



EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 Anmeldenummer: **79162490.4**

 Int. Cl.³: **C 14 C 3/00**
C 14 C 3/06, C 01 B 33/26

 Anmeldetag: **17.07.79**

 Priorität: **20.07.78 DE 2831846**

 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.02.80 Patentblatt 80/3

 Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

 Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
Postfach 1100
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

 Erfinder: **Plapper, Jürgen, Dr.**
Kalstert 156
D-4010 Hilden(DE)

 Erfinder: **Schumann, Klaus, Dr.**
Matthias-Claudius-Strasse 2
D-4006 Erkrath(DE)

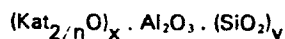
 Erfinder: **Arndt, Emanuel**
Vagedesstrasse 2
D-4000 Düsseldorf(DE)

 Erfinder: **Ruscheinsky, Emil**
Finkenweg 11
D-5090 Leverkusen 3(DE)

 Verwendung wasserunlöslicher Aluminiumsilikate bei der Lederherstellung.

 In Gerbflotten für Möbel- und Rindoberleder wird eine Kombination aus: (1) wasserunlöslichen, bevorzugt Wasser enthaltenden Aluminiumsilikaten der Formel

skonzentrationen liegen bei 10 - 50 g/l Aluminiumsilikat, 1 - 20 g/l ester-, methan- oder amidgruppenhaltigen Carbonsäuren und 1 - 20 g/l Di- oder Tricarbonsäure, bzw. -ester.



Kat = Alkalimetallion (vorzugsweise : Na) und oder zwei- oder dreiwertiges Kation n = 1 - 3; x = 0,5 - 1,8; y = 0,8 - 50 (1,3-20) mit 0,1 µ bis 5 mm Partikelgrösse und einem Ca-Bindevermögen von 0 - 200 mg CaO/g Aktivsubstanz; (2) ester- und/oder urethan und/oder amidgruppenhaltigen Carbonsäuren vom bevorzugten Molekulargewicht 170 - 30000 (310 - 10000) mit mindestens 2 Carboxylgruppen im Molekül, die durch Umsetzung von Di- und/oder Polycarbonsäuren mit hydroxy- und/oder aminogruppenhaltigen Verbindungen wie Diaminoäthan, Aminoäthanol, Diaminopropan, Diaminohexan, Diaminocyclohexan oder Diaminodicyclohexan erhalten werden; und gegebenenfalls (3) aliphatischen oder aromatischen Di- und/oder Tricarbonsäuren (C₂₋₈) und/oder deren wasserlöslichen hydrolysierbaren Teilestern mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen (C₁₋₈) z.B. Adipinsäure oder deren Monomethylester eingesetzt. Die Anwendung-

EP 0 007 555 A1

4000 Düsseldorf, den 18.7.1978
Henkelstraße 67

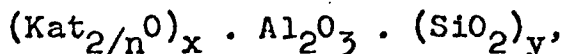
HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente
Dr. Bz/Et

P a t e n t a n m e l d u n g

D 5762

"Verwendung wasserunlöslicher Aluminiumsilikate bei der Lederherstellung"

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung wasserunlöslicher, vorzugsweise Wasser enthaltender Aluminiumsilikate der allgemeinen Formel



- in der Kat ein Alkalimetallion und/oder ein zweiwertiges und/oder ein dreiwertiges Kation, n eine Zahl von 1 - 3, x eine Zahl von 0,5 - 1,8, y eine Zahl von 0,8 - 50, vorzugsweise 1,3 - 20 bedeuten, mit einer Partikelgröße von 0,1 μ bis 5 mm, die ein Calciumbindevermögen von 0 - 200 mg^{CaO}/g wasserfreier Aktivsubstanz aufweisen, in Verbindung mit ester- und/oder urethan- und/oder amidgruppenhaltigen Carbonsäuren bei der Lederherstellung.
- 15 Eines der aktuellsten Probleme bei der Lederherstellung ist der teilweise oder vollständige Ersatz von Hilfsmitteln, die die Abwässer der Betriebe stark belasten.

Dies ist neben der Entfettung und Vorgerbung von Pickelblößen insbesondere bei der Gerbung von Pelzfellen und Leder der Fall. Bei den Prozessen der Lederherstellung werden außer den Gerbstoffen sonstige Hilfsmittel, wie
5 Löse- und Entfettungsmittel, Tenside, Elektrolyte, Phosphate, Neutralisationsmittel usw. eingesetzt.

Die Erfindung hat zum Ziel, den Chemikalieneinsatz und die Abwasserbelastung bei der Lederherstellung zu vermindern. Zu diesem Zweck werden erfindungsgemäß be-
10 stimmte Aluminiumsilikate in Kombination mit ester- und/oder urethan- und/oder amidgruppenhaltigen Carbonsäuren eingesetzt, die eine erhebliche Reduzierung der üblicherweise verwendeten Hilfsmittel, insbesondere der Chromgerbstoffe, ermöglichen und infolge ihrer
15 ökologische Unbedenklichkeit zu einer wesentlichen Verbesserung der Abwassersituation führen.

Die weitaus bedeutendste Gerbungsart ist die Chromgerbung. Sie beruht auf der Azidokomplexbildung und der Agglomeration der basischen Chromsalze mit den
20 Carboxylgruppen des Kollagens.

Daneben besitzen auch andere basische Metallsalze wie die des Eisens, Aluminiums, Zirkons, Titans und des Siliciums gerbende Eigenschaften. In der Praxis durch-
gesetzt haben sich jedoch lediglich bestimmte Aluminium-
25 und Zirkonsalze als Kombinationsgerbstoffe. Siliciumverbindungen werden praktisch nicht eingesetzt, da die Ausgangsmaterialien, meist spezielle Wassergläser, im sauren Gerbmedium schwierig zu handhaben sind. Zusätzlich
ist die Lederqualität speziell nach Alterung meist unge-
30 nügend, da Verhärtung, spröder Griff und Verlust der Reißfestigkeit eintreten können.

Der Einsatz der Aluminiumsilikate in Kombination mit ester- und/oder urethan- und/oder amidgruppenhaltige Carbonsäuren, insbesondere bei der Chromgerbung bzw. der Kombinationsgerbung mit Chrom-, Aluminium- und Siliziumgerbstoffen führt zu folgenden Vorteilen:

- 10 Durch eine Verminderung der Menge an Chromgerbstoffen sowie eine sehr hohe Chrom-Auszehrung der Gerbb Brühen, wobei eine Reduzierung des Restchromgehaltes der Flotten bis auf 0,2 g/l Chromoxid zu erzielen ist, wird eine erhebliche Entlastung der Abwässer der Gerbereien erreicht. Bereits der alleinige Einsatz der Aluminiumsilikate bringt eine beachtliche Reduzierung des Restchromgehaltes der Flotten, die
- 15 aber durch die Kombination der Aluminiumsilikate mit den ester- und/oder urethan- und/oder amidgruppenhaltige Carbonsäuren noch wesentlich verbessert werden kann. Diese hohe Chromauszehrung der Gerbb Brühen bringt neben der Entlastung der Abwässer zusätzlich einen wirtschaftlicheren Einsatz der Chromgerbstoffe.
- 20 Das Eindringvermögen und die Verteilung der Kombinationsgerbstoffe in der Haut wird erhöht, wobei die Nachteile der üblichen Siliziumgerbstoffe vermieden werden, da sich die Aluminiumsilikate in dem bei der Gerbung vorliegenden sauren Medium mit pH-Werten um 3 - 4,5 zu
- 25 Aluminiumsalzen und polymeren Kieselsäuren in feinsten Verteilung auflösen.

Bei der Kombinationsgerbung wirken die Aluminiumsilikate durch den eigenen Säureverbrauch selbstabstumpfend. Auf den Einsatz zusätzlicher Abstumpfungsmittel kann daher

verzichtet werden. Die Gerbflotte zeigt bei der Abstumpfung eine verbesserte Stabilität und die Durchgerbung der Häute wird verstärkt. Insgesamt wird die Prozeßführung bei der Gerbung flexibler und sicherer.

- 5 Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß bei der erfindungsgemäßen Verwendung der bestimmten Aluminiumsilikate in Kombination mit ester- und/oder urethan- und/oder amidgruppenhaltigen Carbonsäuren eine bessere Lederqualität, eine Verbesserung der Wirtschaftlichkeit
10 des Chromgerbverfahrens und eine Verringerung der Umweltbelastung erreicht wird.

Die ester- und/oder urethan- und/oder amidgruppenhaltigen Carbonsäuren können zusammen mit den Aluminiumsilikaten bei der Chromgerbung von Leder eingesetzt werden. Mit
15 Vorteil kann aber die Zugabe der genannten Carbonsäuren bereits im stark sauren Pickel, also vor Beginn der eigentlichen Gerbung erfolgen, da hierdurch ein hoher Chromgehalt des Leders bei besonders gleichmäßiger Verteilung erreicht wird.

- 20 Als erfindungsgemäß zu verwendende ester- oder urethan- und/oder amidgruppenhaltige Carbonsäuren kommen solche in Betracht, die Molgewichte von etwa 170 - 30 000, vorzugsweise 310 - 10 000 aufweisen und pro Molekül mindestens 2 Carboxylgruppen besitzen.

- 5 -

Die für das erfindungsgemäße Verfahren einzusetzenden
Produkte können nach an sich bekannten Verfahren her-
gestellt werden (vgl. z. B. E. Müller, Houben-Weyl,
"Methoden der organischen Chemie", Bd. XIV/2, 1963,
5 S. 16 ff). Die carboxygruppenhaltigen Produkte werden
demnach durch Umsetzung von Hydroxy- und/oder Amino-
gruppen-haltigen Verbindungen im Molverhältnis

$$\frac{-\text{COOH}}{-\text{NH}_2/\text{OH}} \geq 1$$

erhalten. Das Molegewicht der resultierenden Produkte be-
10 trägt im allgemeinen mehr als 170 und weniger als 100 000;
die Substanzen enthalten mindestens 2 COOH-Gruppen.

Da diese Verbindungen bei der Polykondensation nie ein-
deutig zu den theoretisch berechenbaren Produkten kon-
densieren, ist die Bildung noch höhermolekularer Pro-
15 dukte nicht ausgeschlossen.

Bevorzugt sind allerdings solche Produkte, die zu mehr
als 90 % im Molegewichtsbereich 170 - 30 000 und beson-
ders bevorzugt im Verhältnis 310 - 10 000 liegen.

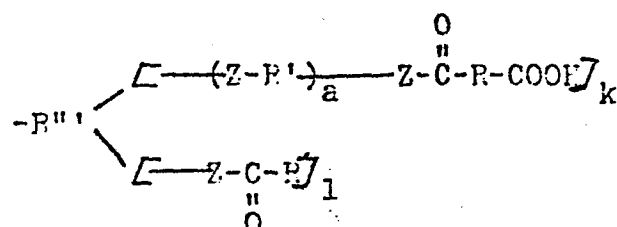
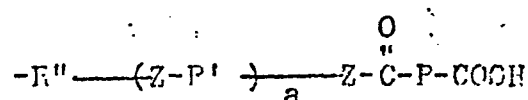
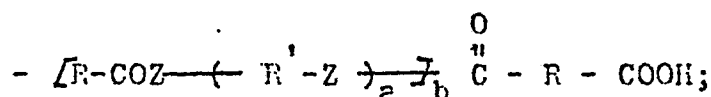
- 6 -

Die resultierenden Substanzen lassen sich z. B. mit folgender allgemeinen Formel darstellen:



wobei

5 X für folgende Reste stehen kann:



in diesen Formeln bedeuten

- 10 a und b ganze Zahlen von 0 bis 100, bevorzugt von 1 bis 20.
k und l ganze Zahlen von 0 bis 6, wobei k und l im allgemeinen weniger als 6 oder gleich 6 ist
n ganze Zahl von 0 bis 20
- 15 R $-(\text{CH}_2)_n-$; gegebenenfalls alkylsubstituierter Phenylrest,
R' $-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{CH}_3)-, -(\text{CH}_2)_n-$
R'' R oder R'
R''' Rest eines mehrwertigen Alkohols z. B. Sorbit, Glycerin, Trimethylolpropan
- 20 Z $-\text{N}-; -\text{O}-; -\text{S}-; -\overset{\text{CH}_2\text{OH}}{\underset{|}{\text{N}}}; -\overset{\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{N}}}$.

