



EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Veröffentlicht nach Art. 158 Abs. 3 EPÜ

 Anmeldenummer: 81903143.6

 Int. Cl.³: **C 14 C 3/00**
C 14 C 3/04

 Anmeldetag: 19.05.81

Daten der zugrundeliegenden internationalen Anmeldung:

 Internationale Anmeldenummer:
PCT/SU81/00043

 Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO82/04071 (25.11.82 82/28)

 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.08.83 Patentblatt 83/32

 Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE FR GB LI LU NL

 Anmelder: **INSTITUT KHIMII I TEKHNologii REDKIKH ELEMENTOV I MINERALNOGO SYRYA KOLSKOGO FILIALA AKADEMII NAUK SSSR**
ul. Fersmana, 14 Murmanskaya obl. Apatity, 184200(SU)

 Erfinder: **MOTOV, David Lazarevich**
ul. Fersmana 18-19 Murmanskaya obl Apatity, 184200(SU)

 Erfinder: **TJURKINA, Ljudmila Petrovna**
ul. Severnaya, 19-90 Murmanskaya obl Apatity, 184200(SU)

 Erfinder: **GODNEVA, Maria Moiseevna**
ul. Fersmana 18-19 Murmanskaya obl Apatity 184200(SU)

 Erfinder: **METELKIN, Alexandr Ivanovich**
Verstorben(SU)

 Erfinder: **KOLESNIKOVA, Nina Ivanovna**
ul. 15-ya Parkovaya, 23-20 Moscow 105097(SU)

 Erfinder: **YAKUSHEVA, Galina Grigorievna**
ul. Shkolnaya 76-29 Moskovskaya obl Vidnoe 142700(SU)

 Vertreter: **Luyken, Richard, Dipl.-Phys.**
Tal 27 D-8000 München 2(DE)

GERBMITTEL FÜR HÄUTE UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG.

 Das Gerbmittel für Leder ist dadurch gekennzeichnet, daß es folgende Komponenten in Gew. % enthält:

Sulfat von Aluminium und Ammonium, das 0,001 bis 1,0 % TiO₂ oder TiO₂ und ZrO₂ enthält,

3-20

und/oder Sulfat von Zirkonium und Ammonium, das 0,001 bis 0,5 % TiO₂ oder TiOPs22 und Al₂O₃ enthält,

20-50

und Sulfat von Titanyl und Ammonium, das 0,001 bis 1,0 % Al₂O₃ und/oder ZrO₂ enthält,

Rest.

Die genannten Zusätze, TiO₂, ZrO₂ und Al₂O₃, die in den Sulfaten enthalten sind, liegen in diesen in chemisch gebundenem Zustand vor.

Das Verfahren zur Herstellung des Gerbmittels ist dadurch gekennzeichnet, daß titanhaltige Lösung, die 80 bis 200 g/l Titan, umgerechnet auf sein Dioxyd, enthält, mit einer Lösung von Aluminiumsulfat, die 80 bis 130 g/l Aluminium, umgerechnet auf sein Oxyd, enthält, und/oder mit einer Lösung von Zirkoniumsulfat, die 50 bis 200 g/l Zirkonium, umgerechnet auf sein Dioxyd, enthält, in Gegenwart von Schwefelsäure und Ammoniumsulfat umgesetzt wird.

Das Sulfatgerbmittel kann in der Lederindustrie breite Anwendung finden.

Gerbmittel für Leder und Verfahren zu dessen HerstellungGebiet der Technik

Die vorliegende Erfindung betrifft die Lederindustrie und bezieht sich insbesondere auf ein Gerbmittel für Leder und Verfahren zu seiner Herstellung.

Stand der Technik

Zu den in der Lederindustrie verwendeten Gerbmitteln gehören Chromgerbmittel und pflanzliche Gerbmittel wie Eichenholz-, Fichtenrinden-, Kastanienholz-, Quebracho-, Mimosaextrakte u.a.m.. Die Verwendung von Chrom ist jedoch für das Bedienungspersonal schädlich, führt zur Verunreinigung der Umwelt, während die Verwendung von pflanzlichem Gerbmittel einen großen Verbrauch an pflanzlichem Rohstoff erfordert, was auch die Umwelt schädigt.

Bekannt ist ein Titangerbmittel für Leder, das ein Doppelsulfat von Titanyl und Ammonium in der Monohydratform $(\text{NH}_4)_2 \text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ darstellt (SU-PS 234598, KL. 28a, bekanntgemacht 1969). Die Verwendung des Titangerbmittels beseitigt die Notwendigkeit, pflanzliche Gerbmittel zu benutzen und vermindert den Verbrauch an Chromgerbmitteln.

Das Titangerbmittel ermöglicht es, die Gerbung der Leder wirksam durchzuführen, wobei die Leder verbesserte Kennwerte zeigen, jedoch die Schrumpfungstemperatur der durchgegerbten Hautblöße den erwünschten Wert noch nicht erreicht.

-2-

Bekannt ist ein Zirkoniumgerbmittel für Leder, das im Vergleich zu dem Titangerbmittel die Schrumpfungstemperatur der durchgegerbten Hautblöße erhöht (A.I. Metelkin, N.I. Kolesnikova, E.V. Kurmina "Zirkoniumgerbung", bekanntgemacht in 1972, Verlag "Legkaya industria", /Moskau/ S.220). Das Zirkoniumgerbmittel ist jedoch teurer als Titangerbmittel.

