



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGKNINGSSKRIFT 65449

C (45) Patentti myönnetty 10 05 1984
Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 14 C 3/04

(21) Patentihakemus — Patentansökning	801305
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	23.04.80
(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag	23.04.80
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	12.05.81
(44) Nähtäväksiapanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.01.84
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	11.11.79
11.11.79 USSR(SU) 2831651, 2831652	

- (71) Tsentralny Nauchno-Issledovatel'skiy Institut Kozhevenno-Obuvnoi Promyshlennosti, Pyatnitskaya ulitsa 74, Moskva, Institut Khimii i Tekhnologii Redkikh Elementov i Mineralnogo Syr'ya Kolskogo Filiala Akademii Nauk SSSR, ulitsa Fersmana 14, Apatity Murmanskoi oblasti, USSR(SU)
- (72) David Lazarevich Motov, Apatity Murmanskoi oblasti, Ljudmila Petrovna Tjurkina, Apatity Murmanskoi oblasti, Lidia Georgievna Gerasimova, Apatity Murmanskoi oblasti, Alexandr Ivanovich Metelkin, Moskva, Isaak Grigorievich Shifrin, Moskva, Nina Ivanovna Kolesnikova, Moskva, Galina Grigorievna Yakusheva, Vidnoe Moskovskoi oblasti, Maria Moiseevna Godneva, Apatity Murmanskoi oblasti, Artur Grigorievich Babkin, Apatity Murmanskoi oblasti, Iridy Iosifovich Mikaelian, Moskva, Valentin Ivanovich Belokoskov, Apatity Murmanskoi oblasti, Vladimir Pavlovich Plotnikov, Sillamyae, USSR(SU)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Menetelmä titaaniparkitusaineen valmistamiseksi ja menetelmä nahan parkitsemiseksi käyttämällä titaaniparkitusainetta - Förfarande för framställning av ett titangarvmedel och förfarande för garvning av läder under användning av titangarvmedel

Keksinnön kohteena on menetelmä titaaniparkitusaineen valmistamiseksi lähtien sulfaattiliuoksista, jotka sisältävät titaani- ja ferriferroioneja, lisäämällä lähtöliuokseen hapetinta ja sen jälkeen ammoniumsulfaattia ja rikkihappoa diammoniumtitanyylibis-(sulfaatti)monohydraatin $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ saostamiseksi sekä stabiloimalla mainittu kaksoissuola ammoniumsulfaatilla.

Keksinnön kohteena on myös menetelmä nahan parkitsemiseksi käyttämällä titaaniparkitusainetta.

Nahan valmistuksessa käytetään kasviparkitusaineiden ohella laajalti erilaisia mineraaliparkitusaineita kuten kromi-, sirkoni- ja alumiiniyhdisteitä. On myös tunnettua, että myös titaaniyhdisteillä on parkitusominaisuuksia. Tällaisia titaaniyhdisteitä ovat sen suolat, nimittäin: sulfaatit, esim. titanyylisulfaatti, kloridit, oksalaatit, glukonaatit, tartraatit ja laktaatit.

Eräs tunnettu menetelmä titanyylisulfaatin valmistamiseksi käsittää titaania sisältävän lähtöaineen käsittelyn rikkihapolla, jolloin titaani saadaan menemään rikkihappoiseen liuokseen, josta titanyylisulfaatti otetaan talteen neutraloimalla liuos kalkilla, suodattamalla kalsiumsulfaatti pois ja haihduttamalla suodos kiviin (vrt. DE-patentti no. 517 446, 1938).

Tämä alan aikaisempi menetelmä on kuitenkin monimutkainen, on vaikeata saada tuote muodossa, joka sopii käytettäväksi parkitusaineena ja lisäksi näin saadulla parkitusaineella ei ole voimakkaita parkitusominaisuuksia.

Tekniikan tasolla tunnetaan menetelmä titaaniparkitusaineen valmistamiseksi liuoksista, jotka sisältävät titaani- ja ferriferroioneja. Tämä menetelmä käsittää hapettimen tuomisen lähtösulfaattiliuokseen, joka sisältää titaani- ja ferriferroioneja, mitä seuraa ammoniumsulfaatin ja rikkihapon lisääminen titanyyliin ja ammoniumsulfaatin kaksoissuolan saostamiseksi monohydraattina $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, joka sitten stabiloidaan pesemällä se ammoniumsulfaatti-liuoksella (vrt. SU-keksijän todistus no. 668 878, 1979). Tällä menetelmällä valmistettu parkitusaine sisältää kuitenkin vielä ei-toivotun määrän epäpuhtauksia.

Tunnettu on myös menetelmä, jossa tätä titanyyliammoniumkaksoissuolaa käytetään sellaisten vuotien parkitukseen, joista kalkki on poistettu ja jotka on peitattu ja kromattu, (vrt. US-patentti no. 3 938 951, 1976). Saadulla nahalla ei kuitenkaan ole vaadittavia laatuominaisuuksia.

Tämän keksinnön tavoitteena on parantaa titaaniparkitusaineen laatua sekä parantaa parkitusmenetelmää niin, että saadaan nahkaa, jolla on paremmat laatuparametrit.

Keksinnön mukaiselle menetelmälle titaaniparkitusaineen valmistamiseksi on tunnusoamista, että lähtösulfaattiliuokseen lisätään hapettimena peroksititaanikompleksin sulfaattiliuosta siten, että kompleksin jäännöspitoisuus lähtöliuoksessa tulee olemaan 0,01-2 g/l, laskettuna titaanidioksidina.