Als Ausgangssubstanzen eignen sich gegebenenfalls halogenierte Polycarbonsäuren, vorzugsweise Dicarbonsäuren wie z.B. Adipin-, Glutar-, Oxal-, Malon-, Malein-, Terephthalsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Bernsteinsäure Fumarsäure, Asparaginsäure, Glutaminsäure.

Als Hydroxyverbindung können folgende Substanzen eingesetzt werden: Alkohole wie Alkanole, Alkenole, Alkinole, Dirole, Polyole, Aminoalkohole, Ätheralkohole. Bevorzugt werden Glykole wie Äthylenglykol, Diäthylen-,
10 Triäthylenglykol, Polyäthylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykol, Butylenglykol, Dibutylenglykol, Polybutylenglykol, Aminoäthanol, N-Alkyl-diäthanolamin, Stearylalkohol, Oleylalkohol, Trimethylolpropan, Glycerin, Zuckeralkohole wie
15 z.B. Sorbit verwandt.

Auch Amido- oder Urethan-gruppenhaltige Verbindungen sind für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet. So eignen sich z.B. Verbindungen wie sie zur Herstellung von Polyesteramiden eingesetzt werden, wie Diamino-
20 äthan, Aminoäthanol, Diaminopropan, Diaminohexan, Diaminocyclohexan, Diaminodicyclohexylmethan.

Geeignete ester-, urethan- oder amidgruppenhaltige Carbonsäuren werden beispielsweise erhalten durch Umsetzung von jeweils 2 Mol Adipinsäure oder Terephthalsäureanhydrid oder Malonsäuredimethylester mit jeweils
5 1 Mol Diäthylenglykol oder Dipropylenglykol oder Hexandiol-1,6 oder Octadecandiol-1,12 oder Hexamethyldiamin, oder von 5 Mol Adipinsäure oder Terephthalsäureanhydrid mit 3 Mol Trimethylolpropan usw.. Die Polyester können auch weiterhin z. B. mit Glutarsäure oder Ammoniak umgesetzt werden. Weitere Beispiele für geeignete Verbindungen finden sich in DE-OS 26 26 430, Seite 12 - 17.

Die ester-, urethan- oder amidgruppenhaltigen Carbonsäuren können mit besonderem Vorteil zusammen mit Di- und/oder Tricarbonsäuren und/oder deren wasserlöslichen
15 hydrolysierbaren Teilestern bei der Chromgerbung eingesetzt werden. Beispiele für derartige Verbindungen sind aliphatische und/oder aromatische Carbonsäuren mit 2-8 C-Atomen in der Kette, wie z. B. Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure,
20 Zitronensäure. Diese Säuren können auch in Form ihrer hydrolysierbaren Teilester Verwendung finden, z. B. mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen mit 1 - 6 C-Atomen, wie Methanol, Äthanol, n- und Isopropanol, Butanole, Amylalkohole, Äthylen-, Propylen- Butylenglykole, Glyzerin,
25 Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit. Bevorzugt werden die Monoester zwei- oder dreiwertiger Säuren, da diese im sauren Medium, z. B. Pickel- oder Gerbflotte, verhältnismäßig rasch hydrolysieren.

Bei den erfindungsgemäß einzusetzenden Aluminiumsili-
katen handelt es sich um amorphe, kristalline, synthe-
tische und natürliche Produkte, die die vorstehend
genannten Bedingungen erfüllen. Besondere Bedeutung
5 kommt dabei den Produkten zu, bei denen in der allge-
meinen Formel Kat ein Alkalimetallion, vorzugsweise
Natriumion, x eine Zahl von 0,7 - 1,5, y eine Zahl
von 0,8 - 6, vorzugsweise 1,3 - 4 bedeutet, deren
Partikelgröße 0,1 bis 25 μ , vorzugsweise 1 - 12 μ
10 beträgt und die ein Calciumbindevermögen von 20 - 200 mg
CaO/g wasserfreier Aktivsubstanz besitzen. Die gleiche
Bedeutung ist den Produkten beizumessen, die mit den
genannten in der Bedeutung von Kat , x , y und dem
Calciumbindevermögen übereinstimmen und sich lediglich
15 durch eine Partikelgröße von mehr als 25 μ bis 5 mm
unterscheiden.

Derartige Alkalialuminiumsilikate lassen sich in
einfacher Weise synthetisch herstellen, z. B. durch
Reaktion von wasserlöslichen Silikaten mit wasserlös-
20 lichen Aluminaten in Gegenwart von Wasser. Zu diesem
Zweck können wäßrige Lösungen der Ausgangsmaterialien
miteinander vermischt oder eine in festem Zustand vor-
liegende Komponente mit der anderen, als wäßrige Lösung
vorliegenden Komponente, umgesetzt werden. Auch durch
25 Vermischen beider, in festem Zustand vorliegenden
Komponenten erhält man bei Anwesenheit von Wasser
die gewünschten Aluminiumsilikate. Auch aus $Al(OH)_3$,
 Al_2O_3 oder SiO_2 lassen sich durch Umsetzen mit Alkali-
silikat- bzw. Aluminatlösungen Alkalialuminiumsilikate
30 herstellen. Schließlich bilden sich derartige Substanzen
auch aus der Schmelze, jedoch erscheint dieses Ver-
fahren wegen der erforderlichen hohen Schmelztempera-
turen und der Notwendigkeit, die Schmelze in fein-

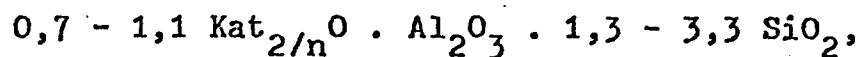
verteilte Produkte überführen zu müssen, wirtschaftlich weniger interessant.

Die durch Fällung hergestellten oder nach anderen Verfahren in feinverteiltem Zustand in wäßrige Suspension überführten Alkalialuminiumsilikate können durch Erhitzen auf Temperaturen von 50 - 200°C vom amorphen in den gealterten bzw. in den kristallinen Zustand überführt werden. Das in wäßriger Suspension vorliegende, amorphe oder kristalline Alkalialuminiumsilikat läßt sich durch Filtration von der verbleibenden wäßrigen Lösung abtrennen und bei Temperaturen von z. B. 50 - 800°C trocknen. Je nach den Trocknungsbedingungen enthält das Produkt mehr oder weniger gebundenes Wasser. Wasserfreie Produkte erhält man bei 800°C. Bevorzugt sind jedoch die wasserhaltigen Produkte, insbesondere solche, wie sie bei Trocknung bei 50 - 400°C, insbesondere 50 - 200°C erhalten werden. Geeignete Produkte können auf ihr Gesamtgewicht bezogen z.B. Wassergehalte von ca. 2 - 30 % aufweisen, meist ca. 8 - 27 %.

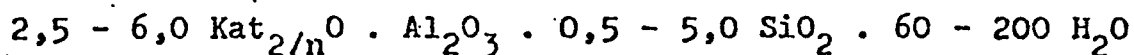
Zur Ausbildung der gewünschten geringen Teilchengrößen von 1 - 12 μ können bereits die Fällungsbedingungen beitragen, wobei man die miteinander vermischten Aluminat- und Silikatlösungen - die auch gleichzeitig in das Reaktionsgefäß geleitet werden können - starken Scherkräften aussetzt, indem man z.B. die Suspension intensiv rührt. Stellt man kristallisierte Alkalialuminiumsilikate her - diese werden erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzt - , so verhindert man die Ausbildung größer, gegebenenfalls sich durchdringender Kristalle durch langsames Rühren der kristallisierenden Masse.

Trotzdem kann beim Trocknen eine unverwünschte Agglomeration von Kristallpartikeln eintreten, so daß es sich empfehlen kann, diese Sekundärteilchen in geeigneter Weise, z. B. durch Windsichten zu entfernen. Auch
 5 in größerem Zustand anfallende Alkalialuminiumsilikate, die auf die gewünschte Korngröße gemahlen worden sind, lassen sich verwenden. Hierzu eignen sich z. B. Mühlen und/oder Windsichter bzw. deren Kombinationen.

Bevorzugte Produkte sind z. B. synthetisch hergestellte
 10 kristalline Alkalialuminiumsilikate der Zusammensetzung



in der Kat ein Alkalikation, vorzugsweise ein Natrium-
 kation, darstellt. Es ist vorteilhaft, wenn die Alkali-
 aluminiumsilikat-Kristallite abgerundete Ecken und
 15 Kanten aufweisen. Will man die Alkalialuminiumsilikate mit abgerundeten Ecken und Kanten herstellen, so geht man mit Vorteil von einem Ansatz aus, dessen molare Zusammensetzung vorzugsweise im Bereich



20 liegt, wobei $\text{Kat}_{2/n}$ die oben angegebene Bedeutung hat und insbesondere das Natriumion bedeutet. Dieser Ansatz wird in üblicher Weise zur Kristallisation gebracht. Vorteilhafterweise geschieht dies dadurch, daß man den Ansatz wenigstens 1/2 Stunde auf 70 - 120°C, vorzugs-
 25 weise auf 80 - 95°C unter Rühren erwärmt. Das kristalline Produkt wird auf einfache Weise durch Abtrennen der flüssigen Phase isoliert. Gegebenenfalls empfiehlt es sich, die Produkte vor der Weiterverarbeitung mit Wasser nachzuwaschen und zu trocknen. Auch beim Arbeiten mit

5 einem Ansatz, dessen Zusammensetzung wenig von der oben angegebenen abweicht, erhält man noch Produkte mit abgerundeten Ecken und Kanten, insbesondere, wenn sich die Abweichung nur auf einen der oben angegebenen vier Konzentrationsparameter bezieht.

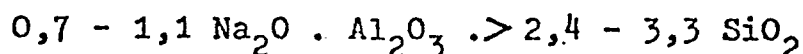
10 Ferner lassen sich erfindungsgemäß auch solche feinteiligen wasserunlöslichen Alkalialuminiumsilikate verwenden, die in Gegenwart von wasserlöslichen anorganischen oder organischen Dispergiermitteln gefällt und gealtert bzw. kristallisiert worden sind. Derartige Produkte sind in technisch einfacherer Weise zugänglich. Als wasserlösliche organische Dispergiermittel eignen sich Tenside, nichttensidartige aromatische Sulfonsäuren und Verbindungen mit Komplexbildungsvermögen für Calcium.

15 Die genannten Dispergiermittel können in beliebiger Weise vor oder während der Fällung in das Reaktionsgemisch eingebracht werden, sie können z. B. als Lösung vorgelegt oder in der Aluminat- und/oder Silikatlösung aufgelöst werden. Besonders gute Effekte werden erzielt,

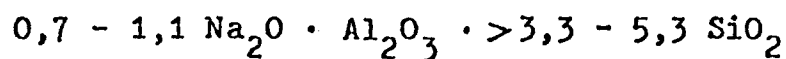
20 wenn das Dispergiermittel in der Silikatlösung gelöst wird. Die Menge des Dispergiermittels sollte wenigstens 0,05 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 - 5 Gew.-% betragen, bezogen auf den gesamten Fällungsansatz. Zum Altern bzw. Kristallisieren wird das Fällungsprodukt 1/2 - 24

25 Stunden auf Temperaturen von 50 - 200°C erhitzt. Aus der Vielzahl brauchbarer Dispergiermittel sind z. B. Natriumlauryläthersulfat, Natriumpolyacrylat, Hydroxyäthandiphosphonat und andere zu nennen.