Bekannt ist ein Titan und Zirkonium enthaltendes Gerbmittel, dessen Anwendung zur Verbesserung der Qualität der Leder führt (SU-PS 340702, Kl. 28a, 1972).

Das Verfahren zur Herstellung dieses Gerbmittels besteht darin, daß man zwei Lösungen, und zwar eine ein Titan-salz enthaltende Lösung und eine ein Zirkoniumsalz enthaltende Lösung vermischt, wonach man die Lösungen zur Trockne eindampft. Dieses Verfahren erfordert einen hohen Energieverbrauch.

Offenbarung der Erfindung

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand in der Entwicklung eines Gerbmittels für Leder, das seinen Gerbeigenschaften nach die bekannten Gerbmittel übertrifft, und zwar eines Titangerbmittels, das nach einer einfachen Technologie unter Ausnutzung zugänglicher Reaktionsmittel und zugänglicher Ausgangsrohstoffe erhalten werden kann.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß ein Gerbmittel für Leder enthaltend Sulfat von Titanyl und Ammonium erfindungsgemäß aus folgenden Komponenten in Gew.% besteht:

- Sulfat von Aluminium und Ammonium ,
 das 0,001-1,0% TiO_2 oder TiO_2 und
 ZrO_2 enthält, 3-20
 und/oder Sulfat von Zirkonium und
 5 Ammonium, das 0,001-0,5% TiO_2 oder
 TiO_2 und Al_2O_3 enthält, 20-50
 und Sulfat von Titanyl und Ammonium,
 das 0,001-1,0% Al_2O_3 und/oder ZrO_2
 enthält, Rest.
- 10 Die genannten Zusätze, TiO_2 , ZrO_2 und Al_2O_3 , die in
 den genannten Sulfaten enthalten sind, liegen in diesen
 in chemisch gebundenem Zustand vor.

Ein Gerbmittel solch einer Zusammensetzung weist den
 Vorteil auf, daß es möglich ist, die Gerbung der Leder
 15 so effektiv vorzunehmen, daß diesen Ledern hohe physika-
 lisch-mechanische Kennwerte erteilt werden.

- Mit dem Ausdruck Sulfat von Aluminium und Ammonium sei
 eine Substanz der Formel $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, die chemisch
 gebundene Zusätze, TiO_2 und ZrO_2 , enthält, bezeichnet.
- 20 Mit dem Ausdruck Sulfat von Zirkonium und Ammonium sei
 eine Substanz der Formel $(\text{NH}_4)_2\text{Zr}_2(\text{OH})_5(\text{SO}_4)_{2,5} \cdot \text{H}_2\text{O}$,
 die chemisch gebundene Zusätze, TiO_2 bzw. TiO_2 und Al_2O_3
 enthält, bezeichnet.

Mit dem Ausdruck Sulfat von Titanyl und Ammonium sei
 25 eine Substanz der Formel $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$, die chemisch
 gebundene Zusätze, Al_2O_3 und/oder ZrO_2 , enthält, bezeich-
 net.

- Das obengenannte Gerbmittel erhält man nach einem Ver-
 fahren, das erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet ist,
 30 daß man eine titanhaltige Lösung, die 80-200 g/l Titan,

umgerechnet auf sein Dioxyd, enthält, nimmt und diese mit einer Lösung von Aluminiumsulfat, die 80-130 g/l Aluminium, umgerechnet auf sein Oxyd, enthält und/oder mit einer Lösung von Zirkoniumsulfat, die 50-200 g/l Zirkonium, umgerechnet auf sein Dioxyd, enthält, in 5 Gegenwart von Schwefelsäure und Ammoniumsulfat umsetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Gerbmittel verfügt über den Vorteil, daß es unter großtechnischen Bedingungen ohne weiteres verwirklicht werden 10 kann, da man den Prozeß unter normalen Bedingungen, bei Zimmertemperatur und unter Normaldruck, unter Benutzung gut zugänglicher und billiger Reaktionsmittel und gut zugänglichen mineralischen Rohstoffes durchführt.

Bevorzugte Ausführungsvariante der Erfindung

15 Man schlägt folgende Varianten der Zusammensetzung des Sulfatgerbmittels je nach der Kombination der genommenen Sulfate vor, und zwar ein Gerbmittel aus zwei und drei Komponenten.

20 Titan-Aluminium-Gerbmittel folgender Zusammensetzung in Gew. %:

Sulfat von Aluminium und Ammonium, das	
0,001-1,0% TiO_2 enthält,	3-20
Sulfat von Titanyl und Ammonium,	
das 0,001-1,0% Al_2O_3 enthält	Rest.

25 Dies Gerbmittel ermöglicht es, die Schrumpfungstemperatur der mit ihm durchgegerbten Hautblöße um 4-6°C im Vergleich zu dem bekannten Titangerbmittel zu steigern.

-5-

Titan-Zirkonium-Gerbmittel folgender Zusammensetzung in Gew. %:

	Sulfat von Zirkonium und Ammonium, das	
	0,001-0,1% TiO_2 enthält,	20-50
5	Sulfat von Titanyl und Ammonium,	
	das 0,001-0,1% ZrO_2 enthält	Rest.

Dieses Gerbmittel ermöglicht es, die Schrumpfungstemperatur der mit ihm durchgegerbten Hautblöße um $8-9^\circ\text{C}$ im Vergleich zu dem bekannten Titangerbmittel zu steigern.