Peroksi-titaani-kompleksiliuoksen käyttö sallii lievän hapettumisen ja tekee siten mahdolliseksi välttää lähtöliuoksen ylihapettuminen ja siinä olevan ferro-raudan alihapettuminen. Siten

peroksi-titaani-kompleksiliuos takaa tehokkaan raudan hapetusprosessin lievissä olosuhteissa parantaen siten syntyneen parkitusaineen laatuominaisuuksia. Peroksi-titaani-kompleksiliuosta tulisi lisätä määräsä, joka takaa sen, että kompleksin jäännöspitoisuus lähtöliuoksessa tulee olemaan 0,01-2g/l laskettuna titaanidioksidina. Tässä tapauksessa kaikki liuoksessa läsnäoleva ferro-rauta muuttuu ferri-raudaksi. Peroksi-titaani-kompleksin jäännöspitoisuuden nostaminen liuoksessa yli 2 g/l laskettuna titaanidioksidina, ei ole toivottua, koska se antaa alemman titaanisaannon lopulliseen tulokseen, kun taas sen pitoisuuden alentuminen alle 0,01 g/l laskettuna titaanidioksidina on teknologisesti soveltumaton. Lisäksi peroksi-titaanikompleksin liuoksen käyttö parantaa työolosuhteita, koska tämä tuote ei ole vaarallinen eikä myrkyllinen.

Tämän keksinnön mukaisesti titanyyliammoniumbisulfaatin saostaminen suoritetaan kunnes sitä on muodostunut 75 - 85 %, laskettuna titaanidioksidina, minkä jälkeen saostettu suola erotetaan ja pestään; saatu suodos ja pesuvedet yhdistetään ja käsitellään ammoniumsulfaatilla varmistamaan suolan jälkisaostuminen, joka suola sitten erotetaan ja palautetaan lähtöliuokseen. Tämä saostustapa edistää suolan lisäpuhdistamista epäpuhtauksista, joita saattaa olla läsnä liuoksessa.

Siten keksinnön mukaisen menetelmän etu on siinä, että se tekee mahdolliseksi parkitusaineen valmistamisen minimipitoisuudella rautaa (0,05 % Fe_2O_3 ja vähemmän) sekä muita epäpuhtauksia. Keksinnön mukainen menetelmä tekee mahdolliseksi käyttää rikkihappoista titaani-ferriferroliuosta, jonka rautapitoisuus on suurempi, nimitäin suurempi kuin 10 g/l FeO, samalla kun saadaan korkealaatuinen parkitusaine. Nämä edut tekevät tämän menetelmän kaupallisesti lupaavammaksi verrattuna tekniikan tason menetelmiin samalla kun tämän keksinnön mukaisella menetelmällä valmistetun parkitusaineen käyttö tekee mahdolliseksi parantaa parkitun nahan laatua.

Tähän tavoitteeseen päästään myös menetelmällä vuotien, joista kalkki on poistettu, parkitsemiseksi käyttäen edellä kuvattulla menetelmällä valmistettua parkitusainetta, jolloin menetelmä käsittää vuotien käsittelyn parkitusta edistävillä aineilla, jotka on valittu ryhmästä disulfodinaftyylimetaanin natriumsuola, ftaalihapon anhydridi, aluminiumaluna, aluminiumalunan seos urotroopin

kanssa, ammoniumtitanyyli-sulfaattit ja lignosulfonihappoihin dispergoituneet fenoli-oligomeerit, minkä jälkeen vuotia käsitellään tämän keksinnön mukaisella titaani-parkitusaineella.

Disulfodinaftyylimetaanin natriumsuolaa lisätään 1,5 - 2,5 paino-% vuodista laskettuna, ftaalihapon anhydridiä 1,2 - 2,2 paino-% vuodista laskettuna, alumiinialunaa 1,0 - 3,0 paino-% vuodista, alumiinialunan seosta urotropiin kanssa 1,8 - 5,0 paino-% vuodista, jolloin seoskomponenttien välinen suhde 0,5 : 1 - 3,4 : 1, ammoniumtitanyyli-sulfaattia 5-15 paino-% vuodista ja lignosulfonihappoihin dispergoituja fenoli-oligomeerejä 2,5 - 5,0 paino-% laskettuna vuodista.

Käytettäessä lignosulfonihappoihin dispergoituja fenoli-oligomeerejä vuodat kromataan alustavasti.

Keksinnön mukaisten parkitusta edistävien aineiden käyttö nopeuttaa parkitusprosessia, lisää puolivalmiiden tuotteiden lämpötilan kestävyttä, antaen siten parempilaatuista lopullista nahkaa, esimerkiksi nahkan kulumiskestävyys kuivissa olosuhteissa lisääntyy 10-20 %:lla verrattuna tekniikan tasoon.

Keksinnön mukaisesti valmistettu parkitusaine sopii myös sellaisten vuotien parkitukseen, joista kalkki on poistettu, ja sellaisten vuotien parkitukseen, joista kalkki on poistettu ja jotka on peitattu, sekä sellaisten vuotien parkitukseen, joista kalkki on poistettu ja jotka on peitattu ja kromattu, jolloin parkitusaineena on titaani-parkitusaine sellaisen aineen läsnäollessa, joka on valittu ryhmästä maitohappo, alumiinialuna ja synteettisten rasvahappojen kondensaatiotuotteet trietanoliamiinin kanssa. Näitä aineita lisätään parkituskylpyyn 0,5 - 2,5 paino-% vuodista laskettuna. Syntyneitä puoliviimeistelyä nahkaa tulisi edullisesti käsitellä kloropreenikautsulatelaksilla, jota käytetään 1,0 - 6,0 % laskettuna kuiva-aineesta (vuotien painosta) lopullisen nahkan kulumiskestävyuden parantamiseksi.