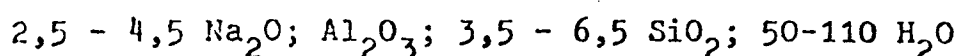
30 Eine in ihrer Kristallstruktur besondere Variante der erfindungsgemäß einzusetzenden Alkalialuminiumsilikate stellen Verbindungen der allgemeinen Formel



Eine weitere Variante der erfindungsgemäß einzusetzenden feinteiligen, wasserunlöslichen Alkalialuminiumsilikate stellen Verbindungen der Formel



- 5 dar. Bei der Herstellung derartiger Produkte geht man von einem Ansatz aus, dessen molare Zusammensetzung vorzugsweise im Bereich



- 10 liegt. Dieser Ansatz wird in üblicher Weise zur Kristallisation gebracht. Vorteilhafterweise geschieht dies dadurch, daß man den Ansatz unter kräftigem Rühren wenigstens 1/2 Stunde auf 100 - 200°C, vorzugsweise auf 130 - 160°C erwärmt. Das kristalline Produkt wird auf einfache Weise durch Abtrennen der flüssigen Phase isoliert.
- 15 Gegebenenfalls empfiehlt es sich, die Produkte vor der Weiterverarbeitung mit Wasser nachzuwaschen und bei Temperaturen von 20 - 200°C zu trocknen. Die so getrockneten Produkte enthalten noch gebundenes Wasser. Stellt man die Produkte in der beschriebenen Weise her, so erhält man sehr feine Kristallite, die sich zu kugeligen
- 20 Partikeln, eventuell zu Hohlkugeln von ca. 1 bis 4 µ Durchmesser zusammenlagern.

- Für die erfindungsgemäße Verwendung sind ferner Alkalialuminiumsilikate geeignet, die sich aus calciniertem
- 25 (destrukturiertem) Kaolin durch hydrothermale Behandlung mit wäßrigem Alkalihydroxid herstellen lassen. Den Produkten kommt die Formel



zu, wobei Kat ein Alkalikation, insbesondere ein

Natriumkation bedeutet. Die Herstellung der Alkalialuminiumsilikate aus calciniertem Kaolin führt ohne besonderen technischen Aufwand direkt zu einem sehr feinteiligen Produkt. Die hydrothermale Behandlung des zuvor
5 bei 500 bis 800°C calcinierten Kaolins mit wässrigem Alkalihydroxid wird bei 50 bis 100°C durchgeführt. Die dabei stattfindende Kristallisationsreaktion ist im allgemeinen nach 0,5 - 3 Stunden abgeschlossen.

Marktgängige, geschlämmte Kaoline bestehen überwiegend
10 aus dem Tonmineral Kaolinit mit der ungefähren Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, das eine Schichtstruktur aufweist. Um daraus durch hydrothermale Behandlung mit Alkalihydroxid zu den erfindungsgemäß zu verwendenden Alkalialuminiumsilikaten zu gelangen, ist zunächst eine
15 Destrukturierung des Kaolins erforderlich, die am zweckmäßigsten durch zwei- bis vierstündiges Erhitzen des Kaolins auf Temperaturen von 500 bis 800°C erfolgt. Dabei entsteht aus dem Kaolin der röntgenamorphe wasserfreie Metakaolin. Außer durch Calcinierung läßt sich die
20 Destrukturierung des Kaolins auch durch mechanische Behandlung (Mahlen) oder durch Säurebehandlung bewirken.

Die als Ausgangsmaterial brauchbaren Kaoline sind helle Pulver von großer Reinheit; allerdings ist ihr Eisengehalt mit ca. 2 000 bis 10 000 ppm. Fe wesentlich höher
20 als die Werte von 20 bis 100 ppm. Fe bei den durch Fällung aus Alkalisilikat- und Alkalialuminatlösungen hergestellten Alkalialuminiumsilikaten. Dieser höhere Eisengehalt in den aus Kaolin hergestellten Alkalialuminiumsilikaten ist nicht von Nachteil, da das Eisen
25 in Form von Eisenoxid fest in das Alkalialuminiumsilikatgitter eingebaut ist und nicht herausgelöst wird. Bei der hydrothermalen Einwirkung von Natriumhydroxid auf destrukturiertes Kaolin entsteht ein Natriumaluminiumsilikat mit einer kubischen, Faujasit-
30 ähnlichen Struktur.

Erfindungsgemäß einsetzbare Alkalialuminiumsilikate lassen sich aus calciniertem (destrukturiertem) Kaolin auch durch hydrothermale Behandlung mit wäßrigem Alkalihydroxid unter Zusatz von Siliciumdioxid oder einer Siliciumdioxid liefernden Verbindung herstellen. Das dabei im allgemeinen erhaltene Gemisch von Alkalialuminiumsilikaten unterschiedlicher Kristallstruktur besteht aus sehr feinteiligen Kristallpartikeln, die einen Durchmesser kleiner als $20\ \mu$ aufweisen und sich meist zu 100 % aus Teilchen kleiner als $10\ \mu$ zusammensetzen. In der Praxis führt man diese Umsetzung des destrukturierten Kaolins vorzugsweise mit Natronlauge und Wasserglas durch. Dabei entsteht ein Natriumaluminiumsilikat J, das in der Literatur mit mehreren Namen, z. B. als Molekularsieb 13 X oder Zeolith NaX bezeichnet wird (vgl. O. Grubner, P. Jiru und M. Rálek, "Molekularsiebe", Berlin 1968, S. 32, 85 - 89), wenn man den Ansatz bei der hydrothermalen Behandlung vorzugsweise nicht rührt, allenfalls geringe Scherenenergien einbringt, und mit der Temperatur vorzugsweise um $10 - 20^\circ\text{C}$ unter der Siedetemperatur (ca. 103°C) bleibt. Das Natriumaluminiumsilikat J weist eine dem natürlich vorkommenden Faujasit ähnliche, kubische Kristallstruktur auf. Die Umwandlungsreaktion kann insbesondere durch Rühren des Ansatzes, durch erhöhte Temperatur (Siedehitze bei Normaldruck oder im Autoklaven) und höhere Silikatmengen, d. h. durch ein molares Ansatzverhältnis $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ von wenigstens 1, insbesondere 1,0 - 1,45, so beeinflusst werden, daß neben bzw. statt Natriumaluminiumsilikat J das Natriumaluminiumsilikat F entsteht. Das Natriumaluminiumsilikat F wird in der Literatur als "Zeolith P" oder "Typ B" bezeichnet (vgl. D.W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves",

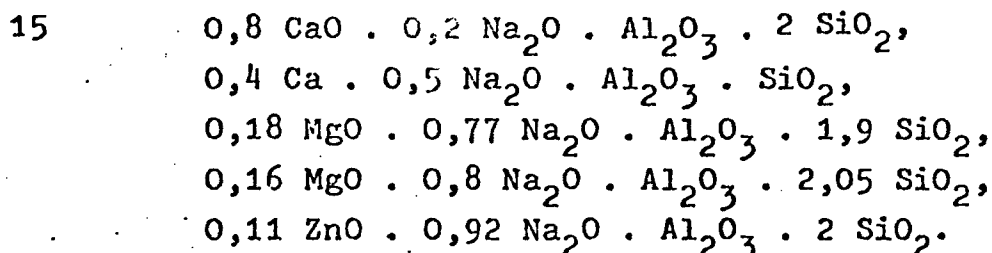
New York 1974, S. 72). Das Natriumaluminiumsilikat F besitzt eine den natürlich vorkommenden Zeolithen Gismondin und Garronit ähnliche Struktur und liegt in Form äußerlich kugelig erscheinender Kristallite
5 vor. Allgemein gilt, daß die Herstellungsbedingungen für das Natriumaluminiumsilikat F und für Gemische aus J und F weniger kritisch sind, als die für einen reinen Kristalltyp A.

Die vorstehend beschriebenen Typen verschiedener Alkali-
10 aluminiumsilikate lassen sich außer in der feinteiligen Form mit Partikelgrößen von 0,1 - 25 μ ohne Schwierigkeiten auch in gröberer Form mit Partikelgrößen von mehr als 25 μ bis 5 mm herstellen. Dies kann entweder dadurch geschehen, daß man die Maßnahmen, die ein
15 Kristallwachstum bzw. eine Agglomeratbildung verhindern, fortläßt oder daß man feinteilige Produkte nachträglich auf bekannte Weise in eine Granulatform überführt. Die gewünschte Partikelgröße läßt sich gegebenenfalls anschließend durch Mahlung und Windsichtung einstellen.

20 Für die erfindungsgemäße Verwendung bei der Lederherstellung in Kombination mit Ester- und/oder Urethan- und/oder Amidgruppen-haltigen Carbonsäuren eignen sich ferner Aluminiumsilikate, bei denen in der vorgenannten Formel Kat ein Alkalimetallion und/oder ein zwei- und/oder
25 dreiwertiges Kation ist, wobei Kat zu wenigstens 20 Mol-% aus Alkalimetallionen, vorzugsweise Natriumionen besteht, x eine Zahl von 0,7 - 1,5, n eine Zahl von 1 - 3, y eine Zahl von 0,8 - 6, vorzugsweise 1,3 - 4 bedeuten, mit einer Partikelgröße von 0,1 μ bis 5 mm und einem Calcium-
30 bindevermögen von 20 - 200 mg CaO/g wasserfreier Aktivsubstanz.

Zur Herstellung von zwei- oder dreiwertige Kationen enthaltenden Aluminiumsilikaten kann man in einigen Fällen die vorstehend zur Herstellung der Alkalialuminiumsilikate genannten Reaktionen mit solchen Aluminaten oder Silikaten durchführen, die bereits entsprechende Kationen in Salzform enthalten. Im allgemeinen werden entsprechende Aluminiumsilikate durch Ionenaustausch aus Alkalialuminiumsilikaten mit mehrwertigen Kationen, z.B. Calcium-, Magnesium-, Zink- oder Aluminiumionen in bekannter Weise erhalten.

Beispiele für Aluminiumsilikate, bei denen die Alkali-kationen teilweise durch mehrwertige Kationen, insbesondere Calcium-, Magnesium- oder Zinkionen ausgetauscht sind, können durch folgende Formeln angegeben werden:



Die Produkte enthalten etwa 8 - 27 Gew.-% Wasser. Sie können in kristalliner wie amorpher Form eingesetzt werden.

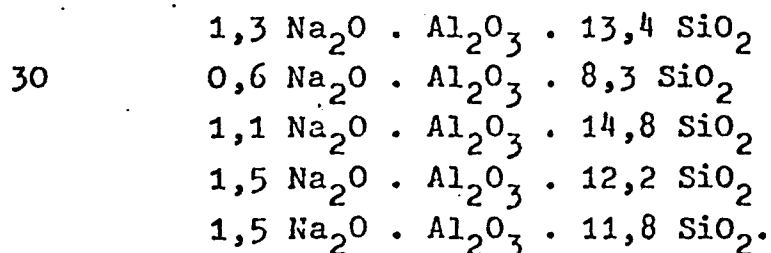
Weitere für die erfindungsgemäße Verwendung geeignete Aluminiumsilikate sind solche, bei denen in der vorgenannten Formel Kat ein Alkalimetallion und/oder ein zwei- und/oder ein dreiwertiges Kation, x eine Zahl von 0,5 - 1,8, y eine Zahl von 0,8 - 6, vorzugsweise 1,3 - 4, bedeuten, mit einer Partikelgröße von 0,1 μ bis 5 mm und einem Calciumbindevermögen von 0 bis <20 mg CaO/g wasserfreier Aktivsubstanz.