10 Titan-Zirkonium-Aluminium-Gerbmittel folgender Zusammensetzung in Gew. %:

	Sulfat von Aluminium und Ammonium,	
	das 0,001-1,0% TiO_2 und ZrO_2 enthält,	3-20
	Sulfat von Zirkonium und Ammonium,	
15	das 0,001-0,5% TiO_2 und Al_2O_3 enthält,	20-50
	Sulfat von Titanyl und Ammonium, das	
	0,001-1,0% Al_2O_3 und ZrO_2 enthält,	Rest.

20 Dieses Gerbmittel gestattet es, die Schrumpfungstemperatur der mit ihm durchgegerbten Hautblöße um $10-12^\circ\text{C}$ im Vergleich zu dem bekannten Titangerbmittel zu steigern.

25 Das Titan-Aluminium-Gerbmittel kann erfindungsgemäß 1 bis 10 Gew. % Kieselsäure enthalten, die als Füllstoff für Leder dient und es möglich macht, ihre Massen- und Dickeaubeute bei der Gerbung um 0,8-1,0% im Vergleich zu dem bekannten Titangerbmittel zu erhöhen.

Die Grenzen des Gehaltes des Gerbmittels an den genannten Sulfaten sind dadurch bedingt, daß bei einem Gehalt an Sulfat von Aluminium und Ammonium von weniger als

3 Gew.% eine Aktivierung auf die Gerbwirkung des Sulfats von Titanyl und Ammonium nicht in Erscheinung tritt. Eine Steigerung des Gehaltes an Sulfat von Aluminium und Ammonium auf mehr als 20 Gew.% führt zur Verminderung
5 des Gehaltes an Grundgerbkomponente an Sulfat von Titanyl und Ammonium - was seinerseits eine Verschlechterung der Gerbeigenschaften mit sich bringt.

Bei einem Gehalt des Gerbmittels an Sulfat von Zirkonium und Ammonium von weniger als 20 Gew.% wird die Gerbwirkung
10 schwächer, und bei einem Gehalt an dieser Komponente von mehr als 50 Gew.% wird die Gerbwirkung von Titan durch Zirkonium unterdrückt; darüber hinaus führt dies zur Verteuerung des Gerbmittels.

Die Grenze des Gehaltes an den Zusätzen TiO_2 , ZrO_2 und
15 Al_2O_3 , die in den Sulfaten chemisch gebunden sind, werden dadurch bedingt, daß bei einem unterhalb 0,001 Gew.% liegenden Gehalt ihre Wirkung als Aktivatoren bei der Gerbung mit Sulfaten nicht nachgewiesen wird und die obere Grenze ist durch Bedingungen der Durchführung
20 des Verfahrens zur Herstellung der Gerbmittel bestimmt.

Es ist möglich, nachstehende Varianten des Verfahrens in Abhängigkeit von dem gewünschten Gerbmittel, und zwar Titan-Aluminium-Gerbmittel, oder Titan-Zirkonium-Gerbmittel, oder Titan-Zirkonium-Aluminium-Gerbmittel,
25 zu erzielen.

Das Titan-Aluminium-Gerbmittel erhält man erfindungsgemäß nach einem Verfahren, das darin besteht, daß man eine Lösung des Sulfats von Titanyl und Ammonium, die 80-140 g/l Titan, umgerechnet auf sein Dioxyd enthält, nimmt

und dieser Lösung Ammoniumsulfat und Schwefelsäure bis zum Beginn der Kristallisation des Sulfats von Titanyl und Ammonium zugibt, wonach man innerhalb von 1 bis 5 Stunden eine Lösung von Aluminiumsulfat und zusätzlich
5 Schwefelsäure und Ammoniumsulfat bis zur Erzielung eines Gesamtgehaltes in der Reaktionslösung an freier Schwefelsäure und freiem Aluminiumsulfat von 400 bis 600 g/l und eines Molverhältnisses von Aluminium zum Titan von 0,03 : 1 bis 0,24 : 1 einführt.

- 10 Das Titan-Aluminium-Gerbmittel kann man auch aus einer schwefelsauren Lösung erhalten, die 100-200 g/l Titan, umgerechnet auf sein Dioxyd und 300 -520 g/l Schwefelsäure enthält, die bei dem Aufschluß von titanhaltigem Rohstoff gewonnen wird. Zu diesem Zweck führt man in
15 diese Lösung Ammoniumsulfat bis zum Beginn der Kristallisation des gebildeten Sulfats von Titanyl und Ammonium ein, wonach man eine Lösung von Aluminiumsulfat und zusätzlich Ammoniumsulfat bis zur Erzielung eines Gehaltes an freiem Ammoniumsulfat in der Reaktionslösung von
20 210 bis 350 g/l und eines Molverhältnisses von Aluminium zum Titan von 0,03 : 1 bis 0,24 : 1 einführt.

Die Verwendung der genannten schwefelsauren Lösung weist folgende Vorteile auf:

- 1) Man muß nicht speziell Sulfat von Titanyl und Ammonium
25 isolieren;
- 2) der Ausscheidungsgrad von Titan aus der schwefelsauren Lösung ist höher als aus der Lösung des Sulfats von Titanyl und Ammonium;
- 3) man erhält ein Produkt mit besseren Gerbeigenschaften.