Näiden aineiden käyttö parkituksessa titaani-parkitusaineen kanssa tekee mahdolliseksi lisätä nahkan tilavuussuuntaa ja alentaa sen vesi-absorptiota.

Tämän keksinnön mukainen menetelmä tekee mahdolliseksi tuottaa kevyttä joustavaa nahkaa, jolla on parantuneet kulumisominaisuudet, vesi-absorptio ja hydroterminen pysyvyys.

Tämän keksinnön mukainen titaani-parkitusaine valmistetaan seuraavalla tavalla.

Titaani-ferriferro-väkevöitettä käsitellään rikkihapolla. Käsittelyolosuhteet, nimittäin: lämpötila, kesto aika ja hapon väkevyyden riippuvat käytetyn väkevöitteen koostumuksesta. Käsitelystä saatua kakkua uutetaan vedellä käyttäen palautusliuoksia; titaani menee liuokseen samalla kun se vapautetaan jäännökseen jäävistä liukenemattomista epäpuhtauksista. Sakka suodatetaan erilleen, pestään vedellä, jota sitten käytetään uuttamiseen palautusnesteinä.

Kakun uutosta saatuun titaani-ferriferro-sulfaatti-liuokseen pannaan hapetinta; tällaisena hapettimena käytetään peroksi-titaanikompleksin rikkihappoista liuosta.

Peroksi-titaanikompleksi saadaan hapettamalla annos lähtöliuosta, joka on saatu kakun uuttamisen jälkeen. Hapettaminen voidaan suorittaa minkä tahansa tunnetun hapettimen, kuten otsonin, vetyperoksidin, ammoniumpersulfaatin avulla tai elektrolyttisesti jne. Peroksi-titaanikompleksin sulfaatti-liuosta lisätään 0,01-0,2 g/l:n ylimäärä laskettuna TiO_2 :na, suhteessa stökiometriseen määrään, joka tarvitaan muuttamaan ferro-rauta ferri-raudaksi.

Peroksi-titaanikompleksin lähtöliuokseen tuomisen jälkeen siihen lisätään ammoniumsulfaattia ja rikkihappoa vapaan ammoniumsulfaatin ja rikkihapon kokonaispitoisuuteen 450-600 g/l. Näin valmistetusta liuoksesta saostetaan titanyyliin ja ammoniummonohydraatin kaksoissulfaatti $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2 \cdot H_2O$:n muodossa. Saostumisen kesto aika epäjatkuissa prosessiolosuhteissa on 5-20 tuntia. Suolan saostuslämpötila on 12 - 30°C. 30°C korkeammassa lämpötilassa voi saostua tiatnyyliin ja ammoniumin vedetön kaksoissulfaatti, joka tekee sen sopimattomaksi käytettäväksi parkitusaineena. Titaanin jäännöspitoisuus liuoksessa suolan saostamisen jälkeen on 3-10 g/l TiO_2 . Titaanin talteenotto-aste lähtöaineesta suolaan vaihtelee 55:stä 90 %:iin riippuen käytetystä väkevöitteestä.

Saatu suola suodatetaan ja pestään liuoksella, joka sisältää 300 - 450 g/l rikkihappoa ja 180 - 300 g/l $(NH_4)_2SO_4$ ja jota käytetään 0,4 - 0,7 m³ tonnia kohti suolaa. Tällä tavalla suola puhdistetaan epäpuhtauksista. Suodatettua ja pestyä suolaa käsitel-

lään liuoksella, joka sisältää ammoniumsulfaattia 300-400 g/l ja jota kuluu 0,4 - 0,7 m³/tonnia suolaa suolan monohydraattimuodon stabiloimiseksi. Titaanisuolet on valkoinen jauhe. Mikroskoopilla tutkittuna sillä on isotrooppisten kide-nelitähokkaiden muoto. Suolan koostumus on seuraava, paino-prosentteina: TiO₂ - 19,21, SO₃ - 44,48, (NH₄)₂O - 15-17, Fe₂O₃ - enintään 0,05, liukenematonta jäännöstä enintään 0,3, lopun ollessa kosteutta.

Valmistettaessa titaani-parkitusainetta sulfaatti-titaani-ferriferroliuoksista, jotka sisältävät yli 15 g/l FeO, voidaan käyttää tämän keksinnön mukaisen menetelmän erästä toista suoritusmuotoa, jossa peroksi-titaani-kompleksin rikkihappoisen liuoksen lähtöliuokseen tuomisen jälkeen titaanisuolet saostaminen suoritetaan ammoniumsulfaatin ja rikkihapon avulla kunnes suolaa on muodostunut 75-85 % laskettuna titaanidioksidina. Vapaan ammoniumsulfaatin ja rikkihapon kokonaispitoisuus on 300 - 400 g/l. Saostettu suolet erotetaan ja pestään liuoksella, joka sisältää 350-450 g/l ammoniumsulfaattia. Epäpuhtausraudan pitoisuus titaanisuoletissa on 0,03 - 0,05 %. Saatua suodosta ja pesuvedet yhdistetään ja käsitellään suolet jälkisaostumista varten ammoniumsulfaatilla ammoniumsulfaatin ja rikkihapon kokonaispitoisuuteen 450-600 g/l. Suolet erotetaan ja palautetaan lähtöliuokseen, koska raudan pitoisuus siinä on 2-3 %. Titaanin saostumisaste tässä tapauksessa on 13-22 % sen lähtöpitoisuudesta. Titaanikaksoissuolet saanto käytettäessä palautettua tuotetta kolmen palautuksen jälkeen on 95-98 %.