Zu den Aluminiumsilikaten dieser Gruppe zählen amorphe, kristalline, synthetische und natürliche Produkte. Sie lassen sich in einfacher Weise synthetisch herstellen, z.B. durch Reaktion von wasserlöslichen Silikaten mit wasserlöslichen Aluminaten in Gegenwart von Wasser, wie dies im Prinzip bereits in den vorstehenden Herstellungsverfahren beschrieben wurde. Als Beispiele für derartige Produkte lassen sich folgende Aluminiumsilikate nennen:

10	1,05 Na_2O . Al_2O_3 . 3,8 SiO_2	Ca-Bindevermögen 0 mg CaO/g,
	1,0 Na_2O . Al_2O_3 . 2,1 SiO_2	Ca-Bindevermögen 16 mg CaO/g,
	0,05 Na_2O . 0,94 CaO . Al_2O_3 . 1,92 SiO_2	Ca-Bindevermögen <15 mg CaO/g,
15	0,09 Na_2O . 0,82 MgO . Al_2O_3 . 2,38 SiO_2	Ca-Bindevermögen <15 mg CaO/g.

Für den erfindungsgemäßen Einsatz bei der Lederherstellung können auch Aluminiumsilikate dienen, bei denen in vorgenannter Formel Kat ein Alkalimetallion und/oder ein zwei- und/oder dreiwertiges Kation, x eine Zahl von 0,5 bis 1,8, y eine Zahl >6 bis 50, vorzugsweise >6 bis 20 bedeuten, mit einer Partikelgröße von 0,1 μ bis 5 mm und einem Calciumbindevermögen von 0 - 200 mg CaO/g wasserfreier Aktivsubstanz.

Derartige Aluminiumsilikate können amorph oder kristallin und synthetischer oder natürlicher Herkunft sein. Sie lassen sich in einfacher Weise synthetisch herstellen, z.B. durch Reaktion von wasserlöslichen Silikaten mit wasserlöslichen Aluminaten in Gegenwart von Wasser. Zu diesem Zweck können wäßrige Lösungen der Ausgangsmaterialien miteinander vermischt oder eine in festem Zustand vorliegende Komponente mit der anderen, als wäßrige Lösung vorliegenden Komponente, umgesetzt werden. Die Einführung mehrwertiger Kationen kann nach literaturbekannten Verfahren durch Austausch von einwertigen Kationen, z.B. Natriumionen, gegen zwei- und dreiwertige Kationen wie Calcium-, Magnesium-, Zink- oder Aluminiumionen erfolgen. Die natürlichen Aluminiumsilikate können neben den erwähnten Kationen auch noch andere Kationen in schwankender, meist geringer Menge enthalten. Hierzu zählen z.B. Lithium-, Kalium-, Thallium-, Mangan-, Kobalt-, Nickelionen. In synthetischen Aluminiumsilikaten können als Kationen auch quartäre Stickstoffverbindungen, wie z.B. Ammoniumionen in wechselnder Menge enthalten sein. Das Ausmaß der Beladung der Aluminiumsilikate mit den erwähnten Kationen hängt weitgehend von der Größe der Selektivitätskoeffizienten ab. Vorteilhafterweise werden jedoch solche Aluminiumsilikate der angegebenen allgemeinen Zusammensetzung verwendet, bei denen in der allgemeinen Formel Kat ein Alkalimetallion, vorzugsweise ein Natriumion darstellt. Beispiele für derartige Produkte lassen sich durch nachstehende Formeln wiedergeben:



- Ein wesentliches Kriterium für die erfindungsgemäße Verwendbarkeit aller vorstehend genannten Aluminiumsilikate ist deren wenigstens teilweise Säurelöslichkeit im pH-Bereich von 2,5 bis 5, vorzugsweise 3,5 bis 4,5. Die Produkte, die diese Forderung erfüllen, werden von einer Lösung aus 2,5 ml konzentrierter Ameisensäure in 100 ml Wasser wenigstens teilweise gelöst. Dieser Säurelöslichkeitstest wird in folgender Weise durchgeführt:
- 10 Eine Suspension von 2 g Aluminiumsilikat (bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz) in 100 ml destilliertem Wasser wird unter Rühren im Laufe von 8 - 30 Minuten bei einer Temperatur von 22°C langsam mit 2 ml konzentrierter Ameisensäure versetzt. Bei einem erfindungsgemäß verwendbaren Aluminiumsilikat muß sich nach der
- 15 Gesamtzugabe der 2 ml Ameisensäure ein pH-Wert der Suspension oberhalb von 2,5, zwischen 2,5 und 5,5, vorzugsweise zwischen 3,5 und 4,5 ergeben. Werden diese pH-Werte bei der Titration erreicht, so liegt ein Aluminiumsilikat vor, das im Hinblick auf sein Säurebindungsvermögen für den erfindungsgemäßen Einsatz geeignet ist. Produkte, bei denen nach dieser Methode ein pH-Wert außerhalb dieses Bereichs gefunden wird, besitzen entweder ein zu niedriges Säurebindevermögen oder eine zu
- 20 hohe Alkalität und sind im erfindungsgemäßen Sinne nicht verwendbar. Für reine Neutralisationszwecke, die nicht Gegenstand vorliegender Erfindung sind, können auch stärker alkalische Aluminiumsilikate zum Einsatz gelangen.
- 25

Das Ca-Bindevermögen kann in folgender Weise bestimmt werden:

- 1 l einer wäßrigen, 0,594 g CaCl_2 ($= 300 \text{ mg CaO/l} = 30^\circ \text{dH}$)
enthaltenden und mit verdünnter NaOH auf einen pH-Wert von
5 10 eingestellten Lösung wird mit 1 g Aluminiumsilikat,
berechnet als wasserfreies Produkt, versetzt. Dann wird
die Suspension 15 Minuten lang bei einer Temperatur von
22° C kräftig gerührt. Nach Abfiltrieren des Aluminium-
silikates bestimmt man die Resthärte x des Filtrates.
10 Daraus errechnet sich das Calciumbindevermögen in mg
CaO/g. Aluminiumsilikat nach der Formel: $(30-x) \cdot 10$.

- Die Gerbung von Pelzfellen und Leder wird in der üblichen
Weise durchgeführt. Pickel und Gerbung können in bekann-
ter Weise miteinander kombiniert werden. Anschließend
15 kann eine Fettung des Leders erfolgen. Bei der Chrom-
gerbung werden etwa 1 bis 50 g/l, vorzugsweise 15 - 30 g/l
Aluminiumsilikat, bezogen auf wasserfreies Produkt, in
der Gerbflotte eingesetzt. Die ester- und/oder urethan-
und/oder amidgruppenhaltigen Carbonsäuren werden in der
20 Gerbflotte in einer Menge von 1 bis 20 g/l eingesetzt.
Vorzugsweise kommen Umsetzungsprodukte aus Adipinsäure
und Dipropylenglykol ($\text{COOH} : \text{OH} = 2 : 1$) bzw. Umsetzungs-
produkte aus Adipinsäure und Trimethylolpropan
($\text{COOH} : \text{OH} = 5 : 3$) in Betracht. Der Zusatz kann auch
25 bereits im Pickel erfolgen, die Menge beträgt dann gleich-
falls etwa 1 bis 20 g/l Flotte. Darüber hinaus werden
sowohl in der Gerbflotte wie im Pickel die üblichen Wirk-
und Hilfsstoffe, z.B. anionische, kationische oder nicht-
ionische Tenside, Chromsalze etc. eingesetzt. Insbesondere
30 werden zusätzlich Dicarbonsäuren, wie Adipinsäure oder
Glutarsäure bzw. deren Monomethylester in Mengen von
1 bis 20 g/l Flotte mitverwendet.

- Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Konzen-
tration der Chromsalze in der Gerbflotte um 25 - 50 %
35 gegenüber den normalen Gerbverfahren herabgesetzt werden.

Herstellung der Aluminiumsilikate

In einem Gefäß von 15 l Inhalt wurde die Aluminatlösung unter starkem Rühren mit der Silikatlösung versetzt. Gerührt wurde mit einem Rührer mit Dispergierscheibe bei 3 000 Umdrehungen/min. Beide Lösungen hatten Raumtemperatur. Es bildete sich unter exothermer Reaktion als Primärfällungsprodukt ein röntgenamorphes Natriumaluminiumsilikat. Nach 10 Minuten langem Rühren wurde die Suspension des Fällungsproduktes in einen Kristallisationsbehälter überführt, wo sie 6 Stunden bei 90°C unter Rühren (250 Umdrehungen/min.) zum Zwecke der Kristallisation verblieb. Nach Absaugen der Lauge vom Kristallbrei und Nachwaschen mit entionisiertem Wasser, bis das ablaufende Waschwasser einen pH-Wert von ca. 10 aufwies, wurde der Filterrückstand getrocknet. Die Wassergehalte wurden durch einstündiges Erhitzen der vorgetrockneten Produkte auf 800°C bestimmt. Die bis zum pH-Wert von ca. 10 gewaschenen bzw. neutralisierten und dann getrockneten Natriumaluminiumsilikate wurden anschließend in einer Kugelmühle gemahlen. Die Korngrößenverteilung wurde mit Hilfe einer Sedimentationswaage bestimmt.

Herstellungsbedingungen für das Natriumaluminiumsilikat A:

25 Fällung: 2,985 kg Aluminatlösung der Zusammensetzung: 17,7 % Na_2O ,
15,8 % Al_2O_3 , 66,6 % H_2O ,
0,15 kg Ätznatron,
9,420 kg Wasser,

5 2,445 kg einer aus handelsüblichem Wasserglas und leicht alkalilöslicher Kieselsäure frisch hergestellten, 25,8 %igen Natriumsilikatlösung der Zusammensetzung $1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 6,0 \text{ SiO}_2$.

Kristallisation: 6 Stunden bei 90°C .
Trocknung: 24 Stunden bei 100°C .
10 Zusammensetzung: $0,9 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,04 \text{ SiO}_2$
· $4,3 \text{ H}_2\text{O}$ (= 21,6 % H_2O).

Kristallisationsgrad: voll kristallin.

Calciumbindevermögen: 170 mg CaO/g Aktivsubstanz.

15 Bei der durch Sedimentationsanalyse bestimmten Teilchengrößenverteilung ergab sich das Teilchengrößenmaximum bei 3 - 6 μ .

Herstellungsbedingungen für das Natriumaluminiumsilikat B:

20 Fällung: 7,63 kg einer Aluminatlösung der Zusammensetzung 13,2 % Na_2O ; 8,0 % Al_2O_3 ; 78,8 % H_2O ;
25 2,37 kg einer Natriumsilikatlösung der Zusammensetzung 8,0 % Na_2O ; 26,9 % SiO_2 ; 65,1 % H_2O ;

Ansatzverhältnis

in Mol: $3,24 \text{ Na}_2\text{O}$; $1,0 \text{ Al}_2\text{O}_3$; $1,78 \text{ SiO}_2$;
 $70,3 \text{ H}_2\text{O}$;

30 Kristallisation: 6 Stunden bei 90°C ;

Trocknung: 24 Stunden bei 100°C;

Zusammensetzung
des getrockneten

5 Produktes: 0,99 Na₂O . 1,00 Al₂O₃ . 1,83 SiO₂ .
4,0 H₂O; (= 20,9 % H₂O);

Kristallform: kubisch mit stark abgerundeten
Ecken und Kanten;

mittlerer Partikel-
durchmesser:

5,4 µ;

10 Calciumbinde-
vermögen:

172 mg CaO/g Aktivsubstanz.

Herstellungsbedingungen für das Natriumaluminium-
silikat C:

15 Fällung: 12,15 kg einer Aluminatlösung der
Zusammensetzung 14,5 %
Na₂O; 5,4 % Al₂O₃; 80,1 %
H₂O;

20 2,87 kg einer Natriumsilikatlösung
der Zusammensetzung 8,0 %
Na₂O; 26,9 % SiO₂; 65,1 %
H₂O;

Ansatzverhältnis
in Mol:

5,0 Na₂O; 1,0 Al₂O₃; 2,0 SiO₂;
100 H₂O;

25 Kristallisation: 1 Stunde bei 90°C;

Trocknung: Heißzerstäubung einer Suspension
des gewaschenen Produktes (pH 10)
bei 295°C; Feststoffgehalt der
Suspension 46 %;

Zusammensetzung des

getrockneten Produktes: $0,96 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,96 \text{ SiO}_2$
 $\cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$;

5 Kristallform: kubisch mit stark abgerundeten
 Ecken und Kanten; Wassergehalt
 20,5 %;

mittlerer Partikel-
 durchmesser: 5,4 μ .

