



Le Ministre des Affaires Économiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;

Vu le procès-verbal dressé le 11 mai 1981 à 15 h. 25

au Service de la Propriété industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à : TSENTRALNY NAUCHNO-ISSLEDOVATELSKY
INSTITUT KOZHEVENNO-OBUVNOI PROMYSHLENNOSTI et INSTITUT
KHMII I TEKHNOLOGII REDKIKH ELEMENTOV I MINERALNOGO
SYRYA KOLSKOGO FILIALA AKADEMII NAUK SSSR,

resp. : Pyatnitskaya-ulitsa 74, Moscou
et : ulitsa Fersmana 14, Apatity Murmanskoi oblasti
(Union des Républiques Socialistes Soviétiques)

repr. par l'Office Parette (Fred. Maes) à Bruxelles,

un brevet d'invention pour: Procédé de fabrication d'un tannin au titane

et son utilisation pour le tannage des peaux,

(Inv. : D.L. Motov, L.P. Tjurkina, L.G. Gerasimova,
A.I. Metelkin, I.G. Shifrin, N.I. Kolesnikova,
G.G. Yakusheva, M.M. Godneva, A.G. Babkin,
I.I. Mikaelian, V.I. Belokoskov, V.P. Plotnikov)

Article 2. — Ce brevet lui est déiivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

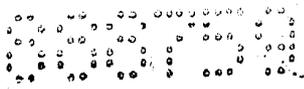
Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 12 novembre 1981

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE:

Le Directeur

L. SALPETEUR



Bz/4571.
P. 88390-X-65.

MEMOIRE DESCRIPTIF

à l'appui d'une demande de

B R E V E T D ' I N V E N T I O N

pour

"Procédé de fabrication d'un tannin au titane et son utilisation
pour le tannage des peaux"

par

1) Tsentralny Nauchno-Issledovatel'sky Institut Kozhevenno-
Obuvnoi Promyshlennosti,
Pyatnitskaya ulitsa, 74,
MOSCOU (U.R.S.S.)

et

2) Institut Khimii i Tekhnologii Redkikh Elementov i Mineral'nogo
Syrya Kolskogo Filiala Akademii Nauk SSSR,
ulitsa Fersmana, 14,
Apatity Murmanskoi oblasti (U.R.S.S.).

Inventeurs : David Lazarevich MOTOV - Ljudmila Petrovna TJURKINA -

Lidia Georgievna GERASIMOVA - Alexandr Ivanovich METELKIN -

Isaak Grigorievich SHIFRIN - Nina Ivanovna KOLESNIKOVA -

Galina Grigorievna YAKUSHEVA - Maria Moiseevna GODNEVA -

Artur Grigorievich BABKIN - Iridy Iosifovich MIKAELIAN -

Valentin Ivanovich BELOKOSKOV - Vladimir Pavlovich PLOTNIKOV.

8

La présente invention concerne des procédés de fabrication des tannins minéraux, et plus précisément, des procédés de fabrication d'un tannin au titane à partir des solutions sulfuriques titanifères et ferrifères et son utilisation pour le tannage des peaux.

Outre les tannins végétaux, on utilise largement des tannins minéraux dans la fabrication des cuirs ; ce sont des composés de chrome, de zirconium, d'aluminium. On connaît des composés de titane qui ont, eux aussi, des propriétés tannantes. Ces composés sont des sels de titane : sulfates (par exemple, sulfate de titanyle), chlorures, oxalates, gluconates, tartrates, lactates.

On connaît un procédé de fabrication du sulfate de titanyle selon lequel un produit de départ titanifère est soumis à un traitement sulfurique de sorte que le titane passe à l'état dissous dans la solution sulfurique d'où le sulfate de titanyle est extrait par neutralisation de la solution à la chaux, filtration du sulfate de calcium et par évaporation du filtrat (voir, par exemple, brevet allemand N° 517446 de 1938).

Ce procédé est compliqué, le produit est difficile à obtenir sous une forme adaptée à son utilisation en tant que tannin; en outre, le tannin, lui-même, ne possède pas de hautes propriétés tannantes.

On connaît un autre procédé de fabrication d'un tannin au titane à partir des solutions titanifères et ferrifères. Ce procédé consiste en ce qu'une solution sulfurique titanifère et ferrifère de départ est additionnée d'un agent oxydant, puis de sulfate d'ammonium et d'acide sulfurique, pour précipiter le sulfate double de titanyle et d'ammonium sous forme monohydratée $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$ qui est stabilisée par lavage à la solution de sulfate d'ammonium (voir le certificat d'auteur d'invention de

l'U.R.S.S. N° 668878, 1979). Le tannin obtenu suivant ce procédé présente, toutefois, l'inconvénient de contenir une quantité indésirable d'impuretés.