Edellä kuvatulla menetelmällä valmistettua titaani-parkitusainetta voidaan käyttää vuotien parkitsemiseen. Parkitusmenetelmä on seuraava. Isoista sarvieläimistä saadut vuodat (sälkämät, vuotajätteet) pannaan rumpuun, kaadetaan mukaan vettä, jonka lämpötila on 23-26°C, vesi/vuotasuhteeseen 1,2 ja sitten rumpuun lisätään parkitusta edistäviä aineita (paino-% vuodista): disulfonaftyyylimetaanin natriumsuolet 1,5-2,5 %, tai ftaalihapon anhydridiä 1,2 - 2,2 %, tai alumiinialunaa 1-3 %,

tai alumiinialunin ja urotropiinin seosta 1,8 - 5,0 % jolloin seoskomponenttien välinen suhde on 0,5-3,4:1, tai ammoniumtitaanylisulfaattia 5-15 %.

Nämä aktivoivat aineet tekevät mahdolliseksi nopeuttaa parkitusprosessia ja parantaa sitoutumista titaani-parkitusaineen ja kollageenin välillä. Tästä on seurauksena parkitusaineen lisääntynyt pitoisuus nahassa, mikä parantaa nahan laatua: tilavuussaanotto kasvaa yhdessä paremman vedenkestävyyden kanssa; vesi-absorptio pienenee.

Aktivoivilla aineilla suoritettuna käsittelyn jälkeen suoritetaan titaaniparkitus. Tätä varten lisätään titaaniparkitusainetta 4-6 paino-% vuodista, laskettuna TiO_2 :na, ja ammoniumsulfaattia 4-6 paino-% vuodista. Parkitusaineen ja ammoniumsulfaatin määrä riippuu vuotien tiheydestä ja paksuudesta. Rummun pyöriessä 18-20 tuntia tapahtuu vuotien parkitseminen. Sitten syntynyt puolivalmis nahka neutraloidaan natriumsulfiitilla ja urotropiinilla, joita kumpaakin lisätään 3,5 paino-% vuodista.

Neutralointi lopetetaan, kun puolivalmiin nahkan pH on 4,0-4,5. Puoliviimeistelytuote huuhdotaan ja jälkiparkitetaan synteettisillä parkitusaineilla, joihin käytetään 15-17 % tanniineja vuotien painosta. Jälkiparkitus suoritetaan vesi-vuotasuhteella 1,2-1,4, lämpötilassa 38 - 43°C 2-3 päivän aikana.

Näin valmistettu puoliviimeistelytuote huuhdotaan, siitä puristetaan vesi pois, se tiivistetään kastamalla täyteaineeseen ja rasvataan. Kastotiivistämisessä käytetään magnesiumsulfaattia 5-10 % ja melassia 5-10 %. Nahkan rasvaus suoritetaan käyttäen kiinteitä synteettisiä nahkanrasvausaineita. Muut viimeistelyvaiheet suoritetaan tavanomaiseen tapaan.

Käytettäessä vuotia, joista kalkki on poistettu ja jotka on peitattu ja kromattu, suoritetaan peittäusprosessi rikkihapon avulla natriumkloridin tai ammoniumsulfaatin läsnäollessa. Kulutettu happomäärä on 0,9-1,0 paino-% vuodista, natriumkloridin ja ammoniumsulfaatin kulutus on 6-7 % vuotien painosta; vesi/vuotasuhteeksi on 0,8-1,0, lämpötila on 18 - 20°C ja puolivalmiin tuotteen pH peittauksen loputtua on 3,8-4,5 (ulkokerros) ja 5,0-6,0 (sisäkerros).

Kromikäsittely suoritetaan kromiuutteen avulla käytetyssä peittäuskylvyssä. Kromiparkitusaineen kulutus on 0,4-0,5 paino-%

vuodista. Titaaniparkitus suoritetaan käyttäen tuoretta kylpyä lignosulfonihappoihin dispergoitujen fenoli-oligomeerien läsnäollessa ja niitä käytetään 2,5-5,0 paino-% vuodista. Muut työvaiheet suoritetaan edellä kuvatulla tavalla.

Maitohappoa, alumiiniumalunaa ja synteettisten rasvahappojen kondensaatiotuotetta trietanoliamiinin kanssa lisätään parkittaessa vuotia, joista kalkki on poistettu, tai vuotia, joista kalkki on poistettu ja jotka on peitattu, tai vuotia, joista kalkki on poistettu ja jotka on peitattu ja kromattu, 0,5-2 paino-%:n määrä vuodista. Nämä lisäaineet parantavat nahan laatua; erityisesti ne lisäävät nahan kulutuskestävyyttä ja vähentävät sen vesiabsorptiota. Parkituksen jälkeen puoliviimeistelyä nahkatuotetta käsitellään rummussa Nairit-lateksilla, jota käytetään 1-6 paino-%:n määrä vuodista, laskettuna kuiva-aineesta.

Esimerkki 1

Titaani-parkitusaineen valmistus

Käytetään 1 000 l titaani-ferriferro-sulfaatti-liuosta, jonka koostumus on, g/l: TiO_2 - 100, H_2SO_4 - 300, FeO - 15 ja joka on saatu uuttamalla kakkua. Tähän liuokseen lisätään rikkihappoliuos, joka sisältää 100 g/l peroksi-titaani-kompleksia, laskettuna TiO_2 :tena sen jäämäpitoisuuteen 0,01 g/l TiO_2 , minkä jälkeen suolan saostaminen suoritetaan lisäämällä liuokseen ammoniumsulfaattia ja rikkihappoa vapaan rikkihapon ja vapaan ammoniumsulfaatin kokonaispitoisuuteen 500 g/l. Liuoksista saostetaan titanyylin ja ammoniumin kaksoissulfaatti monohydraatti-muodossa $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Suolan saostumisaste on 97 % laskettuna TiO_2 :lle.

