POLSKA RZECZPOSPOLITA LUDOWA

URZĄD PATENTOWY PRL

OPIS PATENTOWY

111158

Patent dodatkowy do patentu nr ————

Zgłoszono: 26.06.78 (P. 207922)

Pierwszeństwo: 27.06.77 Republika Federalna Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 26.03.79

Opis patentowy opublikowano: **30.12.1981**

Int. Cl.[2] **C14C 1/00**

CZYTELNIA Urzędu Patentowego Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku ————

Uprawniony z patentu: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien, Düsseldorf (Republika Federalna Niemiec)

Sposób obróbki skór

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób obróbki skór.

Moczenie konserwowanych skór surowych i skórek przed garbowaniem ma na celu usunięcie z nich brudu, krwi, nawozu, środków konserwujących, tłuszczu i rozpuszczalnych w wodzie związków białkowych. Moczenie takie odbywa się najczęściej w kadziach cytrokowych lub bębnie garbarskim. W wielu przypadkach stosuje się wodę przemysłową o przeciętnym stopniu twardości około 15°.

Jako środki pomocnicze stosuje się przy tym:

— substancje myjące o charakterze anionowym i niejonowym, przy czym oprócz czyszczenia surowca prowadzą one jednocześnie do poprawy chwytu okrywy włosowej,

— rozpuszczalniki tłuszczów w postaci zemulgowanej, jak np. węglowodory hydroaromatyczne lub węglowodory z ropy naftowej,

— sole nieorganiczne jak chlorek sodowy, przy czym dzięki efektowi elektrolitycznemu powodują one wzmożenie działania piorącego środków powierzchniowo czynnych. Wartość pH wyższa od 8,5 jest niepożądana i może prowadzić do uszkodzenia skórek i skór surowych. Stosowanie soli nieorganicznych prowadzi jednak do wysokiego obciążenia ścieków solami, co spotyka się ze wzrastającą krytyką.

Problemem przy moczeniu skór surowych i skórek jest to, że zwłaszcza przy przerobie surowca o wysokiej zawartości tłuszczu może występować wtórne zatłuszczenie skór oczyszczonych, a jednocześnie zanieczyszczanie urządzeń na etapie rozcieńczania. Z tego względu pożądana jest lepsza stabilizacja kąpieli piorącej. Poza tym problemy oczyszczania ścieków i związane z tym koszty będą w przyszłości wysuwać się na plan pierwszy.

2

Stwierdzono, że wyniki opisanych zabiegów moczenia i czyszczenia mogą być znacznie poprawione przez zastosowanie określonych glinokrzemianów metali alkalicznych. Osiąga się przy tym następujące korzyści.

— Można ograniczyć częściowo lub całkowicie użycie chlorku sodowego lub innych elektrolitów, ponieważ przez zastosowanie glinokrzemianów metali alkalicznych osiąga się określony efekt elektrolityczny.

— Glinokrzemiany metali alkalicznych posiadają właściwości wymieniaczy jonowych i powodują usuwanie z kąpieli składników, wywołujących twardość. Ulegają również unieszkodliwieniu zwłaszcza składniki powodujące twardość, wydzielające się z moczonego surowca.

— Unika się przealkalizowania kąpieli. Przy zastosowaniu normalnych ilości glinokrzemianów metali alkalicznych wartość pH zawiera się w przedziale 6,5—8,5. Dzięki temu wyklucza się

możliwość uszkodzenia skórek futerkowych i skór surowych.