10 Calciumbindever-
 mögen: 172 mg CaO/g Aktivsubstanz.

Herstellungsbedingungen für das Kaliumaluminium-
 silikat D:

15 Es wurde zunächst das Natriumaluminiumsilikat C herge-
 stellt. Nach Absaugen der Mutterlauge und Waschen der
 Kristallmasse mit entmineralisiertem Wasser bis zum
 pH-Wert 10 wurde der Filtrrückstand in 6,1 l einer
 25 %igen KCl-Lösung aufgeschlämmt. Die Suspension wurde
 kurzzeitig auf 80 - 90°C erhitzt; dann wurde abgekühlt
 und wieder abfiltriert und gewaschen.

20 Trocknung: 24 Stunden bei 100°C;

Zusammensetzung des
 getrockneten Pro-
 duktes:

25 $0,35 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0,66 \text{ K}_2\text{O} \cdot 1,0 \text{ Al}_2\text{O}_3$
 $\cdot 1,96 \text{ SiO}_2 \cdot 4,3 \text{ H}_2\text{O}$; (Wasser-
 gehalt 20,3 %).

Herstellungsbedingungen für das Natriumaluminium-
silikat E:

- Fällung: 0,76 kg Aluminatlösung der Zu-
sammensetzung: 36,0 %
5 Na_2O , 59,0 % Al_2O_3 , 5,0 %
Wasser;:
0,94 kg Ätznatron;
9,49 kg Wasser;
3,94 kg einer handelsüblichen
10 Natriumsilikatlösung der
Zusammensetzung:
8,0 % Na_2O , 26,9 % SiO_2 ,
65,1 % H_2O ;
- Kristallisation: 12 Stunden bei 90°C;
- 15 Trocknung: 12 Stunden bei 100°C;
- Zusammensetzung: 0,9 Na_2O . 1 Al_2O_3 . 3,1 SiO_2
. 5 H_2O ;
- Kristallisationsgrad: voll kristallin.
- Das Teilchengrößenmaximum lag bei 3 - 6 μ .
- 20 Calciumbindevermögen: 110 mg CaO/g Aktivsubstanz.

Herstellungsbedingungen für das Natriumaluminiumsilikat F:

- Fällung: 10,0 kg einer Aluminatlösung der
Zusammensetzung:
25 0,84 kg NaAlO_2 + 0,17 kg
 NaOH + 1,83 kg H_2O ;
7,16 kg einer Natriumsilikat-
lösung der Zusammen-
setzung: 8,0 % Na_2O ,
26,9 % SiO_2 , 65,1 % H_2O ;
- 30 Kristallisation: 4 Stunden bei 150°C;

Trocknung: Heißzerstäubung einer 30 %igen
Suspension des gewaschenen Pro-
duktes (pH 10);

Zusammensetzung des
5 getrockneten Produktes: $0,98 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,12 \text{ SiO}_2$
 $\cdot 4,9 \text{ H}_2\text{O}$;

Die Partikel besitzen Kugelgestalt; der Kugeldurchmesser
beträgt im Durchschnitt etwa 3 - 6 μ .

10 Calciumbindevermögen: 132 mg CaO/g Aktivsubstanz bei
50°C.

Herstellungsbedingungen für das Natriumaluminium-
silikat G:

15 Fällung: 7,31 kg Aluminat (14,8 % Na_2O ,
9,2 % Al_2O_3 , 76,0 %
 H_2O);
2,69 kg Silikat (8,0 % Na_2O ,
26,9 % SiO_2 , 65,1 % H_2O);

Ansatzverhältnis
in Mol: 20 3,17 Na_2O , 1,0 Al_2O_3 , 1,82 SiO_2 ,
62,5 H_2O ;

Kristallisation: 6 Stunden bei 90°C;

Zusammensetzung des
getrockneten
Produktes: 25 1,11 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,89 \text{ SiO}_2$
3,1 H_2O (= 16,4 % H_2O);

Kristallstruktur: Strukturelle Mischtype im Ver-
hältnis 1 : 1;

Kristallform: abgerundete Kristallite;

Mittlerer Partikeldurchmesser: 5,6 μ .

30 Calciumbindevermögen: 105 mg CaO/g Aktivsubstanz bei
50°C.

Herstellungsbedingungen für das aus Kaolin hergestellte
Natriumaluminumsilikat H:

1. Destrukturierung von Kaolin

5 Zur Aktivierung des natürlichen Kaolins wurden Proben
von 1 kg 3 Stunden lang auf 700°C im Schamottetiegel
erhitzt. Dabei wandelte sich der kristalline Kaolin
 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in den amorphen Metakaolin
 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ um.

2. Hydrothermale Behandlung des Metakaolins

10 In einem Rührgefäß wurde Alkalilauge vorgelegt und der
calcinierte Kaolin bei Temperaturen zwischen 20 und
100°C eingerührt. Die Suspension wurde unter Rühren
auf die Kristallisationstemperatur von 70 bis 100°C
15 gebracht und bei dieser Temperatur bis zum Abschluß
des Kristallisationsvorganges gehalten. Anschließend
wurde die Mutterlauge abgesaugt und der Rückstand mit
Wasser gewaschen, bis das ablaufende Waschwasser einen
pH-Wert von 9 bis 11 aufwies. Der Filterkuchen wurde
20 getrocknet und anschließend zu einem feinen Pulver
zerdrückt, bzw. es wurde zur Entfernung der beim
Trocknen entstandenen Agglomerate gemahlen. Dieser
Mahlprozeß entfiel, wenn der Filterrückstand feucht
weiterverarbeitet wurde oder wenn die Trocknung über
einen Sprühtrockner oder Stromtrockner vorgenommen
25 wurde. Die hydrothermale Behandlung des calcinierten
Kaolins kann auch nach einer kontinuierlichen Arbeits-
weise durchgeführt werden.

Ansatz: 1,65 kg calcinierter Kaolin;
13,35 kg NaOH 10 %ig, Vermischen
30 bei Raumtemperatur;

Kristallisation: 2 Stunden bei 100°C;

Trocknung: 2 Stunden bei 160°C im Vakuum-
trockenschrank; /29

Zusammensetzung: $0,88 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,14 \text{ SiO}_2$
 $\cdot 3,5 \text{ H}_2\text{O}$ (= 18,1 % H_2O);

Kristallstruktur: Strukturelle Mischtype wie Na-Aluminiumsilikat G, jedoch Verhältnis 8 : 2.

5

Mittlerer Teilchendurchmesser: 7,0 μ .

Calciumbindevermögen: 126 mg CaO/g Aktivsubstanz.

Herstellungsbedingungen für das aus Kaolin hergestellte

10 Natriumaluminiumsilikat J:

Die Destrukturierung des Kaolins und die hydrothermale Behandlung erfolgte in analoger Weise wie bei H angegeben.

15

Ansatz: 2,6 kg calcinierter Kaolin,
 7,5 kg NaOH 50 %ig,
 7,5 kg Wasserglas,
 51,5 kg entionisiertes Wasser,
 Vermischen bei Raumtemperatur;

Kristallisation: 24 Stunden bei 100°C, ohne Rühren;

20

Trocknung: 2 Stunden bei 160°C im Vakuum-trockenschrank;

Zusammensetzung: $0,93 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,60 \text{ SiO}_2$
 $\cdot 6,8 \text{ H}_2\text{O}$ (= 24,6 % H_2O);

25

Kristallstruktur: Natriumaluminiumsilikat J nach vorstehender Definition, kubische Kristallite;

Mittlerer Teilchendurchmesser: 8,0 μ .

Calciumbindevermögen: 105 mg CaO/g Aktivsubstanz.

Herstellung des Natriumaluminiumsilikats K inGranulatform:

50 kg des pulverförmigen kristallinen getrockneten Alkalialuminiumsilikats A wurden in einem 300-l-Rühr-
5 behälter mit 180 l Wasser aufgeschlämmt und mit 25 %iger Salzsäure auf einen pH-Wert von 6 eingestellt. Diese Suspension wurde 40 Minuten lang mäßig stark gerührt. Dann trennte man das Alumosilikat auf einem Vakuumfilter ab und wusch den Filterkuchen 3 x mit je 20 l Wasser aus.
10 Das Alumosilikat wurde in einem Trockenschrank bei 105°C 10 Stunden lang getrocknet.

Dieses so getrocknete Alumosilikat wurde mit 10 kg Bentonit und mit 20,1 kg Wasser, das mit 25 %iger Salzsäure auf einen pH-Wert von 6 eingestellt war,
15 versetzt und in einem 100 kg "Lödlige"-Mischer (Schaufel-Mischer der Firma Lödlige) 20 Minuten lang homogenisiert. Unter weiterem Mischen wurde durch allmähliche Zugabe von 13,5 kg weiterem, ebenfalls auf einen pH-Wert von 6 eingestelltem Wasser innerhalb von weiteren 8 Minuten
20 die Granulat-Bildung herbeigeführt.

Das Granulat wurde in einem Trockenschrank 60 Minuten lang bei 150°C getrocknet und durch anschließendes Erhitzen (15 Minuten bei 780°C) verfestigt.

Zur Bestimmung des Austauschvermögens wurde 1 g Granulat
25 in 500 ml Trinkwasser von 16° dH 5 Minuten gekocht. Anschließend wurde in einer filtrierten Probe des behandelten Wassers nach dem Abkühlen die Resthärte titrimetrisch bestimmt.

Das Calciumbindevermögen des Produktes betrug 120 mg
30 CaO/g Aktivsubstanz. Die Korngröße betrug 0,08 bis 2 mm.

Bei Verwendung eines Eirich-Turbo-Mischers (Teller/
Turbo-Mischer der Firma Eirich) waren die erforderlichen
Homogenisier- und Granulier-Zeiten kürzer. Verfuhr man
wie vorstehend zur Herstellung des Natriumaluminium-
5 silikats A in Granulatform beschrieben, war die Homo-
genisierung und die Granulat-Bildung schon nach insgesamt
5 Minuten (statt nach 28 Minuten beim Schaufelmischer)
beendet. Nach einer Trocknung von 15 Minuten bei 100°C
und Calcinieren von 5 Minuten bei 800°C in einem Umluft-
10 Müffellofen wurde ein Granulat erhalten, das gutes Aus-
tauschvermögen, gute Heißwasserbeständigkeit und Korn-
festigkeit aufwies.

Das Calciumbindevermögen des Produktes betrug 110 g
CaO/g Aktivsubstanz. Die Korngröße betrug 0,08 bis 2 mm.

15 In entsprechender Weise lassen sich andere Granulate
von Alkalialuminiumsilikaten mit Partikelgrößen von
mehr als 25 μ bis 5 mm herstellen, wenn man Alkali-
aluminiumsilikate der Typen B - J des Hauptpatentes
gemäß den vorstehenden Herstellungsangaben behandelt.

20 Herstellung des Aluminiumsilikats L:

Ein entsprechend den Angaben bei Alkalialuminiumsilikat
C hergestelltes Produkt der Zusammensetzung $0,98 \text{ Na}_2\text{O}$
· Al_2O_3 · $1,96 \text{ SiO}_2$ · $4,2 \text{ H}_2\text{O}$ wurde in einer Calcium-
chlorid enthaltenden Lösung aufgeschlämmt. Unter exo-
25 thermer Reaktion wurde Natrium gegen Calcium ausge-
tauscht. Nach 15 Minuten Reaktionszeit wurde abfiltriert
und gewaschen. Die Trocknung erfolgte durch Heißzer-
stäubung einer 40 %igen Suspension bei einer Zerstäubungs-
temperatur von 198 - 250°C. Das erhaltene Produkt wies
30 folgende Kenndaten auf:

Zusammensetzung: $0,28 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0,7 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
 $\cdot 1,95 \text{ SiO}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$

Ca-Bindevermögen: $>20 \text{ mg CaO/g Aktivsubstanz.}$

Teilchengröße: mittlerer Teilchendurchmesser
 5,8 μ .