Zur Verbesserung der Gerbeigenschaften des Titan-Aluminium-Gerbmittels führt man den Herstellungsprozeß unter Zugabe von Kieselsäure in einer Menge von 1 bis 10 Gew.% oder von dessen Natriumsulfat aus. Die in dem
5 Gerbmittel enthaltene Kieselsäure dient als Füllstoff und steigert die Ausbeute an Leder nach der Masse und Dicke.

Das Verfahren zur Herstellung von Titan-Zirkonium-Gerbmittel besteht erfindungsgemäß darin, daß man eine zirkoniumhaltige Lösung nimmt und dieser Ammoniumsulfat und
10 Schwefelsäure bis zum Beginn der Kristallisation des sich bildenden Sulfats von Zirkonium und Ammonium hinzufügt, wonach man innerhalb von 1 bis 5 Stunden eine Lösung des Sulfats von Titanyl und Ammonium, die
15 bis 140 g/l Titan, umgerechnet auf sein Dioxyd, und zusätzlich Ammoniumsulfat und Schwefelsäure bis zum Erzielen eines Gesamtgehaltes an freiem Ammoniumsulfat und freier Schwefelsäure in der Reaktionslösung von 770 bis 1000 g/l und eines Molverhältnisses von Zirkonium
20 zum Titan von 0,10 : 1 bis 0,65 : 1 einführt.

Das Titan-Zirkonium-Gerbmittel kann man auch nach einer Variante erhalten, die darin besteht, daß man einer zirkoniumhaltigen Lösung innerhalb von 6 bis 10 Stunden eine schwefelsauere Lösung hinzufügt, die 100-200 g/l
25 Titan, umgerechnet auf sein Dioxyd und 300-520 g/l Schwefelsäure enthält, die beim Aufschluß eines titanhaltigen Rohstoffes gewonnen wird, und gleichzeitig Ammoniumsulfat bis zum Erzielen eines Gehaltes an freiem Ammoniumsulfat in der Reaktionslösung von 400 bis 580 g/l und eines
30 Molverhältnisses von Zirkonium zum Titan wie 0,10 : 1 bis 0,65 : 1 einführt.

Man sieht erfindungsgemäß zwei Varianten des Verfahrens zur Herstellung von Titan-Zirkonium-Gerbmittel vor. Eine Variante des Verfahrens besteht darin, daß man eine zirkoniumhaltige Lösung nimmt und dieser Ammoniumsulfat und Schwefelsäure bis zum Beginn der Kristallisation des sich bildenden Sulfats von Zirkonium und Ammonium hinzufügt, wonach man in diese Lösung innerhalb von 1 bis 5 Stunden eine Lösung des Sulfats von Titanyl und Ammonium, die 80 bis 140 g/l Titan, umgerechnet auf sein Dioxyd enthält, eine Lösung von Aluminiumsulfat und zusätzlich Ammoniumsulfat und Schwefelsäure bis zur Erzielung eines Gesamtgehaltes an freiem Ammoniumsulfat und freier Schwefelsäure in der Reaktionslösung von 770 bis 1000 g/l und eines Molverhältnisses von Aluminium und Zirkonium zum Titan wie 0,03 bis 0,24 : 0,10 bis 0,65 : 1 einführt.

Eine andere Variante des Verfahrens zur Herstellung von Titan-Zirkonium-Aluminium-Gerbmittel besteht darin, daß man einer zirkoniumhaltigen Lösung innerhalb von 6 bis 10 Stunden eine schwefelsauere Lösung, die 100 bis 200 g/l Titan, umgerechnet auf sein Dioxyd, und 300 bis 520 g/l Schwefelsäure enthält, die beim Aufschluß eines titanhaltigen Rohstoffes gewonnen wird, eine Lösung von Aluminiumsulfat und Ammoniumsulfat bis zur Erzielung eines Gehaltes an freiem Ammoniumsulfat in der Reaktionslösung von 400 bis 580 g/l und eines Molverhältnisses von Aluminium und Zirkonium zu Titan von 0,03 bis 0,24 : 0,10 bis 0,65 : 1 zugibt.

Alle Varianten des Verfahrens zur Herstellung von Sulfatgerbmittel werden bei Zimmertemperatur und unter Normaldruck vorgenommen. Der Ausgangsrohstoff und die Reaktionsstoffe sind gut zugänglich.

Zur Herstellung einer titanhaltigen Lösung verwendet man Sulfat von Titanyl und Ammonium, das beim Aufschluß eines titanhaltigen Rohstoffes erhalten wird, oder unmittelbar diesen Rohstoff nach seiner Behandlung mit Schwefelsäure. Als Rohstoff können Ilmenit-, Sphen-, Leukoxenkonzentrat sowie andere Konzentrate von Titanmineralien in Frage kommen.

Zur Herstellung einer zirkoniumhaltigen Lösung verwendet man Zirkoniumsulfat, erhalten beim Aufschluß eines zirkoniumhaltigen Rohstoffes, beispielsweise von Zirkoniumkonzentrat.

Zum besseren Verständnis der Erfindung werden folgende Beispiele zur Herstellung von Gerbmittel angeführt.

Beispiel 1.

Man nimmt 500 g Sulfat von Titanyl und Ammonium, löst dieses in 1 l Wasser und erhält eine Lösung, die 100 g/l Titan, umgerechnet auf sein Dioxyd enthält.