On connaît un procédé d'utilisation dudit sulfate double de titanyle et d'ammonium pour le tannage des peaux en tripe déchauffées et picklées, déchauffées, picklées et chromées (voir le brevet des U.S.A. N° 3938951, 1976). Les cuirs ainsi fabriqués ne présentent pas, toutefois, les qualités nécessaires.

Le but de l'invention est d'améliorer la qualité du tannin au titane et de perfectionner le procédé de tannage en vue d'améliorer la qualité des cuirs fabriqués.

Le but visé est atteint par le fait que dans le procédé de fabrication d'un tannin au titane à partir des solutions sulfuriques titanifères et ferrifères dans lequel ces solutions sont additionnées d'un agent oxydant, puis de sulfate d'ammonium et d'acide sulfurique pour précipiter le sulfate double de titanyle et d'ammonium sous forme monohydratée $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2 \cdot H_2O$ et ce sulfate double est ensuite stabilisé par lavage à la solution de sulfate d'ammonium, l'agent oxydant utilisé, selon l'invention, est une solution sulfurique de complexe titano-peroxydique introduite dans la solution en une quantité telle que sa teneur résiduelle réduite au bioxyde de titane soit de 0,01 à 2 g/l.

L'utilisation de la solution de complexe titano-peroxydique permet d'adoucir l'oxydation et d'éviter ainsi une suroxydation de la solution de départ et une sous-oxydation de l'oxyde ferreux qu'elle contient. La solution de complexe titano-peroxydique permet donc de réaliser d'une manière efficace l'oxydation de fer dans des conditions douces, ce qui améliore la qualité du tannin. La solution de complexe titano-peroxydique doit être additionnée en une quantité telle que sa teneur résiduelle réduite au bioxyde

g

de titane soit de 0,01 à 2 g/l. Toute la quantité d'oxyde ferreux contenue dans la solution passe alors à l'état d'oxyde ferrique. Il est indésirable que la teneur résiduelle de la solution en complexe titano-peroxydique, réduite au bioxyde de titane, soit supérieure à 2 g/l, car cela diminue le rendement en titane du produit fini, alors que la diminution de sa teneur en dessous de 0,01 g/l de TiO_2 n'est pas avantageuse pour des raisons technologiques. En outre, l'utilisation de la solution de complexe titano-peroxydique assure des meilleures conditions de travail, cette solution n'étant ni nocive ni toxique.

Selon l'invention, la précipitation du sulfate double de titanyle et d'ammonium est réalisée jusqu'à ce que sa quantité réduite au bioxyde de titane soit de 75 à 85%, le sel précipité est ensuite séparé et lavé, le filtrat obtenu et l'eau de lavage sont réunis et traités au sulfate d'ammonium pour la reprécipitation du sel qui est extrait et additionné à nouveau à la solution de départ. Ce procédé de précipitation assure une épuration supplémentaire du sel pouvant contenir des impuretés.

Ainsi donc le procédé selon l'invention présente l'avantage qu'il permet d'obtenir un tannin à la teneur minimale en fer (0,05% de Fe_2O_3 et moins) et en d'autres impuretés. L'invention a permis d'utiliser une solution sulfurique titanifère et ferri-fère à une teneur élevée en fer (plus de 10 g/l de FeO) et d'obtenir en même temps un tannin d'une haute qualité. Cet avantage rend le procédé selon l'invention plus profitable au point de vue commercial que le procédé connu, tandis que l'emploi du tannin fabriqué par le procédé selon l'invention permet d'améliorer la qualité des cuirs fabriqués.

Le but visé est également atteint par la mise en oeuvre d'un procédé de tannage des peaux en tripe déchaulées en utilisant

le tannin obtenu par le procédé décrit ci-dessus, selon lequel

les peaux en tripe sont soumises à un traitement par des matières activant le processus de tannage choisies parmi le groupe se composant du sel sodique de disulfodinaptylméthane, de l'anhydride phtalique, de l'alun d'aluminium, de l'alun d'aluminium mélangé d'urotropine, du sulfate de titanyle et d'ammonium et des oligomères phénoliques dispersés dans des acides lignosulfoniques, les peaux en tripe étant ensuite traitées au tanin au titane.