Kristallform: A-Type, kristallin.

Herstellung des Aluminiumsilikats M:

Alumosilikat der Zusammensetzung $0,89 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$
 $2,65 \text{ SiO}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ wurde in einer Magnesiumchlorid ent-
 10 haltenden Lösung aufgeschlämmt. Nach 30 Minuten Reak-
 tionszeit bei $80 - 90^\circ\text{C}$ wurde abfiltriert und gewaschen.
 Die Trocknung wurde als Hordentrocknung während 16
 Stunden bei 100°C durchgeführt. Das erhaltene Produkt
 besaß folgende Kennzahlen:

15 Zusammensetzung: $0,42 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0,47 \text{ MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$
 $2,61 \text{ SiO}_2 \cdot 5,6 \text{ H}_2\text{O}.$

Ca-Bindevermögen: $>25 \text{ mg CaO/g Aktivsubstanz}$

Teilchengröße: mittlerer Teilchendurchmesser 10,5 μ .

Herstellung des Aluminiumsilikats N:

20 Ein röntgenamorphes Alumosilikat der Zusammensetzung
 $1,03 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,14 \text{ SiO}_2 \cdot 5,8 \text{ H}_2\text{O}$ wurde in der bei
 Alumosilikat M beschriebenen Weise in einer Zinksulfat
 enthaltenden Lösung behandelt, anschließend gewaschen
 und unter milden Bedingungen getrocknet. Das erhaltene
 25 Produkt besaß folgende Kenndaten:

Zusammensetzung: $0,92 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0,11 \text{ ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$
 $1,98 \text{ SiO}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}.$

Ca-Bindevermögen: $76 \text{ mg CaO/g Aktivsubstanz.}$

Teilchengröße: mittlerer Teilchendurchmesser 36 μ .

Herstellung des Aluminiumsilikats O:

50 kg des Alumosilikates L wurden in einem 300-l-Rühr-
behälter mit 180 l Wasser aufgeschlämmt und mit 25 %iger
Salzsäure auf einen pH-Wert von 6 eingestellt. Die Sus-
5 pension wurde 40 Minuten lang mäßig stark gerührt. Da-
nach wurde das Alumosilikat abfiltriert, mehrmals mit
Wasser ausgewaschen und 10 Stunden lang bei 105°C ge-
trocknet. Das getrocknete Alumosilikat wurde mit 10 kg
Bentonit und 20 l Wasser, das mit 25 %iger Salzsäure auf
10 einen pH-Wert von 6 eingestellt war, versetzt und in
einem 100-kg-Schaufelmischer 20 Minuten lang homogeni-
siert. Unter Rühren wurde durch allmähliche Zugabe von
auf einen pH-Wert von 6 eingestellten 13,5 l Wasser
innerhalb von weiteren 8 Minuten die Granulat-Bildung
15 herbeigeführt. Das Granulat wurde 60 Minuten lang bei
150°C getrocknet und durch anschließendes Erhitzen
während 15 Minuten auf 780°C verfestigt. Die Korngrößen-
verteilung des so gewonnenen Alumosilikats D lag bei
1 bis 2 mm.

20 Herstellung des Aluminiumsilikats P:

In einem Gefäß von 1,5 l Inhalt wurden 80 g einer
15 %igen Lösung von Hexadecyltrimethylammoniumchlorid
und 140 g eines 35 %igen Natriumsilikats ($\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 =$
1 : 3,4), gelöst in 550 ml entionisiertem Wasser, vor-
25 gelegt. Unter kräftigem Durchmischen wurden 46 g Natrium-
aluminat (38 % Na_2O , 52 % Al_2O_3), gelöst in 150 ml Wasser
und unmittelbar anschließend 43,9 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$,
gelöst in 100 g Wasser, zugesetzt. Nach 3 Stunden langem
Rühren wurden das gebildete Produkt abfiltriert, mit
30 Wasser gewaschen und der Filterrückstand 35 Stunden bei
100 Torr und 80°C getrocknet. Das erhaltene Produkt
besaß folgende Kenndaten:

Zusammensetzung: $0,6 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0,24 \text{ MgO} \cdot 0,83 \text{ Al}_2\text{O}_3$
 $\cdot 2,0 \text{ SiO}_2 \cdot 4,8 \text{ H}_2\text{O}$ und
 7 % Hexadecyltrimethylammonium-
 chlorid.

- 5 Ca-Bindevermögen: 84 mg CaO/g Aktivsubstanz
 Teilchengröße: mittlerer Teilchendurchmesser
 16 μ (nach Mahlung).

Herstellung des Aluminiumsilikats Q:

- In einem Gefäß von 1,5 l Inhalt wurden 142,9 g 35 %iges
 10 Natriumsilikat ($\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 3,4$), gelöst in
 507,4 g Wasser, vorgelegt und mit 48,3 g Natriumaluminat
 ($38 \% \text{ Na}_2\text{O}$, $52 \% \text{ Al}_2\text{O}_3$), gelöst in 150 g Wasser, unter
 Rühren versetzt. Anschließend wurden 42,4 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot$
 16 H_2O , gelöst in 100 g Wasser, dazugegeben und nach
 15 10-minütigem Rühren 8 g Natriumdodecylbenzolsulfonat,
 50 %ig, zugesetzt. Nach weiterem Rühren während 160
 Minuten wurde die Suspension wie bei Alumosilikat P
 weiterverarbeitet. Das erhaltene Produkt der Zusammen-
 setzung $1,0 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,1 \text{ SiO}_2 \cdot 4,1 \text{ H}_2\text{O}$ mit 2,1 %
 20 Natriumdodecylbenzolsulfonat, mit einem Ca-Bindevermögen
 von 128 mg CaO/g Aktivsubstanz und einem mittleren
 Teilchendurchmesser von 19 μ wurde bei 60°C 30 Minuten
 lang mit einer verdünnten Aluminiumsulfatlösung be-
 handelt. Nach Filtration, Waschen und anschließender
 25 Trocknung bei 80 Torr und 100°C während 6 Stunden wurde
 der Feststoff gemahlen. Das erhaltene Produkt besaß
 folgende Kenndaten:

Zusammensetzung: $0,59 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1,1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,98$
 $\text{SiO}_2 \cdot 4,9 \text{ H}_2\text{O}$.

- 30 Ca-Bindevermögen: 56 mg CaO/g Aktivsubstanz.
 Teilchengröße: mittlerer Teilchendurchmesser 50 μ .

Die Herstellung der Aluminiumsilikate, bei denen in der
vorgenannten Formel Kat ein Alkalimetallion und/oder
ein zwei- und/oder dreiwertiges Kation, x eine Zahl von
0,5 - 1,8 bedeuten, die Partikelgröße 0,1 μ bis 5 mm
5 und einmal y eine Zahl von 0,8 - 6 und das Calciumbinde-
vermögen 0 bis <20 mg CaO/g und zum anderen y eine Zahl
von >6 bis 50 und das Calciumbindevermögen 0 bis 200 mg
CaO/g wasserfreier Aktivsubstanz beträgt, kann prinzipiell
in der gleichen Weise erfolgen, wie dies in den vor-
10 stehend beschriebenen Herstellungsverfahren angegeben ist.
Darüber hinaus handelt es sich bei einem Teil der Pro-
dukte um natürlich vorkommende Aluminiumsilikate.

Herstellung des Aluminiumsilikats R:

In einem Gefäß von 15 l Inhalt wurde eine Aluminat-
15 lösung der Zusammensetzung 0,84 kg NaAlO_2 , 0,17 kg
NaOH, 1,83 kg H_2O mit 7,16 kg einer Natriumsilikatlösung
(8,0 % Na_2O , 26,9 % SiO_2 , 65,1 % H_2O) versetzt. Gerührt
wurde mit einem Balkenrührer bei 300 Umdrehungen/min.
Beide Lösungen hatten Raumtemperatur. Es bildete sich
20 als Primärfällungsprodukt ein röntgenamorphes Natrium-
aluminiumsilikat. Nach 10 Minuten langem Rühren wurde
die Suspension des Fällungsproduktes in einem Kristalli-
sationsbehälter überführt, wo sie bei 150°C unter kräfti-
gem Rühren (500 Umdrehungen/min.) zum Zwecke der
25 Kristallisation 8 Stunden verblieb. Nach Absaugen der
Lauge vom Kristallbrei und Nachwaschen mit Wasser, bis
das ablaufende Waschwasser einen pH-Wert von ca. 11
aufwies, wurde eine ca. 36 %ige Suspension des gewasche-
nen Produkts durch Heißzerstäubung getrocknet. Das
30 erhaltene Produkt, es handelt sich um einen synthe-
tischen kristallinen Zeolith (Analcit), besaß folgende
Kenndaten:

Zusammensetzung: $1,05 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,8 \text{ SiO}_2$

Ca-Bindevermögen: 0 mg CaO/g Aktivsubstanz.

Mittlerer Teilchen-
durchmesser: 12,3 μ .

5 Herstellung des Aluminiumsilikats S:

Die Herstellung erfolgte analog den Angaben bei Aluminiumsilikat R, wobei für die Fällung 6,91 kg Aluminat (18,0 % Na_2O , 11,2 % Al_2O_3 , 70,8 % H_2O) und 3,09 kg Silikat (8,0 % Na_2O , 26,9 % SiO_2 , 65,1 % H_2O) eingesetzt wurden. Die Kristallisation des Fällungsproduktes wurde 4 Stunden lang bei 100°C durchgeführt. Nach dem Auswaschen wurde der Filterkuchen 24 Stunden bei 100°C getrocknet und anschließend zu einem feinen Pulver zerdrückt. Das erhaltene Produkt, ein feldspatoider Hydro-

Zusammensetzung: $1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,1 \text{ SiO}_2$.

Ca-Bindevermögen: 16 mg CaO/g Aktivsubstanz

Mittlerer Teilchen-
durchmesser: 6,1 μ .

20 Herstellung des Aluminiumsilikats T:

Zur Herstellung des Calciumionen enthaltenden Aluminiumsilikats wurde die 44 %ige Aufschlämmung eines kristallinen Natriumaluminiumsilikats der Zusammensetzung $1,05 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,93 \text{ SiO}_2$ mit einer konzentrierten Calciumchloridlösung umgesetzt. Nach Abfiltrieren des zu ca. 70 % mit Calcium beladenen Produktes wurde dieser Vorgang bei 60°C wiederholt. Das erhaltene Produkt wies nach der Trocknung folgende Kenndaten auf:

Zusammensetzung: $0,05 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0,94 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
 $\cdot 1,92 \text{ SiO}_2$
 Aktivsubstanzgehalt: 79 %
 Ca-Bindevermögen: $< 15 \text{ mg CaO/g Aktivsubstanz}$.

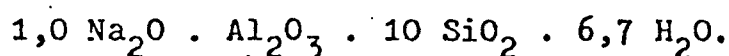
5 Herstellung des Aluminiumsilikats U:

Zur Herstellung des Magnesiumionen enthaltenden Aluminiumsilikats wurde eine 40 %ige Aufschlämmung eines kristallinen Natriumaluminiumsilikats der Zusammensetzung $0,92 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,39 \text{ SiO}_2$ mit einer konzentrierten Magnesiumsulfatlösung bei $80 - 90^\circ\text{C}$ während 30 Minuten umgesetzt. Nach Abfiltrieren des mit Magnesium beladenen Produktes wurde die Behandlung nochmals wiederholt. Das erhaltene Produkt wies nach der Trocknung folgende Kenndaten auf:

15 Zusammensetzung: $0,09 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0,82 \text{ MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,38 \text{ SiO}_2$.
 Aktivsubstanzgehalt: 78 %.
 Ca-Bindevermögen: $< 15 \text{ mg CaO/g Aktivsubstanz}$.