In die erhaltende Lösung führt man Ammoniumsulfat und Schwefelsäure bis zum Beginn der Kristallisation des Sulfats von Titanyl und Ammonium ein, wonach man im Verlaufe von 2 Stunden 0,04 Liter Aluminiumsulfat, das 113 g/l Aluminium, umgerechnet auf sein Oxyd, enthält, und zusätzlich Aluminiumsulfat und Schwefelsäure bis zur Erzielung eines Gesamtgehaltes an freier Schwefelsäure und freiem Ammoniumsulfat in der Reaktionslösung von 550 g/l und eines Molverhältnisses von Aluminium zum Titan von 0,05 : 1 hinzufügt. Man trennt den gebildeten Niederschlag von der Lösung durch Filtration ab.

Die Ausbeute an Endprodukt beträgt 540 g. Das Endprodukt enthält 18,2 Gew.% TiO_2 und 1,2 Gew.% Al_2O_3 . Es besteht aus zwei Sulfaten in Gew.%:

- 13 % Sulfat von Aluminium und Ammonium,
5 das 0,5 % TiO_2 enthält,
Rest Sulfat von Titanyl und Ammonium,
 das 0,5 % Al_2O_3 enthält.

Beispiel 2.

- Man nimmt 1 Liter schwefelsaure Lösung, erhalten bei
10 der Verarbeitung von titanhaltigem Rohstoff, die 160
g/l Titan, umgerechnet auf sein Dioxyd, und 400 g/l
Schwefelsäure enthält. In die erhaltende Lösung führt
man Ammoniumsulfat bis zum Beginn der Kristallisation
des sich bildenden Sulfats von Titanyl und Ammonium
15 ein, wonach man im Verlaufe von 8 Stunden 0,2 Liter
Aluminiumsulfatlösung, die 113 g/l Aluminium, umgerechnet
auf sein Oxyd, enthält, und zusätzlich Ammoniumsulfat
bis zur Erzielung eines Gehaltes der Lösung an freiem
Ammoniumsulfat von 300 g/l und eines Molverhältnisses
20 von Aluminium zum Titan von 0,20 : 1 hinzufügt. Man
trennt den Niederschlag von der Lösung durch Filtration
ab.

- Die Ausbeute an Endprodukt beträgt 980 g. Das Endprodukt
enthält 16,3 Gew.% TiO_2 und 2,05 Gew.% Al_2O_3 . Das
25 Produkt besteht aus zwei Sulfaten in Gew.%:

17,8 % Sulfat von Aluminium und Ammonium,
 das 0,6 % TiO_2 enthält,
Rest Sulfat von Titanyl und Ammonium,
 das 0,6 % Al_2O_3 enthält.

Beispiel 3.

Man verfährt analog den Beispielen 1 und 2 mit dem Unterschied, daß man nach dem Einführen der Komponenten Kieselsäure in einer Menge von 3,8 g (gemäß dem Beispiel 1) und 6,0 g (gemäß dem Beispiel 2) hinzufügt.

Das Gewichtsverhältnis der Kieselsäure zum Titandioxid macht in dem Endprodukt 0,05 : 1 aus.

Beispiel 4.

Man nimmt 0,5 Liter Zirkoniumsulfatlösung, die 180 g/l Zirkonium, umgerechnet auf sein Dioxyd enthält. Man führt in die Lösung Schwefelsäure und Ammoniumsulfat bis zu einem Gesamtgehalt an freier Schwefelsäure und freiem Ammoniumsulfat von 770 g/l ein. Dabei kristallisiert aus der Lösung das sich bildende Sulfat von Zirkonium und Ammonium aus. In die Reaktionslösung führt man innerhalb von 2 Stunden 1 Liter einer Lösung des Sulfats von Titanyl und Ammonium, die 117 g/l Titan, umgerechnet auf sein Dioxyd enthält, und zusätzlich Ammoniumsulfat und Schwefelsäure bis zu Erzielung eines Gesamtgehaltes an freier Schwefelsäure und freiem Ammoniumsulfat von 820 g/l und eines Molverhältnisses von Zirkonium zum Titan von 0,5 : 1 ein. Die Suspension wird im Verlaufe von 24 Stunden gehalten. Der Niederschlag wird abfiltriert.

Die Ausbeute an Produkt beträgt 1000 g. Das Produkt enthält 11,0 Gew.% TiO_2 und 8,5 Gew.% ZrO_2 . Das Produkt besteht aus zwei Sulfaten in Gew. %:

45 % Sulfat von Zirkonium und Ammonium,
das 0,005 % TiO_2 enthält,
30 Rest Sulfat von Titanyl und Ammonium,
das 0,005 % ZrO_2 enthält.

Beispiel 5.

Man nimmt 0,5 Liter Zirkoniumsulfatlösung, die 180 g/l Zirkonium, umgerechnet auf sein Dioxyd, enthält. Man führt in die Lösung im Verlaufe von 8 Stunden 1 Liter
5 schwefelsauere Lösung, erhalten bei der Verarbeitung eines titanhaltigen Rohstoffes, die 160 g/l Titan, umgerechnet auf sein Dioxyd, und 400 g/l Schwefelsäure enthält, und Ammoniumsulfat bis zur Erzielung eines Gehaltes der Lösung an freiem Ammoniumsulfat von 500 g/l und
10 eines Molverhältnisses von Zirkonium zum Titan von 0,35 : 1 ein. Man hält die Suspension während 35 Stunden. Der Niederschlag wird durch Filtrieren abgetrennt.