Les quantités utilisées sont alors les suivantes :

sel sodique de disulfodinaptylméthane : 1,5 à 2,5% du poids des peaux en tripe ; anhydride phtalique : 1,2 à 2,2% du poids des peaux en tripe ; alun d'aluminium : 1,0 à 3,0% du poids des peaux en tripe ; mélange alun d'aluminium-urotropine : 1,8 à 5% du poids des peaux en tripe, le rapport des composants du mélange étant de 0,5 à 3,4 ; sulfate de titanyle et d'ammonium : 5 à 15% du poids des peaux en tripe et oligomères phénoliques dispersés dans des acides lignosulfoniques : 2,5 à 5% du poids des peaux en tripe.

En cas d'utilisation des oligomères phénoliques dispersés dans les acides lignosulfoniques, les peaux en tripe sont préalablement soumises à un chromage.

L'utilisation desdites matières activantes a pour effet d'accélérer le processus de tannage et d'augmenter la température de cuisson du demi-produit, ce qui conduit en fin de compte à une amélioration de la qualité des cuirs fabriqués : par exemple, la résistance à l'usure augmente de 10 à 20% par rapport aux données connues.

Selon une autre variante de réalisation du procédé de tannage, objet de l'invention, les peaux en tripe déchaulées ; déchaulées

et pickées ; décaulfées, pickées et chromées sont traitées par le tannin au titane en présence d'une matière choisie parmi le groupe comprenant ; acide lactique, alun d'aluminium, produits de condensation des acides aliphatiques synthétiques avec du triéthanolamine. Ces matières sont introduites au cours de tannage en une quantité de 0,5 à 2,5% du poids des peaux en tripe. Il est recommandé de soumettre le demi-produit ainsi obtenu à un traitement au latex naïrite dont la quantité réduite au résidu sec doit être de 1,0 à 6,0% du poids des peaux en tripe, ce qui augmente la résistance à l'usure des cuirs.

L'addition desdites matières au cours de tannage au tannin au titane permet d'augmenter le rendement volumique en cuir et d'en diminuer la capacité hygrosopique.

L'invention permet d'obtenir des cuirs clairs et élastiques aux indices de qualité améliorés en ce qui concerne la résistance à l'usure, la capacité hygrosopique, la stabilité hygrothermique.

Le tannin selon l'invention, est obtenu par le procédé suivant.

Un concentré titanifère et ferrifère est soumis à un traitement sulfurique. Les conditions du traitement sulfurique (température, durée, concentration d'acide) dépendent de la composition du concentré utilisé. L'aggloméré obtenu après le traitement sulfurique est hydrolixivié avec des solutions de circulation ; le titane passe alors à l'état dissous en se débarrassant des impuretés insolubles qui restent dans le précipité. Le précipité est filtré et lavé à l'eau qui est ensuite réutilisée comme solution de circulation pour la lixiviation.

La solution sulfurique titanifère et ferrifère obtenue par lixiviation de l'aggloméré est additionnée d'oxydant qui est une solution sulfurique de complexe titano-peroxydique.



Le complexe titano-péroxydique est obtenu par oxydation

d'une partie de la solution de départ obtenue par lixiviation de l'aggloméré. Cette oxydation peut être réalisée à l'aide de n'importe quel oxydant connu, par exemple : ozone, peroxyde d'hydrogène, persulfate d'ammonium, ou par électrolyse, etc. La quantité utilisée de la solution sulfurique de complexe titano-péroxydique excède de 0,01 à 2 g/l (réduit à TiO_2) celle nécessaire selon la stoechiométrie pour transformer l'oxyde ferreux en oxyde ferrique.

Après l'introduction du complexe titano-péroxydique dans la solution de départ, on y ajoute du sulfate d'ammonium et de l'acide sulfurique jusqu'à ce que la teneur totale en sulfate d'ammonium et acide sulfurique libres soit de 450 à 600 g/l. De la solution obtenue, on précipite le sulfate double de titanyle et d'ammonium sous forme monohydratée $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2 \cdot H_2O$. La durée de précipitation dans les conditions d'un procédé périodique est de 5 à 20 heures. La température de précipitation du sel est de 12 à 30°C. A une température supérieure à 30°C, il peut se produire la précipitation du sulfate double de titanyle et d'ammonium sous forme anhydre inutilisable en tant que tannin. La teneur résiduelle de la solution en titane après la précipitation dudit sulfate est de 3 à 10 g/l de TiO_2 . Le taux d'extraction de titane du produit de départ, sous forme de sel, est de 55 à 90% selon le concentré utilisé.