Herstellung des Aluminiumsilikats V:

Bei diesem Aluminiumsilikat handelt es sich um einen synthetischen Zeolith (Mordenit), bei dem gemäß der vorgenannten Formel y einen Wert > 6 aufweist. Die Herstellung derartiger Aluminiumsilikate ist in der Monographie von Donald W. Breck, Zeolite, Molecular Sieves, Verlag John Wiley & Sons, N.Y., näher beschrieben. Die Herstellung des synthetischen Mordenits erfolgt aus den Reaktionskomponenten Natriumaluminat und Kieselsäure bei Temperaturen zwischen $265 - 295^\circ\text{C}$, während 2 - 3 Tagen und liefert ein Produkt folgender Zusammensetzung:



30 Weitere Aluminiumsilikate, bei denen gemäß vorgenannter Formel y einen Wert > 6 besitzt, werden nachstehend durch handelsübliche Produkte charakterisiert.

Aluminiumsilikat W

Handelsübliches amorphes Aluminiumsilikat, Typ

"Zeolex 23 A" der Firma Huber Corp.

- Zusammensetzung: $1,5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12,2 \text{ SiO}_2$.
- 5 Aktivsubstanzgehalt: 82 %.
- Ca-Bindevermögen: 40 mg CaO/g Aktivsubstanz.

Aluminiumsilikat X

Handelsübliches amorphes Aluminiumsilikat, Typ

"Zeolex 35 P" der Firma Huber Corp.

- 10 Zusammensetzung: $1,5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 11,8 \text{ SiO}_2$.
- Aktivsubstanzgehalt: 82 %.
- Ca-Bindevermögen: 46 mg CaO/g Aktivsubstanz.

Aluminiumsilikat Y

Handelsübliches amorphes Aluminiumsilikat Typ

- 15 "Silteg P 820" der Firma Degussa.

Zusammensetzung: $1,1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14,8 \text{ SiO}_2$.

Aktivsubstanzgehalt: 80 %.

Ca-Bindevermögen: 36 mg CaO/g Aktivsubstanz.

Aluminiumsilikat Z

- 20 Natürlicher Zeolith (Clinoptilolite), wie er in großen Mengen im Tagebau im Westen der USA gewonnen wird.

Zusammensetzung: $0,6 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8,3 \text{ SiO}_2$.

Aktivsubstanzgehalt: 86 %.

Ca-Bindevermögen: 0 mg CaO/g Aktivsubstanz.

- 25 Weitere Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare natürliche Aluminiumsilikate, bei denen gemäß vorgenannter Formel y einen Wert >6 besitzt, stellen die nachfolgenden handelsüblichen Produkte der Firma The Anaconda Comp., Denver, USA dar:

Anaconda, natürlicher Zeolith

- Type 1010: molares Verhältnis $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 9,8$.
Type 2020: molares Verhältnis $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 11,4$.
Type 3030: molares Verhältnis $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 9,0$.
5 Type 4040: molares Verhältnis $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 7,4$.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn jedoch hierauf zu beschränken.

B e i s p i e l eBeispiel 1Chromgerbung von Möbelleder

- In üblicher Weise geäscherte, entkalkte und gebeizte
5 Rindsblößen werden nach kurzem Spülen bei 20°C in
folgender Weise gepickelt (Pickel und Gerbung gemeinsam):
Die Blößen werden mit
100 % Wasser
7 % Kochsalz
10 bei 20°C im Faß 10 Minuten laufen gelassen. Anschließend
erfolgt ein Zusatz von
1,0 % Umnetzungsprodukt aus Adipinsäure und
Dipropylenglykol (COOH : OH = 2 : 1)
0,5 % Schwefelsäure (96 %ig), oder Ameisen-
15 säure (85 %ig)
und weitere Laufzeit von 2 Stunden. Danach werden die
Blößen über Nacht im Bad stehen gelassen (pH 3,8 im
Blößenquerschnitt). Nach einer nochmaligen Laufzeit von
30 Minuten erfolgt ohne Flottenwechsel ein Zusatz von
20 2 % eines elektrolytbeständigen Fettungs-
mittels auf Basis sulfitierter natür-
licher Öle,
1 % eines Emulgators auf anionischer Tensid-
basis, z.B. Ammoniumsalz eines C₁₂ - C₁₈-
25 Alkylsulfats
und weitere Laufzeit von 30 Minuten. Danach werden
6 % eines basischen Chromgerbsalzes, z.B.
Chromosal B^(R) der Firma Bayer AG
zugegeben und 90 Minuten laufen gelassen. Im Anschluß
30 erfolgt eine Zugabe von
3 % Aluminiumsilikat A,
wonach nochmals 4 Stunden im Faß behandelt wird. An die
Stelle des Aluminiumsilikats A können mit gleich gutem

- bzw. annähernd gleich gutem Effekt die Aluminiumsilikate B, D, J, K, M, P, treten. Der End-pH-Wert der Flotte beträgt 4,1 - 4,2. Der Restchromgehalt der Flotte beträgt 0,3 bis 0,9 g/l Chromoxid. Wird die
- 5 Gerbung nach herkömmlichen Chromgerbverfahren vorgenommen, beträgt der Restchromgehalt dagegen 7 - 11 g/l Chromoxid.

Die Prozentzahlen beziehen sich beim Pickel auf Pickelgewicht und bei der Gerbung auf Blößengewicht.

- 10 Nach Fertigstellung erhält man tuchartig weiche, gleichmäßig durchgegerbte Leder mit einem Chromgehalt entsprechend 4,0 % Chromoxid, bezogen auf 0 % Wassergehalt der Leder.

Beispiel 2

- 15 Chromgerbung von Rindoberleder

In üblicher Weise geäscherte, entkalkte und gebeizte Rindsblößen werden nach kurzem Spülen bei 20°C in folgender Weise weiterbehandelt (Pickel und Gerbung gemeinsam):

- 20 Die Blößen werden mit

100 % Wasser,

7 % Kochsalz (7,0 Bé)

bei 22°C im Faß 10 Minuten laufen gelassen. Anschließend erfolgt ein Zusatz von

- 25 0,7 % eines Gemisches technischer aliphatischer Dicarbonsäuren, (im wesentlichen Adipinsäure)

0,7 % Schwefelsäure (96 %ig)

und weitere Laufzeit von 2 Stunden. Danach werden die

- 30 Blößen über Nacht im Bad stehen gelassen (pH 3,7 im Blößenquerschnitt). Nach einer nochmaligen Laufzeit

von 30 Minuten erfolgt ohne Flottenwechsel ein Zusatz von

- 5 5 % eines basischen Chromgerbstoffs
 (Basizität 33 % = 1,25 % Chromoxid),
 (z.B. Chromosal B^(R) der Firma Bayer AG),

Laufzeit 90 Minuten. Im Anschluß erfolgt eine Zugabe von

- 2 % Umsetzungsprodukt aus Adipinsäure und
 Dipropylenglykol (COOH : OH = 2 : 1)

Laufzeit 90 Minuten. Danach Zusatz von

- 10 2,4 % Aluminiumsilikat H

Laufzeit nochmals 90 Minuten unter langsamen Aufheizen auf 35 - 40°C.

- 15 An die Stelle des Aluminiumsilikats H können mit gleich gutem bzw. annähernd gleich gutem Effekt die Aluminiumsilikate C, F, L, U, W treten.

Der End-pH-Wert der Flotte beträgt 4,1. Der Restchromgehalt der Brühe beträgt 0,33 g/l Chromoxid. Dagegen liegt der Restchromgehalt bei einem herkömmlichen Gerbverfahren zwischen 7 und 11 g/l Chromoxid.

- 20 Nach Fertigstellung erhält man ein weiches, volles und griffiges Oberleder mit einem Chromgehalt von 4,3 % Chromoxid, bezogen auf 0 % Wassergehalt der Leder.

Beispiel 3

Herstellung von Rindoberleder

- 25 In üblicher Weise geäscherte, entkalkte und gebeizte

Rindblößen werden nach kurzem Spülen bei 20°C in folgender Weise weiterbehandelt (Pickel und Gerbung gemeinsam):

Die Blößen werden mit

- 5 100 % Wasser,
 7 % Kochsalz (7,0 Bé)

zunächst 10 Minuten bei 22°C laufen gelassen, danach unter weiterem Zusatz von

- 10 0,7 % Gemisch technischer aliphatischer
 Dicarbonsäure
 0,7 % Schwefelsäure (96 %ig)

noch 2 Stunden im Faß laufen gelassen. Der pH-Wert der Häute liegt zwischen 3,7 bis 3,9.

Zusatz von

- 15 0,5 % Emulgator (Aniontensid)

Laufzeit 30 Minuten. Zusatz von

- 20 5,5 % Chromgerbstoff in Form eines
 handelsüblichen basischen Chromgerb-
 salzes mit ca. 25 % Cr_2O_3
 (z.B. Chromosal B^(R), Bayer AG.)

0,5 % Umsetzungsprodukt aus Adipinsäure und
Trimethylolpropan ($\text{COOH} : \text{OH} = 5 : 3$)

Laufzeit 100 Minuten, danach Zugabe von

3 % Aluminiumsilikat P,

- Laufzeit nochmals 90 Minuten, langsam auf 35 - 40° C aufheizen. End-pH der Flotte 4,2. Die Leder werden in der Flotte über Nacht stehen gelassen und ab und zu bewegt. An die Stelle des Aluminiumsilikats P können mit gleich gutem bzw. annähernd gleich gutem Effekt die Aluminiumsilikate A, E, G, L, N, R, V treten.

Der Restchromgehalt der Flotte beträgt 0,55 g/l Chromoxid gegenüber einem Restchromgehalt von 7 - 11 g/l Chromoxid bei herkömmlichen Gerbverfahren.

- 10 Nach üblicher Fertigstellung erhält man Oberleder normaler Qualität mit einem Chromgehalt entsprechend 4,1 % Chromoxid, bezogen auf 0 % Wassergehalt der Leder.

Beispiel 4

Chromgerbung von Rindoberleder

- 15 In üblicher Weise geäscherte, entkalkte und gebeizte Rindblößen werden nach kurzem Spülen bei 20° C in folgender Weise gepickelt:

Die Blößen werden mit

- 20 100 % Wasser,
 7 % Kochsalz (7,0 Bé)

bei 20° C im Faß 10 Minuten laufen gelassen. Anschließend erfolgt ein Zusatz von

0,6 % Ameisensäure
0,7 % Schwefelsäure (96 %ig)

- 25 und weitere Laufzeit von 2 Stunden. Danach werden die Blößen über Nacht im Bad stehen gelassen (pH 3,8 im Blößenquerschnitt). Nach einer nochmaligen Laufzeit

von 30 Minuten erfolgt ohne Plottenwechsel ein Zusatz
von

- 5 1 % eines Emulgators auf anionischer Tensid-
basis, z. B. Ammoniurnsalz eines $C_{12}-C_{18}$ -
Alkylsulfats

und weitere Laufzeit von 30 Minuten. Danach werden

- 5 % eines basischen Pulverchromgerbstoffes
(Basizität 33 % = 1,25 % Cr_2O_3),
z.B. Chromosal B^(R) der Firma Bayer AG.

- 10 zugegeben und 90 Minuten laufen gelassen. Im Anschluß
erfolgt eine Zugabe von

- 2,4 % Aluminiumsilikat N,
2 % Umsetzungsprodukt aus Adipinsäure und Di-
propylenglykol ($COOH : OH = 2 : 1$)

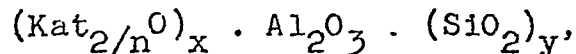
- 15 wonach nochmals 4 Stunden im Faß behandelt wird. Der End-
pH-Wert der Flotte beträgt 4,1 - 4,2. An die Stelle des
Aluminiumsilikates N können mit gleich gutem bzw. an-
nähernd gleich gutem Erfolg die Aluminiumsilikate
U, S, P, K, J, C treten.