Die Ausbeute an Endprodukt beträgt 1200 g. Das Produkt enthält 12,9 Gew.% TiO_2 und 7,3 Gew.% ZrO_2 , es besteht
15 aus zwei Sulfaten in Gew. %:

35 % Sulfat von Zirkonium und Ammonium,
das 0,006 % TiO_2 enthält,

Rest Sulfat von Titanyl und Ammonium,
das 0,006 % ZrO_2 enthält.

20 Beispiel 6.

Man nimmt 0,5 Liter Zirkoniumsulfatlösung, die 180 g/l Zirkonium, umgerechnet auf sein Dioxyd, enthält. Man führt in die Lösung Schwefelsäure und Ammoniumsulfat bis zu einem Gesamtgehalt an freiem Ammoniumsulfat und
25 freier Schwefelsäure von 770 g/l ein.

Dabei kristallisiert aus der Lösung das sich bildende Sulfat von Zirkonium und Ammonium aus. Man führt in die Reaktionslösung im Verlaufe von 1 Stunde 1,5 Liter einer Lösung des Sulfats von Titanyl und Ammonium, die
30 100 g/l Titan, umgerechnet auf sein Dioxyd enthält,

0,05 Liter einer Lösung von Aluminiumsulfat, die 113 g/l Aluminium, umgerechnet auf sein Oxyd, enthält und zusätzlich Schwefelsäure und Ammoniumsulfat ein bis zur Erzielung eines Gesamtgehaltes an freier Schwefelsäure
5 und freiem Ammoniumsulfat von 820 g/l und eines Molverhältnisses von Aluminium und Zirkonium zum Titan von 0,05 : 0,40 bzw. 1. Die Suspension wird während 20 Stunden gehalten. Der Niederschlag wird durch Filtrieren abgetrennt.

10 Die Ausbeute an Endprodukt beträgt 1500 g. Das Produkt enthält 9,5 Gew.% TiO_2 , 5,9 Gew.% ZrO_2 und 0,3 Gew.% Al_2O_3 .

Das Produkt besteht aus drei Sulfaten in Gew.‰:

3 ‰ Sulfat von Aluminium und Ammonium, das 0,5 ‰ TiO_2
15 und ZrO_2 enthält,
45 ‰ Sulfat von Zirkonium und Ammonium,
das 0,2 ‰ TiO_2 und Al_2O_3 enthält,
Rest Sulfat von Titanyl und Ammonium,
das 0,4 ‰ Al_2O_3 und ZrO_2 enthält.

20 Beispiel 7.

Man nimmt 0,5 Liter Zirkoniumsulfatlösung, die 150 g/l Zirkonium, umgerechnet auf sein Dioxyd enthält. Man führt in die Lösung innerhalb von 8 Stunden 1,7 Liter schwefelsauere Lösung, erhalten bei der Verarbeitung
25 von titanhaltigem Rohstoff, die 160 g/l Titan, umgerechnet auf sein Dioxyd, und 400 g/l Schwefelsäure enthält, 0,04 Liter Aluminiumsulfatlösung, 113 g/l Aluminium, umgerechnet auf sein Oxyd, enthält und Ammoniumsulfat bis zur Erzielung eines Gehaltes an freiem Ammoniumsulfat
30 in der Reaktionslösung von 500 g/l und eines Molverhältnisses von Aluminium und Zirkonium zu Titan von 0,18 : 0,20 bzw. 1 ein. Nach dem Einführen der Reaktionsmittel

wird die Suspension innerhalb von 40 Stunden gehalten.
Der Niederschlag wird durch Filtrieren abgetrennt.

Das Gewicht des Niederschlags beträgt 1885 g. Der Niederschlag enthält 14,0 Gew.% TiO_2 , 4,3 Gew.% ZrO_2 und 2,8 Gew.% Al_2O_3 . Der Niederschlag besteht aus drei Sulfaten in Gew. %:

20 % Sulfat von Aluminium und Ammonium,
das 0,5 % TiO_2 und ZrO_2 enthält,

21 % Sulfat von Zirkonium und Ammonium ,
10 das 0,2 % TiO_2 und Al_2O_3 enthält,

Rest Sulfat von Titanyl und Ammonium, das
0,6 % Al_2O_3 und ZrO_2 enthält.

Das Verfahren gemäß den Beispielen 1 bis 7 wird bei konventionellen Bedingungen und zwar bei Zimmertemperatur und Normaldruck durchgeführt.

Die Gerbeigenschaften der Produkte sind gemäß der Schrumpfungstemperatur der mit diesen bearbeiteten Hautblöße angeführt (siehe Tabelle).