Le sel obtenu est filtré et lavé avec une solution contenant de 300 à 450 g/l de H_2SO_4 et de 180 à 300 g/l de $(NH_4)_2SO_4$, la quantité de la solution étant de 0,4 à 0,7 m^3 par 1 tonne de sel. Le sel est alors débarrassé d'impuretés. Le sel filtré et lavé est traité à une solution contenant de 300 à 400 g/l de sulfate d'ammonium, dont la consommation est de 0,4 à 0,7 m^3 par 1 tonne de sel, pour stabiliser la forme monohydratée du sel.

9

Le sel de titane est une poudre blanche. Vu au microscope, il se présente sous forme de cristaux isotropes (tétraèdres). La composition du sel est la suivante (% en poids) : TiO_2 : 19 à 21 ; SO_3 : 44 à 48 ; $(NH_4)_2O$: 15 à 17 ; Fe_2O_3 : 0,05 au maximum ; le reste : eau.

Au cas, où le tannin au titane est obtenu à partir des solutions sulfuriques titanifères et ferrifères contenant plus de 15 g/l de FeO , on peut avoir recours à une autre variante du procédé selon laquelle, après avoir additionné la solution de départ de la solution sulfurique de complexe titano-peroxydique, la précipitation du sel de titane est réalisée avec du sulfate d'ammonium et de l'acide sulfurique jusqu'à ce que la quantité de sel, réduite au bioxyde de titane, soit de 75 à 85%. La teneur totale en sulfate d'ammonium et d'acide sulfurique libres doit être alors de 300 à 400 g/l. Le sel précipité est récupéré et lavé à la solution contenant de 350 à 450 g/l de sulfate d'ammonium. La teneur en fer du sel de titane est de 0,03 à 0,05%. Le filtrat obtenu et l'eau de lavage sont réunis et traités au sulfate d'ammonium pour la précipitation supplémentaire du sel jusqu'à ce que la teneur totale en sulfate d'ammonium et en acide sulfurique soit de 450 à 600 g/l. Le sel est récupéré et introduit à nouveau dans la solution de départ, car il contient de 2 à 3% de fer. Le taux de précipitation de titane est alors de 13 à 22% de la teneur initiale. Le rendement en sel de titane est de 95 à 98% après trois reprises du produit de circulation.

Le tannin au titane obtenu selon le procédé ci-dessus décrit peut être utilisé pour le tannage des peaux en tripe. Le procédé de tannage est le suivant. Les peaux en tripe obtenues à partir des peaux brutes des bovins (croupons, dépouille, etc.) sont chargées dans un foulon, où l'on verse de l'eau à une température

8

de 23 à 26°C, pour obtenir un rapport de bain de 1,2 et où l'on introduit les matières suivantes activant le processus de tannage (% en poids des peaux en tripe) : sel sodique de disulfodinaptyl-méthane : 1,5 à 2,5% ou anhydride phtalique : 1,2 à 2,2% ou alun d'aluminium : 1 à 3% ou mélange alun d'aluminium-urotropine : 1,8 à 5,0% (le rapport desdits composants de mélange étant de 0,5 à 3,4) ou sulfate de titanyle et d'ammonium : 5 à 15%.

Les matières activantes ci-dessus permettent d'accélérer le processus de tannage et d'améliorer la fixation du tannin au titane au collagène. Il en résulte une augmentation de la teneur du cuir en tannin, ce qui exerce une influence positive sur la qualité des cuirs finis : le rendement volumique en cuir et la résistance à l'usure augmentent, tandis que la capacité hygroscopique diminue.

Après le traitement aux activants, on procède au tannage au titane. A cet effet, on additionne du tannin au titane en une quantité de 4 à 6% du poids des peaux en tripe, réduit à TiO_2 , et du sulfate d'ammonium en une quantité de 4 à 6% du poids des peaux en tripe. La quantité de tannin et de sulfate d'ammonium dépend de la densité et de l'épaisseur des peaux en tripe. Le tannage des peaux en tripe dure 18 à 20 heures en foulon tournant. On procède ensuite à la neutralisation des cuirs demi-finis avec du sulfite de sodium et de l'urotropine, chacun étant pris en quantité de 3,5% du poids des peaux en tripe.

La neutralisation est terminée lorsque le pH du demi-produit est de 4 à 4,5. Le demi-produit est ensuite soumis au lavage et au complément de tannage avec des tannins synthétiques dont la quantité est de 15 à 17% du poids des peaux en tripe. Le complément de tannage est réalisé avec un rapport de bain de 1,2 à 1,4 à une température de 38 à 43°C pendant 2 ou 3 jours.

g

Le demi-produit obtenu est lavé, essoré, imprégné et graissé. Pour l'imprégnation on utilise les matières suivantes : 5 à 10% de sulfate de magnésium et 5 à 10% de mélasse. Le graissage est effectué à l'aide des matières graissantes solides synthétiques. On procède ensuite aux processus et aux opérations de finissage.