Sakka suodatetaan, pestään liuoksella, joka sisältää 300 g/l H_2SO_4 ja 200 g/l $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ja jota käytetään $0,3 \text{ m}^3$. Sen jälkeen sakkaa käsitellään liuoksella, joka sisältää ammoniumsulfaattia 400 g/l; liuosta käytetään $0,25 \text{ m}^3$. Lopputuotteen saanto on 480 kg. Se sisältää, paino-%:teissa: TiO_2 - 20; SO_3 - 46; $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ - 16; Fe_2O_3 - 0,045; liukenematonta jäännöstä - 0,25; lopun ollessa kosteutta.

Esimerkki 2

Titaani-ferriferro-rikkihappo-liuosta käytetään 1 000 l:n määrä; sillä on seuraava koostumus, g/l: TiO_2 - 120, H_2SO_4 - 400,

FeO - 20. Tähän liuokseen lisätään rikkihappoliuos, joka sisältää 100 g/l peroksi-titaani-kompleksia. laskettuna titaanidioksidina, sen jäännöspitoisuuteen 2 g/l liuoksessa laskettuna TiO_2 :na. Suolan saostaminen suoritetaan lisäämällä ammoniumsulfaattia kunnes sitä on muodostunut 80 % laskettuna titaanidioksidina. Vapaan ammoniumsulfaatin ja vapaan rikkihapon kokonaispitoisuus on 400 g/l.

Saostettu suola erotetaan ja pestään liuoksella, joka sisältää 400 g/l ammoniumsulfaattia ja jota käytetään $0,5 m^3$. Syntynyttä suolaa saadaan 480 kg. Se sisältää painoprosentteina:

TiO_2 - 20; SO_3 - 47; $(NH_4)_2O$ - 17; Fe_2O_3 - 0,04; liukenematonta jäänöstä - 0,3 lopun ollessa kosteutta.

Titaanikaksoissuolan erottamisen jälkeen saatu suodos ja pesuvedet yhdistetään (tulavuus on 1 170 l) ja ammoniumsulfaattia lisätään vapaan ammoniumsulfaatin ja rikkihapon kokonaispitoisuuteen 600 g/l suolan jälkisaostamisen varmistamiseksi. Titaanin saostumisaste on 15 % sen lähtöpitoisuudesta. Suola erotetaan suodattamalla antamaan 100 kg lopullista suolaa, joka sisältää, paino-prosentteissa: TiO_2 - 18 ja Fe_2O_3 - 2,5. Näis valmistettu suola palautetaan lähtö-titaani-ferriferro-sulfaatti-liuokseen. Titaanikaksoissuolan saanto käytettäessä palautustuotetta kolmen palautuksen jälkeen on 97 %.

Esimerkki 3

Menetelmä vuotien parkitsemiseksi

Vuodat, jotka on saatu isojen sarvieläinten vuodista (jäänöspaloista, vuotajätteistä jne.) pannaan rumpuun, siihen lisätään lämpötilaltaan $23-26^{\circ}C$:teista vettä neste-vuota-suhteeseen 1,2 ja sitten lisätään disulfodinaftyylimetaanin natriumsuolaa 2 % vuotien painosta.

Vuotien käsittelyaika tällä liuoksella pyörivässä rummussa on 1,5 tuntia, minkä jälkeen lisätään esimerkissä 1 valmistettua titaaniparkitusainetta 6 % vuotien painosta laskettuna TiO_2 :na ja ammoniumsulfaattia 6 % vuotien painosta. Kaikki nämä aineosat lisätään kuivassa tilassa. Vuotia parkitaan rumpua pyörittämällä 20 tuntia. Sitten näin saatu puolivalmis nahka neutraloidaan natrumsulfiitilla ja urotropiinilla, joita kumpaakin lisätään 3,5 % vuotien painosta. Neutralointi lopetetaan, kun puolivalmiin tuotteen pH on 4,5. Siteen puolivalmis tuote pestään vedellä ja jälkiparkitaan synteettisillä parkitusaineilla, joina käytetään 17 % tanniineja vuotien painosta.

Synteettisinä parkitusaineina käytetään aineita, jotka ovat kestäviä hapanta väliainetta ja ammoniumsulfaattia vastaan.

Jälkiparkitus suoritetaan vesi/vuota-suhteella 1,4, 40°C:n lämpötilassa 2 päivän aikana. Liuoksen alku-pH ei saisi olla pienempi kuin 4. Vaahtoamisen vähentämiseksi jälkiparkituksessa lisätään viimeistely-tahnaa tai sulfonoitua valaan rasvaa 0,8 %:n määrä yhdessä parkitusaineen kanssa.

Sitten puoliviimeistelytuote pestään, puristetaan vesi pois, tiivistetään kastamalla täyteaineeseen ja rasvataan. Kasto-täyttöön käytetään seuraavia yhdisteitä: magnesiumsulfaattia tai ammoniumsulfaattia 5 %:n määrä, melassia 8 %:n määrä. Rasvaaminen suoritetaan käyttäen jähmeitä rasvausaineita. Muut viimeistelytyö-vaiheet suoritetaan tavanomaiseen tapaan. Näin valmistetulla nahalla on seuraavat tunnusarvot: tilavuussaanto 102 %, kuivahankaus-lujuus 200 r/min. 2 tunnin vesiabsorptio 45 %.