— Ilość środków myjących, jak anionowych lub niejonowych substancji powierzchniowo czynnych, można zredukować o do 50%. Oprócz tego osiąga się lepszy efekt moczenia, ponieważ okrywa włosowa skórki jest bardziej otwarta, a resztki brudu mniejsze.
— Trwałość kąpieli wzrasta tak, że nawet w krytycznych warunkach unika się wtórnego zatłuszczania skór i odkładania tłuszczu i brudu w urządzeniach. Spowodowane to może być tym, że oprócz zmiękczającego działania glinokrzemianów metali alkalicznych, występuje pewna zdolność wiązania tłuszczu przez te substancje.
— Z opisanymi wyżej właściwościami glinokrzemianów sodowych jak wiązanie tłuszczu, wymiana jonów, możliwość zmniejszenia zużycia substancji powierzchniowo czynnych i elektrolitów, idzie w parze wyraźne odciążenie ścieków.
— W zależności od sposobu niszczenia ścieków, obecność glinokrzemianów metali alkalicznych w ściekach prowadzi do uproszczenia ich obróbki i obniżenia kosztów. Mieszanie kwaśnych ścieków garbarskich ze ściekami, zawierającymi glinokrzemiany metali alkalicznych, prowadzi do uzyskania wód bardziej obojętnych, ponieważ glinokrzemiany metali alkalicznych zachowują się w stosunku do kwasów jak środek neutralizujący.

Przedmiotem wynalazku jest sposób obróbki skór polegający na moczeniu i czyszczeniu skór surowych i skór futerkowych z zastosowaniem drobnoziarnistych, nierozpuszczalnych w wodzie, korzystnie zawierających wodę glinokrzemianów metali alkalicznych o wzorze ogólnym

$$(Kat_2O)_x \cdot Al_2O_3 \cdot (SiO_2)_y,$$

w którym Kat oznacza jon metalu alkalicznego, korzystnie jon sodowy, x oznacza liczbę 0,7—1,5, y oznacza liczbę 0,8—6, korzystnie 1,3—4, o uziarnieniu 0,1—25 μ, korzystnie 1—12 μ, posiadających zdolność wiązania wapnia 20—200 mg CaO/g bezwodnej substancji aktywnej.

Zdolność wiązania wapnia określa się sposobem podanym w części obejmującej przykłady.

Stosowane w sposobie według wynalazku glinokrzemiany metali alkalicznych można wytwarzać w prosty sposób na drodze syntetycznej, np. przez reakcję rozpuszczalnych w wodzie krzemianów z rozpuszczalnymi w wodzie glinianami, w obecności wody. W tym celu można mieszać ze sobą wodne roztwory materiałów wyjściowych lub jeden ze składników w stanie stałym poddawać reakcji z drugim składnikiem w postaci wodnego roztworu.

Również przez zmieszanie obu składników w stanie stałym otrzymuje się w obecności wody żądane glinokrzemiany. Glinokrzemiany metali alkalicznych można wytwarzać również z $Al(OH)_3$, Al_2O_3 lub SiO_2 przez reakcję z roztworami krzemianów metali alkalicznych, względnie roztworami glinianów metali alkalicznych. Substancje tego rodzaju tworzą się wreszcie również ze stopu, jednakże sposób ten wydaje się ekonomicznie mniej interesujący ze względu na wymagane wysokie temperatury topnienia i konieczność rozdrabniania stopu na drobnoziarniste produkty.

Glinokrzemiany metali alkalicznych, wytwarzane w drobnoziarnistej postaci w wodnej zawiesinie przez wytrącanie lub innym sposobem, mogą być przeprowadzone przez ogrzewanie do temperatury 50—200°C z postaci amorficznej w postać starzoną względnie w stan krystaliczny. Występujący w wodnej zawiesinie amorficzny lub krystaliczny glinokrzemian metalu alkalicznego można oddzielić od roztworu wodnego przez filtrację i wysuszyć w temperaturze np. 50—800°C.

W zależności od warunków suszenia produkt zawiera mniej lub więcej związanej wody. Produkty bezwodne otrzymuje się w temperaturze 800°C. Szczególnie korzystne są jednakże produkty zawierające wodę, zwłaszcza takie, które otrzymuje się przy suszeniu w temperaturze 50—400°C, zwłaszcza 50—200°C. Przydatne produkty mogą wykazywać zawartość wody np. około 2—30%, najczęściej około 8—27%, w przeliczeniu na ich całkowity ciężar.