Tabelle

20 Gerbeigenschaften der Produkte

	Gerbmittel	Temperatur der Schrumpfung der durchgegerbten Hautblöße °C
	1	2
25	Sulfat von Titanyl und Ammonium (bekanntes Titangerbmittel)	85
	Titan-Aluminium-Gerbmittel gemäß Beispiel 1	89
	Titan-Aluminium-Gerbmittel gemäß Beispiel 2	91
30	Titan-Aluminium-Silizium-Gerbmittel gemäß Beispiel 3	92

Fortsetzung der Tabelle

	1	2
	Titan-Aluminium-Silizium-Gerbmittel	
	gemäß Beispiel 3	92
5	Titan-Zirkonium-Gerbmittel	
	gemäß Beispiel 4	93
	Titan-Zirkonium-Gerbmittel	
	gemäß Beispiel 5	94
	Titan-Zirkonium-Aluminium-Gerbmittel	
10	gemäß Beispiel 6	95
	Titan-Zirkonium-Aluminium-Gerbmittel	
	gemäß Beispiel 7	97

15 Aus den Versuchsdaten für die Schrumpfungstemperatur der durchgegerbten Hautblöße folgt, daß das erfindungsgemäße Gerbmittel, das gemäß den Beispielen 1 bis 7 erhalten wird, die Quali/tät der Leder im Vergleich zu dem bekannten Titangerbmittel erhöht.

20 Die besten Ergebnisse nach der Schrumpfungstemperatur der durchgegerbten Blöße werden bei der Durchführung der Variante mit einem Titan-Zirkonium-Aluminium-Gerbmittel erreicht, das unter Verwendung einer bei der Verarbeitung von titanhaltigem Rohstoff anfallenden schwefelsauren Lösung (Beispiel 7) erhalten wird.

25 Die verbesserten Gerbeigenschaften des Gerbmittels werden im Vergleich zu den bekannten Gerbmitteln dadurch erzielt, daß man eine Kombination von Sulfaten verwendet, die in der Zusammensetzung die Zusätze TiO_2 , ZrO_2 und Al_2O_3 enthalten.

Gewerbliche Verwertbarkeit

30 Die vorliegende Erfindung kann in der Lederindustrie bei Lederherstellung eingesetzt werden.

Patentansprüche

1. Gerbmittel für Leder, Sulfat von Titanyl und Ammonium
enthaltend, g e k e n n z e i c h n e t d u r c h
folgende Komponenten in Gew. %:
- 5 Sulfat von Aluminium und Ammonium, das
 0,001 bis 1,0 % TiO_2 oder TiO_2 und ZrO_2
 enthält, 3-20
- und/oder Sulfat von Zirkonium und Ammonium, das
 0,001 bis 0,5 % TiO_2 oder TiO_2 und Al_2O_3
10 enthält, 20-50
- und Sulfat von Titanyl und Ammonium, das
 0,001 bis 1,0 % Al_2O_3 und/oder ZrO_2
 enthält, Rest.
2. Gerbmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
15 daß TiO_2 , ZrO_2 und Al_2O_3 als Zusätze, die in den Sulfaten
 enthalten sind, in diesen in chemisch gebundenem Zustand
 vorliegen.
3. Gerbmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
 daß es folgende Komponenten in Gew. % enthält:
- 20 Sulfat von Aluminium und Ammonium,
 das 0,001 bis 1,0 % TiO_2 enthält, 3-20
- Sulfat von Titanyl und Ammonium,
 das 0,001 bis 1,0 % Al_2O_3 enthält, Rest.
4. Gerbmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
25 daß es folgende Komponenten in Gew. % enthält:
- Sulfat von Zirkonium und Ammonium,
 das 0,001 bis 0,1 % TiO_2 enthält, 20-50
- Sulfat von Titanyl und Ammonium, das
 0,001 bis 0,1 % ZrO_2 enthält, Rest.

5. Gerbmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es folgende Komponenten in Gew.% enthält:

5	Sulfat von Aluminium und Ammonium, das 0,001 bis 1,0 % TiO_2 und ZrO_2 enthält,	3-20
	Sulfat von Zirkonium und Ammonium, das 0,001 bis 0,5 % TiO_2 und Al_2O_3 enthält,	20-50
10	Sulfat von Titanyl und Ammonium, das 0,001 bis 1,0 % Al_2O_3 und ZrO_2 enthält,	Rest.

6. Gerbmittel nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es 1 bis 10 Gew.% Kieselsäure enthält.

15 7. Verfahren zur Herstellung von Gerbmittel für Leder nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man eine titanhaltige Lösung nimmt, die 80 bis 200 g/l Titan, umgerechnet auf sein Dioxyd, enthält und diese mit Aluminiumsulfatlösung, die 80 bis 130 g/l Aluminium, umgerechnet auf sein Oxyd, enthält und/oder mit Zirkoniumsulfatlösung, die 50 bis 200 g/l Zirkonium, umgerechnet auf sein Dioxyd, enthält, in Gegenwart von Schwefelsäure und Ammoniumsulfat umsetzt.

25 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als titanhaltige Lösung eine Lösung des Sulfats von Titanyl und Ammonium nimmt, die 80 bis 140 g/l Titan, umgerechnet auf sein Dioxyd, enthält, und dieser Ammoniumsulfat und Schwefelsäure bis zum Beginn der Kristallisation des Sulfats von Titanyl und Ammonium zugibt, wonach man innerhalb von 1 bis 5 Stunden eine Aluminiumsulfatlösung und zusätzlich Schwefelsäure und Ammoniumsulfat

30

fat bis zur Erzielung eines Gesamtgehaltes an freier Schwefelsäure und freiem Ammoniumsulfat in der Reaktionslösung von 400 bis 600 g/l und eines Molverhältnisses von Aluminium zum Titan wie 0,03 : 1 bis 0,24 : 1 einführt.