En cas d'utilisation des peaux en tripe déchaulées, picklées et chromées, le picklage est effectué avec de l'acide sulfurique en présence de chlorure de sodium ou de sulfate d'ammonium. La consommation d'acide est de 0,9 à 1,0% et celle de chlorure de sodium ou de sulfate d'ammonium, de 6 à 7% du poids des peaux en tripe ; le rapport de bain est alors de 0,8 à 1,0, la température de 18 à 20°C, le pH du demi-produit à la fin de picklage, de 3,8 à 4,5 (couche extérieure) et de 5,0 à 6,0 (couche intérieure).

Le chromage se fait à l'extrait de chrome en bain de picklage usé. La consommation de tannin au chrome est de 0,4 à 0,5% du poids des peaux en tripe. On procède ensuite au tannage au titane en bain frais en présence d'oligomères phénoliques dispersés en acides lignosulfoniques pris en une quantité de 2,5 à 5% du poids des peaux en tripe. Toutes les autres opérations sont les mêmes que dans le procédé décrit précédemment.

L'acide lactique, l'alun d'aluminium et le produit de condensation d'acides aliphatiques synthétiques avec du triéthanolamine sont additionnés au cours de tannage des peaux en tripe déchaulées ou déchaulées et picklées ou bien déchaulées, picklées et chromées, en une quantité de 0,5 à 2% du poids des peaux en tripe. Ces additifs améliorent la qualité des cuirs et en particulier, en augmentent la résistance à l'usure et diminuent leur capacité hygroscopique. Le tannage terminé, les cuirs en

8

demi-produit sont traités en foulon au latex naïrite dont la quantité est de 1 à 6% du poids des peaux en tripe (réduit au résidu sec).

Exemple 1.

Fabrication du tannin au titane.

On prend 1000 l d'une solution sulfurique titanifère et ferrifère obtenue par lixiviation de l'aggloméré et ayant la composition suivante (g/l) : TiO_2 : 100, H_2SO_4 : 300, Feo : 15. On ajoute à cette solution une solution sulfurique contenant 100 g/l de complexe titano-peroxydique de manière que la teneur résiduelle réduite au bioxyde de titane soit de 0,01 g/l de TiO_2 , puis on effectue la précipitation du sel en additionnant à cette solution du sulfate d'ammonium et de l'acide sulfurique jusqu'à ce que la teneur totale en acide sulfurique et en sulfate d'ammonium libre soit de 500 g/l. Le précipité obtenu à partir de cette solution est le sulfate double de titanyle et d'ammonium sous forme monohydratée $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2 \cdot H_2O$. Le taux de précipitation du sel est de 97% en TiO_2 .

Le précipité est filtré et lavé à la solution contenant 300 g/l de H_2SO_4 et 200 g/l de $(NH_4)_2SO_4$, la quantité de la solution étant de 0,3 m³. Après cela le précipité est traité à une solution contenant 400 g/l de sulfate d'ammonium, la consommation de la solution étant de 0,25 m³. Le rendement en produit fini est de 480 kg. Il contient (pourcentage en poids) : 20% de TiO_2 , 46% de SO_3 , 16% de $(NH_4)_2O$, 0,045% de Fe_2O_3 , 0,25% de résidu insoluble, le reste étant de l'eau.

Exemple 2.

1000 l d'une solution sulfurique titanifère et ferrifère de la composition (g/l) : TiO_2 : 120, H_2SO_4 : 400, FeO : 20 sont additionnés d'une solution sulfurique contenant 100 g/l de

complexe titano-peroxydique (réduit au bioxyde de titane) jusqu'à ce que sa teneur résiduelle dans la solution soit de 2 g/l en TiO_2 . La précipitation du sel est réalisée en additionnant du sulfate d'ammonium jusqu'à ce qu'il se forme 80% de sel en bioxyde de titane. La teneur totale en sulfate d'ammonium et en acide sulfurique libres est alors de 400 g/l. Le sel précipité est récupéré et lavé avec $0,5 m^3$ de la solution contenant 400 g/l de sulfate d'ammonium. Le poids du sel obtenu est de 480 kg. Il contient (% en poids) : TiO_2 : 20, SO_3 : 47, $(NH_4)_2O$: 17, Fe_2O_3 : 0,04, résidu insoluble : 0,3 ; le reste étant de l'eau.