Na wytwarzanie pożądanego drobnego uziarnienia 1—12 μ, mają wpływ warunki wytrącania, przy czym zmieszane ze sobą roztwory glinianu i krzemianu, które mogą być również podawane jednocześnie do reaktora, poddaje się działaniu dużych sił ścinających, np. intensywnie mieszając zawiesinę. Jeśli wytwarza się krystaliczne glinokrzemiany metali alkalicznych, stosowane szczególnie korzystnie w sposobie według wynalazku, to zapobiega się wytwarzaniu dużych, ewentualnie przenikających się nawzajem kryształów, stosując powolne mieszanie krystalizującej masy. Oprócz tego, przy suszeniu może następować niepożądana aglomeracja cząstek krystalicznych tak, że ewentualnie zaleca się usuwanie tych wtórnie utworzonych cząstek w odpowiedni sposób, np. przez separację pneumatyczną.

Glinokrzemiany metali alkalicznych występujące w postaci grubszego ziarna, można również stosować po zmieleniu na ziarno wymagnej wielkości. Do tego celu służą np. młyny i/lub separatory pneumatyczne, względnie ich kombinacje.

Korzystnymi produktami są np. syntetycznie wytworzone krystaliczne glinokrzemiany metali alkalicznych o składzie

$$0{,}7—1{,}1\ Kat_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1{,}3—3{,}3\ SiO_2,$$

w którym Kat oznacza jon metalu alkalicznego, korzystnie jon sodowy. Korzystne jest, jeśli krystality glinokrzemianu metalu alkalicznego posiadają zaokrąglone wierzchołki i krawędzie.

Jeśli chce się wytwarzać glinokrzemiany metali alkalicznych o zaokrąglonych wierzchołkach i krawędziach, to korzystnie wychodzi się ze wsadu o składzie molowym, leżącym korzystnie w zakresie

$$2{,}5—6{,}0\ Kat_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 0{,}5—5{,}0\ SiO_2 \cdot 60—200\ H_2O,$$

przy czym Kat_2 posiada wyżej podane znaczenie

i oznacza zwłaszcza jon sodowy. Wsad ten poddaje się krystalizacji w zwykły sposób. Korzystnie odbywa się to w ten sposób, że wsad ogrzewa się mieszając co najmniej 1/2 godziny do temperatury 70—120°C, korzystnie do temperatury 80—95°C. Krystaliczny produkt wydziela się w prosty sposób przez oddzielenie fazy ciekłej. Produkty, przed ich dalszą przeróbką, zaleca się ewentualnie przemywać wodą i suszyć.

Przy stosowaniu wsadu, którego skład różni się niewiele od składu podanego wyżej, również otrzymuje się jeszcze produkty o zaokrąglonych wierzchołkach i krawędziach, zwłaszcza, jeśli odchylenie dotyczy jednego z czterech podanych wyżej parametrów stężenia.

Dalej, w sposobie według wynalazku ewentualnie stosuje się takie drobnoziarniste, nierozpuszczalne w wodzie glinokrzemiany metali alkalicznych, które zostały wytrącone i starzone, względnie wykrystalizowane w obecności rozpuszczalnych w wodzie nieorganicznych lub organicznych środków dyspergujących. Tego rodzaju produkty są technicznie dostępne w łatwy sposób. Jako rozpuszczalne w wodzie organiczne środki dyspergujące odpowiednie są środki powierzchniowo czynne oraz aromatyczne kwasy sulfonowe, nie posiadające charakteru związków powierzchniowo czynnych i związki, zdolne do kompleksowania wapnia.

Wspomniane środki dyspergujące mogą być wprowadzane do mieszaniny reakcyjnej w dowolny sposób, przed lub podczas wytrącania, mogą np. występować w postaci roztworu lub być rozpuszczone w roztworze glinianu i/lub krzemianu. Szczególnie dobre wyniki osiąga się, jeśli środek dyspergujący jest rozpuszczony w roztworze krzemianu. Ilość środka dyspergującego powinna wynosić co najmniej 0,05% wagowego, korzystnie 0,1—5% wagowych w przeliczeniu na całą masę poddawaną wytrąceniu.