9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als titanhaltige Lösung eine schwefelsauere Lösung, erhalten bei der Verarbeitung titanhaltigen Rohstoffes, die 100 bis 200 g/l Titan, umgerechnet auf sein Dioxyd, und 300 bis 520 g/l Schwefelsäure enthält, nimmt und in diese Lösung Ammoniumsulfat bis zum Beginn der Kristallisation des sich bildenden Sulfates von Titanyl und Ammonium einführt, wonach man im Verlaufe von 6 bis 10 Stunden Aluminiumsulfatlösung und zusätzlich Ammoniumsulfat bis zur Erzielung eines Gehaltes der Reaktionslösung an freiem Ammoniumsulfat von 210 bis 350 g/l und eines Molverhältnisses von Aluminium zum Titan wie 0,03 : 1 bis 0,24 : 1 hinzufügt.

10. Verfahren nach Anspruch 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß man der Reaktionslösung nach der Zugabe aller genannten Komponenten Kieselsäure oder Natriumsalz derselben bis zu einem Molverhältnis von Silizium zu Titan von 0,07 : 1 bis 0,70 : 1 hinzufügt.

11. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man eine zirkoniumhaltige Lösung nimmt und in diese Ammoniumsulfat und Schwefelsäure bis zum Beginn der Kristallisation des sich bildenden Sulfats von Zirkonium und Ammonium einführt, wonach man innerhalb von 1 bis 5 Stunden eine Lösung des Sulfats von Titanyl und Ammonium, die 80 bis 140 g/l Titan, umgerechnet auf sein Dioxyd, enthält, und zusätzlich Ammoniumsulfat

und Schwefelsäure bis zur Erzielung eines Gesamtgehaltes an freiem Ammoniumsulfat und freier Schwefelsäure in der Reaktionslösung von 770 bis 1000 g/l und eines Molverhältnisses von Zirkonium zu Titan von 0,10 : 1
5 bis 0,65 : 1 hinzufügt.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man in die Reaktionslösung nach dem Beginn der Kristallisation des Sulfats von Zirkonium und Ammonium eine Lösung von Aluminiumsulfat bis zur Erzielung eines Mol-
10 verhältnisses von Aluminium und Zirkonium zu Titan in der Lösung von 0,03 bis 0,24 : 0,10 bis 0,65 : 1 einführt.

13. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man eine zirkoniumhaltige Lösung nimmt und in diese innerhalb von 6 bis 10 Stunden eine schwefelsauere Lösung,
15 erhalten bei der Verarbeitung von titanhaltigem Rohstoff, die 100 bis 200 g/l Titan, umgerechnet auf sein Dioxyd, und 300 bis 520 g/l Schwefelsäure enthält, und Ammoniumsulfat bis zur Erzielung eines Gehaltes an freiem Ammoniumsulfat in der Reaktionslösung von 400 bis 580
20 g/l und eines Molverhältnisses von Zirkonium zu Titan von 0,10 : 1 bis 0,65 : 1 einführt.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man in die Reaktionslösung eine Aluminiumsulfatlösung bis zur Erzielung eines Molverhältnisses in der Lösung
25 von Aluminium und Zirkonium zu Titan von 0,03 bis 0,24 : 0,10 bis 0,65 : 1 einführt.

0085107

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/SU81/00043

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ³

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

C14C 3/00, C14C 3/04

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched ⁴

Classification System	Classification Symbols
IPC	C14c 3/00, 3/04
IPC ²	C14C 3/00, 3/04
German	22g 5/01; 28a/..

Documentation Searched other than Minimum Documentation
to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴

Category ⁶	Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸
A	SU, A, 234598 (D.L. Motov et al.), published on 22 June 1972 -----	1-14
A	SU, A, 340702 (L.G. Nekhamkin et al.), published on 06 June 1972 -----	1-14
A	A.M. Metelkin et al. "Tsirkonievoe dublenie", 1972, "Legkaya industriya" (Moscow), page 40-41 -----	1-14

⁶ Special categories of cited documents: ¹⁵⁶ "A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance⁶ "E" earlier document but published on or after the international
filing date⁶ "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or
which is cited to establish the publication date of another
citation or other special reason (as specified)⁶ "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or
other means⁶ "P" document published prior to the international filing date but
later than the priority date claimed⁶ "T" later document published after the international filing date
or priority date and not in conflict with the application but
cited to understand the principle or theory underlying the
invention⁶ "X" document of particular relevance; the claimed invention
cannot be considered novel or cannot be considered to
involve an inventive step⁶ "Y" document of particular relevance; the claimed invention
cannot be considered to involve an inventive step when the
document is combined with one or more other such docu-
ments, such combination being obvious to a person skilled
in the art.⁶ "Δ" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search ¹⁹

25 December 1981 (25.12.81)

Date of Mailing of this International Search Report ²⁰

25 January 1982 (25.01.82)

International Searching Authority ¹

USSR-STATE COMMITTEE FOR

Signature of Authorized Officer ²⁰

0085107

0085107

International Application No. PCT/SU81/00043

-2-

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

US	8.12.5; 8-94, 25, 26, 28, 29, 19
GB	76C, A; C6C
FR	Gr XIV, C1, 7,8
CH	40
CA	69
AU	09.5, 47.2

V. ☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE ¹⁰

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. ☐ Claim numbers because they relate to subject matter ¹² not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claim numbers because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out ¹³, specifically:

VI. ☐ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING ¹¹

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.

2. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:

3. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:

4. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by applicant's protest.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.