Esimerkki 4

Vuotia, joista kalkki on alustavasti poistettu, pannaan rumpuun, lisätään 26°C:teista vettä vesi/vuota-suhteeseen 1,2 ja tähän lisätään ftaalihapon anhydridiä 2,0 %:n määrä vuotien painosta. Vuotien jatkokäsittely suoritetaan edellä esimerkissä 3 kuvatuissa olosuhteissa. Saadun nahnan tunnusarvot ovat samanlaiset kuin esimerkissä 3 saadut.

Esimerkki 5

Vuotien käsittely suoritetaan seuraten esimerkissä 3 kuvattua menettelyä, paitsi että ennen parkituta vuotia käsitellään alumiinialunalla 3 %:n määrässä vuotien painosta. Lopullisen nahnan tunnusarvot ovat samanlaiset kuin edellä esimerkissä 3 annetut.

Esimerkki 6

Vuotien, joista kalkki on poistettu, parkitus suoritetaan esimerkissä 3 kuvatuissa olosuhteissa. Ennen parkitsemista vuotia käsitellään alumiinialunan ja urotropiin seoksella 3,5 %:n määrällä vuotien painosta seoskomponenttien välisen suhteen ollessa 2,5:1. Lopullisen nahnan tunnusarvot ovat samanlaiset kuin esimerkissä 3 annetut.

Esimerkki 7

Vuotien, joista kalkki on poistettu, parkitseminen suori-

tetaan kuten esimerkissä 3. Ennen parkitsemista vuotia käsitellään ammoniumtitanyyli-sulfaattilla 3 %:n määrässä vuotien painosta. Lopullisen nahan tunnusarvot ovat samanlaiset kuin esimerkissä 3 annetut.

Esimerkki 8

Esi-kromattuja vuotia käsitellään ennen parkitsemista lignosulfonihappoihin dispergoituilla fenolioligomeereillä määrässä 3,5 % vuotien painosta. Puoliviimeistellyn nahkatuotteen jälkikäsitteily suoritetaan esimerkissä 3 kuvatuissa olosuhteissa. Lopullisen nahan tunnusarvot ovat samanlaiset kuin edellä esimerkissä 3 annetut.

Esimerkki 9

Karjan vuodista saatuja vuotia, joista kalkki on poistettu, pannaan rumpuun, lisätään 26°C:teista vettä vesi/vuota-suhteeseen 1,2 ja lisätään esimerkissä 2 valmistettua titaaniparkitusainetta 6 % vuotien painosta laskettuna TiO₂:na, yhdessä ammoniumsulfaatin kanssa, jota lisätään 6 % vuotien painosta. Samanaikaisesti parkituskylpyyn lisätään maitohappoa 0,8 %:n määrä vuotien painosta. Parkituksen kesto-aika tässä liuoksessa on 22 tuntia. Sitten saatu puolivalmis nahkatuote neutraloidaan natriumsulfiitilla ja urotropiinilla, joita kumpaakin käytetään 3,5 %:n määrä vuotien painosta. Neutralointi lopetetaan, kun puolivalmiin tuotteen pH on 4,5. Sitten puolivalmis tuote pestään vedellä ja jälkiparkitaan synteettisillä parkitusaineilla. Puoliviimeistelyjen nahkatuotteiden jatkokäsitteily suoritetaan kuten edellä esimerkissä 3 kuvattiin. Maitohapon käyttö parkitusprosessissa parantaa lopullisen nahan laatua. Tilavuussaan-ta on 105 %, kuivakulutuslujuus on 210 r/min ja 2 tunnin vesi-absorptio on 45 %.

Esimerkki 10

Vuotien, joista kalkki on poistettu, parkitus suoritetaan kuten edellisessä esimerkissä 9 kuvattiin, paitsi että neutraloinnin jälkeen puolivalmista nahkatuotetta käsitellään Nairit-lateksilla 3 %:n määrällä vuotien painosta laskettuna kuiva-aineesta. Käsitteilyn kesto-aika on 1 tunti. Puolivalmiin tuotteen käsitteily Nairit-lateksilla parantaa olennaisesti lopullisen nahan kulumiskestävyyttä - 250 r/min.

Esimerkki 11

Vuotia, joista kalkki on poistettu ja jotka on peitattu, käsitellään seuraten edellä esimerkissä 9 kuvattua menettelyä lisäten alumiinialunaa 2 %:n määrä vuotien painosta. Lopullisen nahan tunnusarvot ovat samanlaiset kuin esimerkissä 9 saadut.

Esimerkki 12

Vuotia, joista kalkki on poistettu ja jotka on peitattu, käsitellään seuraten esimerkissä 9 kuvattua menettelyä lisäten alumiinialunaa 2 %:n määrä vuotien painosta parkituksen aikana. Neutraloinnin jälkeen puolivalmista nahkatuotetta käsitellään Nairit-lateksilla 2 %:n määrällä vuotien painosta laskettuna kuiva-aineesta. Lopullisen nahan tunnusarvot ovat samanlaiset kuin edellä esimerkissä 10 saadut.

Esimerkki 13

Vuotia, joista kalkki oli poistettu ja jotka on peitattu ja kromattu, käsitellään seuraten esimerkissä 9 kuvattua menettelyä lisäten ainetta, joka on synteettisten rasvahappojen kondensaatiotuote trietanoliamiinin kanssa, 1,0 %:n määrä vuotien painosta parkituksen aikana. Lopullisen nahan tunnusarvot ovat samanlaiset kuin edellä esimerkissä 9 saadut.