Le filtrat obtenu après la récupération du sel de titane et l'eau de lavage sont réunis (volume : 1170 l) et, pour parachever la précipitation du sel, on y ajoute du sulfate d'ammonium de manière que la teneur totale en sulfate d'ammonium et en acide sulfurique libres soit de 600 g/l. Le taux de précipitation du titane est alors de 15% de la teneur initiale. Le sel est récupéré par filtrage. Le poids du sel obtenu est de 100 kg. ; il contient (% en poids) : TiO_2 : 18, Fe_2O_3 : 2,5. Le sel obtenu est à nouveau introduit dans la solution sulfurique titanifère et ferri-fère de départ. Le rendement en sel de titane après trois reprises du produit de circulation est de 97%.

Exemple 3.

Procédé de tannage des peaux en tripe.

Les peaux en tripe obtenues à partir des peaux brutes de bovins (croupons, dépouille, etc.) sont chargées dans un foulon où l'on verse de l'eau à une température de 23 à 26°C pour obtenir un rapport de bain de 1,2 et l'on y introduit du sel sodique de disulfodinaptylméthane en une quantité de 2% du poids des peaux en tripe.

La durée de traitement des peaux en tripe en foulon tournant

suivant le procédé ci-dessus est de 1,5 h ; puis on y ajoute du tannin au titane en une quantité de 6% (réduit à TiO_2) du poids des peaux en tripe et du sulfate d'ammonium en une quantité de 6% du poids des peaux en tripe. La quantité de tannin et de sulfate d'ammonium dépend de la densité et de l'épaisseur des peaux en tripe. Tous les composants ci-dessus sont introduits en état sec. Le tannage des peaux en tripe dure 20 heures en foulon tournant. On procède ensuite à la neutralisation des cuirs obtenus en demi-produit, avec du sulfite de sodium et de l'urotropine: chacun constituant 3,5% du poids des peaux en tripe. La neutralisation est terminée lorsque le pH du demi-produit est de 4,5. Le demi-produit est alors soumis au lavage et au complément de tannage aux tannins synthétiques, la quantité des matières tannantes étant de 17% du poids des peaux en tripe.

En tant que tannins synthétiques on utilise des tannins résistant au milieu acide et à l'action du sulfate d'ammonium.

Le complément de tannage est réalisé avec un rapport de bain de 1,4 à la température de 40°C pendant 2 jours. Le pH initial de la solution doit être alors d'au moins 4. Pour diminuer le mousage au cours du complément de tannage, on ajoute 0,8% de la pâte de tannerie ou de l'huile de baleine sulfonée en même temps que les tannins.

Le demi-produit est ensuite lavé, essoré, imprégné et graissé. Pour l'imprégnation on utilise les matières suivantes : 5% de sulfate de magnésium ou d'ammonium et 8% de mélasse. Le graissage est réalisé à l'aide de matières graissantes solides synthétiques. On réalise ensuite les processus et les opérations de finissage. Les caractéristiques des cuirs fabriqués sont les suivantes : rendement volumique : 102%, résistance à l'usure à sec : 200 tours/mm, capacité hygroscopique en deux heures : 45%.

g

Exemple 4.

Les peaux en tripe préalablement déchaulées sont chargées dans un foulon, où l'on verse de l'eau à la température de 26° pour obtenir un rapport de bain de 1,2 et où l'on ajoute de l'anhydride phtalique en une quantité de 2,0% du poids des peaux en tripe. Pour le reste le traitement des peaux en tripe est réalisé comme dans l'exemple 3. Les caractéristiques des cuirs fabriqués sont analogues à celles de l'exemple 3.

Exemple 5.

Le traitement des peaux en tripe est réalisé comme dans l'exemple 3, sauf que, avant le tannage, les peaux en tripe sont soumises au traitement à l'alun d'aluminium (3% du poids des peaux en tripe). Les caractéristiques des cuirs fabriqués sont analogues à celles de l'exemple 3.

Exemple 6.

Le tannage des peaux en tripe déchaulées est réalisé dans les conditions décrites dans l'exemple 3. Avant le tannage les peaux en tripe sont soumises au traitement à l'alun d'aluminium et à l'urotropine en une quantité de 3,5% du poids des peaux en tripe, le rapport de ces composants étant de 2,5. Les caractéristiques des cuirs fabriqués sont analogues à celles indiquées dans l'exemple 3.