Dla starzenia, względnie krystalizacji produkt wytrącany ogrzewa się 1/2—24 godzin w temperaturze 50—200°C. Spośród wielu możliwych do stosowania środków dyspergujących można wymienić np. sól sodową siarczanowanego oksyetylenowanego alkoholu laurylowego, sól sodową kwasu poliakrylowego, hydroksyetanodwufosfonian i inne.

Szczególną odmianę struktury krystalicznej stosowanego w sposobie według wynalazku glinokrzemianu metalu alkalicznego stanowią związki o wzorze ogólnym

$$0{,}7—1{,}1\ Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot > 2{,}4—3{,}3\ SiO_2$$

Jeśli chodzi o możliwość stosowania ich jako pomocniczych środków piorących nie ma żadnej różnicy w stosunku do innych znanych glinokrzemianów metali alkalicznych.

Dalszy wariant stosowanych w sposobie według wynalazku drobnoziarnistych, nierozpuszczalnych w wodzie glinokrzemianów metali alkalicznych, stanowią związki o wzorze

$$0{,}7—1{,}1\ Na_2O \cdot Al_2O_3 > 3{,}3—5{,}5\ SiO_2.$$

Przy wytwarzaniu tego typu produktów wychodzi się ze wsadu o składzie molowym leżącym korzystnie w zakresie

$$2{,}5—4{,}5\ Na_2O;\ Al_2O_3;\ 3{,}5—6{,}5\ SiO_2;\ 50—110\ H_2O.$$

Wsad ten poddaje się krystalizacji w normalny sposób. Korzystnie następuje to w ten sposób, że wsad ogrzewa się przy silnym mieszaniu co najmniej 1/2 godziny w temperaturze 100—200°C, korzystnie 150—160°C. Krystaliczny produkt wyodrębnia się w prosty sposób przez oddzielanie fazy ciekłej.

Ewentualnie zaleca się przemywanie produktów wodą przed ich dalszą przeróbką i suszenie w temperaturze 20—200°C. Wysuszone tak produkty zawierają jeszcze wodę związaną. Jeśli wytwarza się produkty w opisany sposób, uzyskuje się bardzo drobne krystality łączące się w kuliste cząstki, ewentualnie puste wewnątrz kulki o średnicy około 1—4 μ.

W sposobie według wynalazku przydatne są również glinokrzemiany metali alkalicznych, które można wytwarzać z prażonego (bezpostaciowego) kaolinu przez hydrotermalną obróbkę wodnym roztworem ługu. Produktom tym odpowiada wzór

$$0{,}7—1{,}1\ Kat_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1{,}3—2{,}4\ SiO_2 \cdot 0{,}5—5{,}0\ H_2O,$$

w którym Kat oznacza jon metalu alkalicznego, zwłaszcza kation sodowy.

Wytwarzanie glinokrzemianów metali alkalicznych z prażonego kaolinu prowadzi bez szczególnych nakładów technicznych bezpośrednio do bardzo drobnoziarnistego produktu. Hydrotermalną obróbkę kaolinu, wyprażonego uprzednio w temperaturze 500—800°C, przy pomocy wodnego roztworu ługu przeprowadza się w temperaturze 50—100°C. Zachodzący przy tym proces krystalizacji jest na ogół zakończony po 0,5—3 godzinach.