Esimerkki 14

Vuotia, joista kalkki oli poistettu ja jotka oli peitattu ja kromattu, käsitellään kuten esimerkissä 9 lisäten parkituksen aikana synteettisten rasvahappojen kondensaatiotuotetta trietanoliamiinin kanssa 1 %:n määrä. Puolivalmiin nahkatuotteen neutraloinnin jälkeen sitä käsitellään 2 %:n määrällä Nairit-lateksia vuotien painosta laskettuna kuiva-aineesta. Valmiin nahan tunnusarvot ovat samanlaiset kuin esimerkissä 10 eriteltyt.

Nahalla, joka on valmistettu käyttäen titaani-parkitusainetta edellä esitettyjen esimerkkien 3-14 mukaisesti, on seuraavat fysikaalimekaaniset tunnusarvot:

vetomurtolujuus	26-31 MPa;
venymä	13-14 %;
kulumiskestävyys (hankauskestävyys), kuivana	180-250 r/min.
märkänä	5,8-9,0 h/mm;
2 tunnin vesi-absorptio	42-45 %
hydroterminen pisyvyys	90-100 %.

Lisäksi tämän keksinnön mukaista titaani-parkitusainetta käyttäen valmistetulla nahalla on lisääntynyt vedenkestävyys, hikoilun kestävyys ja kestävyys homehtumista vastaan ja sitä voidaan varastoida pitkään laadun huonontumatta.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä titaaniparkitusaineen valmistamiseksi lähtien sulfaattiliuoksista, jotka sisältävät titaani- ja ferriferroioneja, lisäämällä lähtöliuokseen hapetinta ja sen jälkeen ammoniumsulfaattia ja rikkihappoa diammoniumtitanyylibis(sulfaatti)monohydraatin $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ saostamiseksi sekä stabiloimalla mainittu kaksoissuola ammoniumsulfaatilla, t u n n e t t u siitä, että lähtösulfaattiliuokseen lisätään hapettimena peroksititaanikompleksin sulfaattiliuosta siten, että kompleksin jäännöspitoisuus lähtöliuoksessa tulee olemaan 0,01-2 g/l, laskettuna titaanidioksidina.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kaksoissuolaa $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ saostetaan, kunnes sitä on muodostunut 75-85 %:n määrä laskettuna titaanidioksidina, sitten saostettu kaksoissuola erotetaan ja pestään, suodos ja pesuvedet yhdistetään ja yhdistelmää käsitellään ammoniumsulfaatilla kaksoissuolan jälkisaostamiseksi, joka erotetaan ja palautetaan lähtöliuokseen.

3. Menetelmä vuotien parkitsemiseksi, joista kalkki on poistettu, t u n n e t t u siitä, että vuotia käsitellään ensin parkitusta aktivoivilla aineilla, jotka ovat disulfodinaftyylimetaanin natriumsuola, ftaalihappoanhydridi, aluminiumaluna, aluminiumaluna yhdessä urotropiinin kanssa, ammoniumtitanyylisulfaatti tai lignosulfonihappoihin dispergoituneet fenoli-oligomeerit, minkä jälkeen vuotia käsitellään titaaniparkitusaineella, joka on valmistettu lisäämällä sulfaattiliuokseen, joka sisältää titaani- ja ferriferroioneja, hapettimena peroksititaanikompleksin sulfaattiliuosta siten, että kompleksin jäännöspitoisuus lähtöaineliuoksessa tulee olemaan 0,01-2 g/l, laskettuna titaanidioksidina, ja sen jälkeen ammoniumsulfaattia ja rikkihappoa diammoniumtitanyylibis(sulfaatti)monohydraatin $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ saostamiseksi edullisesti määrässä 75-85 %, laskettuna titaanidioksidina, sekä erottamalla ja pesemällä mainittu kaksoissuola.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että parkitusta aktivoivana aineena käytetään disulfodinaftyylimetaanin natriumsuolaa 1,5-2,5 %:n määrä laskettuna vuotien painosta.

5. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että parkitusta aktivoivana aineena käytetään ftaali-
happoanhydridiä 1,2-2,2 %:n määrä laskettuna vuotien painosta.

6. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että parkitusta edistävänä aineena käytetään aluminium-
alunaa 1-3 %:n määrä laskettuna vuotien painosta.

7. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että parkitusta aktivoivana aineena käytetään alumi-
niumalunan ja urotropiinin seosta 1,8-5 %:n määrä laskettuna vuo-
tien painosta, komponenttien välisen suhteen ollessa välillä 0,5:1
ja 3,4:1.

8. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että parkitusta aktivoivana aineena käytetään ammonium-
titanyylisulfaattia 5-15 %:n määrä laskettuna vuotien painosta.

9. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että parkitusta aktivoivana aineena käytetään ligno-
sulfonihappoihin dispergoituja fenoli-oligomeerejä 2,5-5,0 %:n
määrä laskettuna vuotien painosta.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että vuodat kromataan ennen niiden käsittelyä ligno-
sulfonihappoihin dispergoituilla fenoli-oligomeereillä.