- 20 Der Restchromgehalt der Brühe beträgt 0,2 bis 93 g/l
Chromoxid gegenüber einem Restchromgehalt von 6 - 10 g/l
Chromoxid bei herkömmlicher Chromgerbung.

- Nach üblicher Fertigstellung erhält man tuchartig weiche,
gleichmäßig durchgegerbte Leder mit einem Chromgehalt
25 entsprechend 4,2 % Chromoxid, bezogen auf 0 % Wasser-
gehalt der Leder.

"Verwendung wasserunlöslicher Aluminiumsilikate bei der Lederherstellung"Patentansprüche

1. Verwendung wasserunlöslicher, vorzugsweise Wasser
5 enthaltender Aluminiumsilikate der allgemeinen
Formel



- in der Kat ein Alkalimetallion und/oder ein zwei-
wertiges und/oder ein dreiwertiges Kation, n eine
10 Zahl von 1 - 3, x eine Zahl von 0,5 - 1,8, y eine
Zahl von 0,8 - 50, vorzugsweise 1,3 - 20 bedeuten,
mit einer Partikelgröße von 0,1 μ bis 5 mm, die ein
Calciumbindevermögen von 0 - 200 mg CaO/g wasser-
freier Aktivsubstanz aufweisen, in Verbindung mit
15 ester- und/oder urethan- und/oder amidgruppen-
haltigen Carbonsäuren, bei der Lederherstellung.

2. Verwendung wasserunlöslicher, vorzugsweise Wasser
enthaltender Aluminiumsilikate in Verbindung mit
ester- und/oder urethan- und/oder amidgruppenhaltigen
20 Carbonsäuren nach Anspruch 1, wobei die Carbonsäuren
ein Molgewicht von etwa 170 - 30000, vorzugsweise
310 - 10000 aufweisen und pro Molekül mindestens
2 Carboxylgruppen besitzen.

3. Verwendung von Aluminiumsilikaten in Verbindung mit
25 ester- und/oder urethan- und/oder amidgruppenhaltigen
Carbonsäuren nach Anspruch 1 - 2, wobei die Carbon-
säuren durch Umsetzung von Di- und/oder Polycarbon-
säuren mit hydroxy- und/oder aminogruppenhaltigen
Verbindungen im Molverhältnis

$$\frac{-\text{COOH}}{-\text{NH}_2/\text{OH}} \geq 1$$

erhalten werden.

4. Verwendung von Aluminiumsilikaten in Verbindung mit ester- und/oder urethan- und/oder amidgruppenhaltigen Carbonsäuren nach Anspruch 1 - 3, wobei die Carbonsäure ein Umsetzungsprodukt aus 2 Mol Adipinsäure und 1 Mol Dipropylenglykol, oder aus 5 Mol Adipinsäure und 3 Mol Trimethylolpropan ist.
- 5
5. Verwendung von Aluminiumsilikaten in Verbindung mit ester- und/oder urethan- und/oder amidgruppenhaltigen Carbonsäuren nach Anspruch 1 - 4, zusammen mit aliphatischen und/oder aromatischen Di- und/oder Tricarbonsäuren mit 2 - 8 C-Atomen in der Kette und/oder deren wasserlöslichen hydrolysierbaren Teilestern mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen mit 1 - 6 C-Atomen.
- 10
6. Verwendung wasserunlöslicher, vorzugsweise Wasser enthaltender Aluminiumsilikate in Verbindung mit ester- und/oder urethan- und/oder amidgruppenhaltigen Carbonsäuren nach Anspruch 1 - 5, gekennzeichnet durch die Verwendung solcher Aluminiumsilikate, bei denen in vorgenannter Formel Kat ein Alkalimetallion, vorzugsweise Natriumion, x eine Zahl von 0,7 - 1,5, y eine Zahl von 0,8 - 6, vorzugsweise 1,3 - 4 bedeuten, mit einer Partikelgröße von 0,1 bis 25 μ , vorzugsweise 1 - 12 μ und einem Calciumbindevermögen von 20 - 200 mg CaO/g wasserfreier Aktivsubstanz.
- 15
- 20
- 25
7. Verwendung wasserunlöslicher, vorzugsweise Wasser enthaltender Aluminiumsilikate in Verbindung mit ester- und/oder urethan- und/oder amidgruppenhaltigen Carbonsäuren nach Anspruch 1 - 5, gekennzeichnet durch die Verwendung solcher Aluminiumsilikate, bei denen in vorgenannter Formel Kat ein
- 30

- Alkalimetallion, vorzugsweise Natriumion, x eine Zahl von 0,7 - 1,5, y eine Zahl von 0,8 - 6, vorzugsweise 1,3 - 4 bedeuten, mit einer Partikelgröße von mehr als 25μ bis 5 mm und einem Calciumbindevermögen von 20 - 200 mg CaO/g wasserfreier Aktivsubstanz.
- 5
8. Verwendung wasserunlöslicher, vorzugsweise Wasser enthaltender Aluminiumsilikate in Verbindung mit ester- und/oder urethan- und/oder amidgruppenhaltigen Carbonsäuren nach Anspruch 1 - 5, gekennzeichnet durch die Verwendung solcher Aluminiumsilikate, bei denen in vorgenannter Formel Kat ein Alkalimetallion und/oder ein zwei- und/oder dreiwertiges Kation ist, wobei Kat zu wenigstens 20 Mol-% aus Alkalimetallionen, vorzugsweise Natriumionen besteht, x eine Zahl von 0,7 - 1,5, n eine Zahl von 1 - 3, y eine Zahl von 0,8 - 6, vorzugsweise 1,3 - 4 bedeuten, mit einer Partikelgröße von $0,1\mu$ bis 5 mm und einem Calciumbindevermögen von 20 - 200 mg CaO/g wasserfreier Aktivsubstanz.
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
9. Verwendung wasserunlöslicher, vorzugsweise Wasser enthaltender Aluminiumsilikate in Verbindung mit ester- und/oder urethan- und/oder amidgruppenhaltigen Carbonsäuren nach Anspruch 1 - 5, gekennzeichnet durch die Verwendung solcher Aluminiumsilikate, bei denen in vorgenannter Formel Kat ein Alkalimetallion und/oder ein zwei- und/oder ein dreiwertiges Kation, x eine Zahl von 0,5 - 1,8, n eine Zahl von 1 - 3, y eine Zahl von 0,8 - 6, vorzugsweise 1,3 - 4 bedeuten, mit einer Partikelgröße von $0,1\mu$ bis 5 mm und einem Calciumbindevermögen von 0 bis <20 mg CaO/g wasserfreier Aktivsubstanz.

10. Verwendung wasserunlöslicher, vorzugsweise Wasser
enthaltender Aluminiumsilikate in Verbindung mit
ester- und/oder urethan- und/oder amidgruppen-
haltigen Carbonsäuren nach Anspruch 1 - 5, gekenn-
zeichnet durch die Verwendung solcher Aluminium-
silikate, bei denen in vorgenannter Formel Kat ein
Alkalimetallion und/oder ein zwei- und/oder ein
dreiwertiges Kation, x eine Zahl von 0,5 bis 1,8,
y eine Zahl >6 bis 50, vorzugsweise >6 bis 20
bedeuten, mit einer Partikelgröße von 0,1 μ bis
5 mm und einem Calciumbindevermögen von 0 - 200 mg
CaO/g wasserfreier Aktivsubstanz.
11. Verwendung wasserunlöslicher, vorzugsweise Wasser
enthaltender Aluminiumsilikate nach Anspruch 1 - 10,
bei denen in vorgenannter Formel Kat ein Natriumion,
ein Erdalkalimetallion, vorzugsweise Calcium- oder
Magnesiumion, ein Zinkion, ein Aluminiumion oder
ein Gemisch dieser Ionen bedeutet.
12. Verwendung wasserunlöslicher, vorzugsweise Wasser
enthaltender Aluminiumsilikate der allgemeinen Formel
- $$(\text{Kat}_{2/n}^{\text{O}})_x \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_y,$$
- in der Kat ein Alkalimetallion und/oder ein zwei-
wertiges und/oder ein dreiwertiges Kation, n eine
Zahl von 1 - 3, x eine Zahl von 0,5 - 1,8, y eine
Zahl von 0,8 - 50, vorzugsweise 1,3 - 20 bedeuten,
mit einer Partikelgröße von 0,1 μ bis 5 mm, die ein
Calciumbindevermögen von 0 - 200 mg CaO/g wasser-
freier Aktivsubstanz aufweisen, in Verbindung mit
ester- und/oder urethan- und/oder amidgruppen-
haltigen Carbonsäuren, gekennzeichnet durch die
Verwendung von Aluminiumsilikaten, die eine wenig-
stens teilweise Säurelöslichkeit im pH-Bereich
von 2,5 bis 5, vorzugsweise 3,5 bis 4,5 aufweisen,
bei der Lederherstellung.

13. Verwendung von Aluminiumsilikaten nach Anspruch 12,
die ein Calciumbindevermögen von 0 bis ≤ 20 mg CaO/g
wasserfreier Aktivsubstanz aufweisen.
14. Verwendung von Aluminiumsilikaten nach Anspruch 12
und 13, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie
von einer Lösung aus 2,5 ml konzentrierter Ameisen-
säure in 100 ml Wasser wenigstens teilweise gelöst
werden.
15. Verwendung von Aluminiumsilikaten nach Anspruch
12 - 14, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie
bei langsamen Titrieren unter Rühren im Laufe von
8 - 30 Minuten bei einer Temperatur von 22°C einer
Suspension von 2 g Aluminiumsilikat (bezogen auf
wasserfreie Aktivsubstanz) in 100 ml destilliertem
Wasser mit konzentrierter Ameisensäure nach einer
Gesamtzugabe von 2 ml Säure einen pH-Wert der Suspen-
sion oberhalb von 2,5 ergeben.
16. Verwendung von Aluminiumsilikaten nach Anspruch 15,
die dadurch gekennzeichnet sind, daß der nach Zugabe
von 2 ml Ameisensäure erreichte pH-Wert der Suspen-
sion zwischen 2,5 und 5,5, vorzugsweise zwischen
3,5 und 4,5 liegt.
17. Verwendung von Aluminiumsilikaten nach Anspruch
1 - 16; dadurch gekennzeichnet, daß man die ester-
und/oder urethan- und/oder amidgruppenhaltigen
Carbonsäuren in der Gerbflotte und/oder im Pickel
in einer Menge von 1 bis 20 g/l einsetzt.
18. Verwendung von Aluminiumsilikaten nach Anspruch
1 - 17, dadurch gekennzeichnet, daß man die Aluminium-
silikate in der Gerbflotte in einer Menge von 10 bis
50 g/l, bezogen auf wasserfreies Produkt einsetzt.

19. Verwendung von Aluminiumsilikaten in Verbindung mit ester- und/oder urethan- und/oder amidgruppenhaltigen Carbonsäuren nach Anspruch 1 - 18 bei der Chromgerbung von Leder.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 79 10 2490

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>US - A - 2 395 472 (HERBERT B. FERNALD)</u> * Seite 1, erste Spalte, Zeilen 1-15 * --		C 14 C 3/00 3/06 C 01 B 33/26
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 69, 1968 Nr. 20430t, Seite 1935 Columbus, Ohio, U.S.A. & SU - A - 215 393 (S. Kuraitis, 03-04-1968) --		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
A	<u>FR - A - 2 354 383 (BAYER)</u> * Seite 24, Zeilen 1-7 * --		C 14 C 3/00- 3/06 C 14 C 1/00- 1/08
A	<u>FR - A - 2 271 290 (BAYER)</u> * Seite 14, Zeilen 1-9 * ----		
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	15-10-1979	GIRARD	