Exemple 7

Le tannage des peaux en tripe déchaulées est réalisé comme dans l'exemple 3. Avant le tannage les peaux en tripe sont traitées au sulfate d'ammonium et de titanyte (3% du poids des peaux en tripe). Les caractéristiques des cuirs fabriqués sont analogues à celles indiquées dans l'exemple 3.

Exemple 8.

Avant le tannage, les peaux en tripe préalablement chromées

g

sont soumises au traitement aux oligomères phénoliques ~~réalisés~~ en acides lignosulfoniques (3,5% du poids des peaux en tripe). Pour le reste le traitement des cuirs en demi-produit est réalisé dans les conditions décrites dans l'exemple 3. Les caractéristiques des cuirs fabriqués sont analogues à celles indiquées dans l'exemple 3.

Exemple 9.

Les peaux en tripe déchaulées obtenues à partir des peaux brutes de bovins sont chargées dans un foulon, où l'on verse de l'eau à la température de 26°C pour obtenir un rapport de bain de 1,2 et où l'on introduit du tannin au titane en une quantité de 6% du poids des peaux en tripe (réduit à TiO_2) et du sulfate d'ammonium (6% du poids des peaux en tripe). Tous les composants ci-dessus sont ajoutés en état sec. En même temps le bain est additionné d'acide lactique : 0,8% du poids des peaux en tripe. La durée de tannage dans ce bain est de 22 heures. On procède ensuite à la neutralisation du demi-produit obtenu avec du sulfite de sodium et de l'urotropine ; chacun constituant 3,5% du poids des peaux en tripe. La neutralisation est terminée, lorsque le pH du demi-produit est de 4,5. Le demi-produit est alors lavé et soumis au complément de tannage aux tannins synthétiques. Pour le reste le traitement du demi-produit est réalisé comme dans l'exemple 3. L'utilisation de l'acide lactique au cours de tannage améliore la qualité des cuirs fabriqués dont les caractéristiques sont les suivantes : rendement volumique : 105%, résistance à l'usure à sec : 210 tours/mm, capacité hygroscopique en 2 heures : 45%.

Exemple 10.

Le tannage des peaux en tripe déchaulées est réalisé comme dans l'exemple 9, sauf qu'après la neutralisation du demi-produit,

on le soumet au traitement par latex naïrite dont la quantité réduite au résidu sec est de 3% du poids des peaux en tripe. La durée de traitement est de 1 heure. Le traitement du demi-produit au latex naïrite améliore notablement la résistance à l'usure des cuirs : 250 tours/mm.

Exemple 11.

Les peaux en tripe déchaulées et picklées sont traitées comme dans l'exemple 9, en ajoutant au cours de tannage de l'alun d'aluminium (2% du poids des peaux en tripe). Les caractéristiques des cuirs fabriqués sont analogues à celles indiquées dans l'exemple 9.

Exemple 12.

Le traitement des peaux en tripe déchaulées et picklées est réalisé comme dans l'exemple 9, en additionnant de l'alun d'aluminium au cours de tannage (2% du poids des peaux en tripe). Après la neutralisation le demi-produit est traité au latex naïrite dont la quantité réduite au résidu sec est de 2% du poids des peaux en tripe. Les caractéristiques des cuirs fabriqués sont analogues à celles indiquées dans l'exemple 10.

Exemple 13.

Le traitement des peaux en tripe déchaulées, picklées et chromées est réalisé comme dans l'exemple 9, en ajoutant au cours de tannage une matière qui est un produit de condensation des acides aliphatiques synthétiques avec de la triéthanolamine (1,0% du poids des peaux en tripe). Les caractéristiques des cuirs fabriqués sont analogues à celles indiquées dans l'exemple 9.

Exemple 14.

Le traitement des peaux en tripe déchaulées, picklées et chromées est réalisé comme dans l'exemple 9, en ajoutant au cours de tannage du produit de condensation des acides aliphatiques

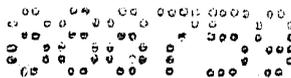
synthétiques avec de la triéthanolamine dont la quantité est de 1%. Après la neutralisation, le demi-produit est soumis au traitement au latex naïrite dont la quantité réduite au résidu sec est de 2% du poids des peaux en tripe. Les caractéristiques des cuirs fabriqués sont analogues à celles indiquées dans l'exemple 10.

Les caractéristiques physiques et mécaniques des cuirs fabriqués selon les exemples 3 à 14 à l'aide du tannin au titane sont les suivantes :

- résistance à la rupture : 26 à 31 MPa ;
- allongement : 13 à 14% ;
- résistance à l'usure (à l'abrasion) : 180 à 250 tr/mm à sec et 5,8 à 9,0 h/mm dans des conditions humides ;
- capacité hygroscopique en deux heures : 42 à 45% ;
- stabilité hygrothermique : 90 à 100%.