11. Menetelmä sellaisten vuotien parkitsemiseksi, joista
kalkki on poistettu, tai sellaisten vuotien parkitsemiseksi, jois-
ta kalkki on poistettu ja jotka on peitattu, tai sellaisten vuo-
tien parkitsemiseksi, joista kalkki on poistettu ja jotka on pei-
tattu ja kromattu, t u n n e t t u siitä, että parkitus suorite-
taan käyttämällä titaaniparkitusainetta, joka on valmistettu lisää-
mällä sulfaattiliuokseen, joka sisältää titaani- ja ferriferroione-
ja, hapettimena peroksititaanikompleksin sulfaattiliuosta siten,
että kompleksin jäännöspitoisuus lähtöaineliuoksessa tulee olemaan
0,01-2 g/l, laskettuna titaanidioksidina, ja sen jälkeen ammonium-
sulfaattia ja rikkihappoa diammoniumtitanyylibis(sulfaatti)monohyd-
raatin $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ saostamiseksi edullisesti määrässä 75-
85 %, laskettuna titaanidioksidina, sekä erottamalla ja pesemällä
mainittu kaksoissuola, jolloin parkitus suoritetaan kompleksin muodostavan aineen
läsnäollessa, joka on maitohappo, aluminiumaluna tai synteettisten rasvahappojen
kondensaatiotuotteet trietanoliamiinin kanssa, ja jolloin kompleksin

muodostavia aineita lisätään määrässä 0,5-2,0 % laskettuna vuotien painosta.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että parkituksesta saatua nahkapuolivalmistetta käsi-
tellään kloropreenikautsu-lateksilla määrässä 1-6 % laskettuna
vuotien kuivapainosta.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av ett titangravmedel utgående från sulfatlösningar, vilka innehåller titan- och ferriferrojoner, genom att sätta till utgångslösningen ett oxidationsmedel och därefter ammoniumsulfat och svavelsyra för utfällning av diammoniumtitanylbis(sulfat)monohydrat $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ samt stabiliserar nämnda dubbelsalt med ammoniumsulfat, k ä n n e t e c k n a t därav, att till utgångssulfatlösningen sätts såsom oxidationsmedel en sulfatlösning av ett peroxititankomplex sålunda, att resthalten av komplexet i utgångslösningen kommer att bli 0,01-2 g/l beräknat såsom titandioxid.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att dubbelsaltet $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ utfälls tills det bildats i en mängd av 75-85 % beräknat såsom titandioxid, sedan separeras och tvättas det utfällda dubbelsaltet, filtratet och tvättvattnen kombineras och kombinationen behandlas med ammoniumsulfat för att efterutfälla dubbelsaltet, vilket avskiljes och återförs till utgångslösningen.

3. Förfarande för garvning av avkalkade hudar, k ä n n e t e c k n a t därav, att hudarna först behandlas med garvning aktiverande ämnen, vilka utgörs av natriumsaltet av disulfodinafitylmetan, ftalsyraanhydrid, aluminiumalun, aluminiumalun tillsammans med urotropin, ammoniumtitanylsulfat eller fenololigomerer dispergerade i lignosulfonsyror, varefter hudarna behandlas med ett titangravmedel, vilket framställts genom att sätta till en sulfatlösning, vilken innehåller titan- och ferriferrojoner, såsom oxidationsmedel en sulfatlösning av ett peroxititankomplex sålunda, att resthalten av komplexet i utgångslösningen kommer att bli 0,01-2 g/l, beräknat såsom titandioxid, och därefter ammoniumsulfat och svavelsyra för utfällning av diammoniumtitanylbis(sulfat)monohydrat $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ företrädesvis i en mängd av 75-85 %, beräknat såsom titandioxid, samt separera och tvätta nämnda dubbelsalt.

4. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att såsom det garvning aktiverande ämnet används natriumsaltet av disulfodinafitylmetan i en mängd av 1,5-2,5 % beräknat på vikten av hudarna.

5. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att såsom det garvning aktiverande ämnet används ftalsyra-anhydrid i en mängd av 1,2-2,2 % beräknat på vikten av hudarna.
6. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att såsom det garvning aktiverande ämnet används aluminiumalun i en mängd från 1 till 3 % av vikten av hudarna.
7. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att såsom det garvning aktiverande ämnet används en blandning av aluminiumalun med urotropin i en mängd av 1,8-5 %, beräknat på vikten av hudarna, varvid förhållandet mellan komponenterna föreligger mellan 0,5:1 och 3,4:1.
8. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att såsom det gravning aktiverande ämnet används ammoniumtitanylsulfat i en mängd av 5-15 % beräknat på vikten av hudarna.
9. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att såsom det garvning aktiverande ämnet används fenololigomerer dispergerade i lignosulfonsyror i en mängd av 2,5-5,0 % beräknat på vikten av hudarna.
10. Förfarande enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a t därav, att hudarna förkromas före deras behandling med fenololigomerer dispergerade i lignosulfonsyror.
11. Förfarande för garvning av avkalkade hudar eller avkalkade och betade hudar, eller avkalkade, betade och förkromade hudar, k ä n n e t e c k n a t därav, att garvningen utförs under användning av ett titangarvmedel, vilket framställts genom att sätta till en sulfatlösning, vilken innehåller titan- och ferriferrojoner, såsom oxidationsmedel en sulfatlösning av ett peroxititankomplex sålunda, att resthalten av komplexet i utgångslösningen kommer att bli 0,01-2 g/l, beräknat såsom titandioxid och därefter ammoniumsulfat och svavelsyra för utfällning av diammoniumtitanylbis(sulfat)-monohydrat $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ företrädesvis i en mängd av 75-85 %, beräknat såsom titandioxid, samt separera och tvätta nämnda dubbelsalt, varvid gravningen utförs i närvaro av ett komplexbildande medel, vilket utgörs av mjölksyra, aluminiumalun eller kondensationsprodukter av syntetiska fettsyror med trietanolamin, och varvid de komplexbildande medlen tillsätts i en mängd av 0,5-2,0 % beräknat på vikten av hudarna.
12. Förfarande enligt patentkravet 11, k ä n n e t e c k n a t därav, att det från garvningen erhållna halvfabrikatet av läder behandlas med en kloroprengummi-latex i en mängd av 1-6 % beräknat på torrvikten av hudarna.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 3 938 951 (C 14 C 3/04),
3 852 431 (C 01 C 1/24).