of melamine.

6. The process as claimed in Claim 1, wherein the anionically modified melamine-formaldehyde resin used was prepared in the presence of at least 0.3 mole of an alkali metal sulfite, alkali metal hydrogensulfite or alkali metal sulfamate per mole of melamine.

7. The process as claimed in Claim 1, wherein, in the preparation of the melamine-formaldehyde resins used, up to 50% by weight of the melamine was replaced by other amino resin formers.

Revendications

1. Procédé de préparation de cuir par tannage, caractérisé en ce qu'on tanne les peaux en tripe avec un mélange de résines ou avec une résine mixte, constitué d'une résine de mélamine-formaldéhyde et d'une résine de mélamine-formaldéhyde à modification anionique.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise un mélange de 20 à 80% en poids d'une résine de mélamine-formaldéhyde et de 80 à 20% en poids d'une résine de mélamine-formaldéhyde à modification anionique.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise des résines de mélamine-formaldéhyde présentant un rapport molaire de la mélamine au formaldéhyde de 1:1,5 à 1:6.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise des résines de mélamine-formaldéhyde préparées par addition de 0 à 20% en poids d'un alcool ou d'un sucre non-réducteur.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise une résine de mélamine-formaldéhyde à modification anionique partielle, résine qui a été préparée en présence de 0,25 à 0,8 mole d'un sulfite, hydrogénosulfite ou sulfamate de métal alcalin par mole de mélamine.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise une résine de mélamine-formaldéhyde à modification anionique, qui a été préparée en présence d'au moins 0,3 mole d'un sulfite, hydrogénosulfite ou sulfamate de métal alcalin par mole de mélamine.

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise des résines de mélamine-formaldéhyde lors de la préparation desquelles on a remplacé jusqu'à 50% en poids de la mélamine par d'autres substances formant des aminoplastes.