En outre, les cuirs fabriqués en utilisant le tannin au titane se caractérisent par une résistance élevée à l'eau, à la sueur, à la moisissure et par une bonne inaltérabilité au stockage de longue durée.

g



REVENDEICATIONS.

- 1) Procédé de fabrication d'un tannin au titane à partir des solutions sulfuriques titanifères et ferrifères selon lequel la solution de départ est additionnée d'un agent oxydant, puis de sulfate d'ammonium et de l'acide sulfurique pour la précipitation du sulfate double de titanyle et d'ammonium sous forme monohydratée $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ qui est ensuite stabilisé par lavage à la solution de sulfate d'ammonium, caractérisé par le fait qu'en tant qu'agent oxydant, additionné à la solution sulfurique de départ, on introduit une solution sulfurique de complexe titano-peroxydique de manière que la teneur résiduelle de la solution en ce complexe soit de 0,01 à 2 g/l réduit au bioxyde de titane.
- 2) Procédé de fabrication du tannin au titane selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la précipitation du sel $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est réalisé de manière qu'il se forme 75 à 85% de sel (réduit au bioxyde de titane), puis le sel précipité est récupéré et lavé, le filtrat obtenu et l'eau de lavage sont réunis et soumis au traitement au sulfate d'ammonium pour achever la précipitation du sel qui est récupéré et introduit à nouveau à la solution de départ.
- 3) Procédé de tannage des peaux en tripe déchaillées, caractérisé par le fait que les peaux en tripe sont d'abord soumises au traitement aux matières activant le processus de tannage et choisies parmi le groupe contenant le sel sodique de disulfodina-ptylméthane, l'anhydride phtalique, l'alun d'aluminium mélangés d'urotropine, le sulfate d'ammonium et de titanyle et des oligomères dispersés en acides lignosulfoniques, puis les peaux en tripe sont traitées au tannin au titane.

4) Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que l'agent utilisé pour activer le processus de tannage est le sel sodique de disulfodinaptylméthane dont la quantité est de 1,5 à 2,5% du poids des peaux en tripe.

5) Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que la matière utilisée pour activer le processus de tannage est l'anhydride phtalique dont la quantité est de 1,2 à 2,2% du poids des peaux en tripe.

6) Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que la matière utilisée pour activer le processus de tannage est l'alun d'aluminium dont la quantité est de 1 à 3% du poids des peaux en tripe.

7) Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que la matière utilisée pour activer le processus de tannage est un mélange alun d'aluminium-urotropine, la quantité de ce mélange étant de 1,8 à 5% du poids des peaux en tripe et le rapport desdits composants de mélange étant de 0,5 à 3,4.

8) Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que la matière utilisée pour activer le processus de tannage est le sulfate d'ammonium et de titanyle dont la quantité est de 5 à 15% du poids des peaux en tripe.

9) Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait qu'en tant que matière activant le processus de tannage on utilise les oligomères phénoliques dispersés en acides lignosulfoniques et dont la quantité est de 2,5 à 5,0% du poids des peaux en tripe.

10) Procédé selon les revendications 3, 9, caractérisé par le fait que les peaux en tripe sont chromées avant de les soumettre au traitement aux oligomères dispersés en acides lignosulfoniques.



11) Procédé de tannage des peaux en tripe déchaulées ou déchaulées et picklées ou déchaulées, picklées et chromées, caractérisé par le fait que le tannage est réalisé au tannin au titane en présence d'une matière choisies parmi le groupe contenant l'acide lactique, l'alun d'aluminium et les produits de condensation des acides aliphatiques synthétiques avec de triéthanolamine, la quantité desdites matières étant de 0,5 à 2,0% du poids des peaux en tripe.

12) Procédé selon la revendication 11, caractérisé par le fait que les cuirs en demi-produit obtenus après le tannage sont traités au latex naïrite dont la quantité réduite au résidu sec est de 1 à 6% du poids des peaux en tripe.

Bruxelles, le 11 mai 1981.

P.Pon.: 1) Tsentralny Nauchno-Issledovatel'skiy
Institut Kozhevenno-Obuvnoi
Promyshlennosti
et
2) Institut Khimii i Tekhnologii
Redkikh Elementov i Mineralnogo
Syrya Kolskogo Filiala Akademii
Nauk SSSR.

Pr. Office PARETTE (Fred. Maes).