Znajdujące się w obrocie handlowym szlamowane kaoliny składają się głównie z ilastego minerału kaolinitu o przybliżonym składzie $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, wykazującego strukturę warstwową. Aby przez obróbkę hydrotermalną przy pomocy roztworu ługu otrzymać z niego stosowane w sposobie według wynalazku glinokrzemiany metali alkalicznych, niezbędna jest na wstępie destrukcja kaolinu, którą najlepiej przeprowadza się przez 2—4 godzinne ogrzewanie kaolinu w temperaturze 500—800°C. Z kaolinu powstaje przy tym rentgenograficznie amorficzny bezwodny metakaolin. Oprócz prażenia, destrukcję kaolinu można osiągnąć przez obróbkę mechaniczną (mielenie) lub przez obróbkę kwasem.

Kaoliny, używane jako materiał wyjściowy, posiadają postać jasnych proszków o wysokiej czystości, aczkolwiek zawartość w nich żelaza, wynosząca około 2000—10 000 ppm Fe, jest zdecydowanie wyższa od wartości 20—100 ppm Fe dla glinokrzemianów metali alkalicznych, wytrącanych z roztworów krzemianów i glinianów metali alkalicznych. Ta wyższa zawartość żelaza w glinokrzemianach metali alkalicznych, wytwarzanych z kaolinu nie jest wadą, ponieważ żelazo jest trwale wbudowane w siatkę glinokrzemianu metalu alkalicznego i nie ulega wymywaniu. Przy hydroter-

malnym działaniu wodorotlenku sodowego na rozkładany kaolin, powstaje glinokrzemian sodowy o regularnej strukturze, zbliżonej do fajazytu.

Glinokrzemiany metali alkalicznych, stosowane w sposobie według wynalazku, można wytwarzać z prażonego (bezpostaciowego) kaolinu również przez hydrotermalną obróbkę wodnym roztworem wodorotlenku metalu alkalicznego ż dodatkiem dwutlenku krzemu lub związku, dostarczającego dwutlenku krzemu. Otrzymywana na ogół przy tym mieszanina glinokrzemianów metali alkalicznych o zróżnicowanej strukturze krystalicznej, składa się z bardzo drobnoziarnistych cząstek krystalicznych o średnicy poniżej 20 μ i najczęściej zawierająca do 100% cząstek poniżej 10 μ.

W praktyce obróbkę bezpostaciowego kaolinu prowadzi się korzystnie przy pomocy ługu sodowego i szkła wodnego. Powstaje przy tym glinokrzemian sodowy J, określany w literaturze szeregiem nazw, np. jako sita molekularne 13 X lub zeolit NaX (por. O. Grubner, P. Jiru i M. Ralek, „Molekularsiebe", Berlin 1968, str. 32, 85—89), jeśli wsadu przy hydrotermalnej obróbce korzystnie nie miesza się, ewentualnie stosuje nieznaczne energie ścinające, a temperaturę utrzymuje się korzystnie o 10—20°C poniżej temperatury wrzenia (około 103°C). Glinokrzemian sodowy J wykazuje regularną strukturę krystaliczną, zbliżoną do fajazytu pochodzenia naturalnego.

Na reakcję obróbki można wpływać zwłaszcza przez mieszanie wsadu, podwyższoną temperaturę (ogrzewanie do wrzenia przy ciśnieniu normalnym lub w autoklawie) i wyższe ilości krzemianów, tzn. przez stosunek molowy wsadu SiO_2: Na_2O co najmniej 1,0, zwłaszcza 1,0—1,45 tak, że obok, względnie zamiast glinokrzemianu sodowego J powstaje glinokrzemian sodowy F. Glinokrzemian sodowy F określa się w literaturze jako „zeolit P" lub „typ B" (por. D. W. Breck, „Zeolite Molecular Sieves", Nowy Jork 1974, str. 72). Glinokrzemian sodowy F posiada strukturę, zbliżoną do zeolitów pochodzenia naturalnego gismonditu i garronitu, i występuje w formie krystalitów o kulistej zewnętrznej postaci. Ogólną zasadą jest, że warunki wytwarzania glinokrzemianu sodowego F, oraz dla mieszanin J i F, są mniej ostre niż dla typu czysto krystalicznego A.

Sposób według wynalazku moczenia i czyszczenia skór surowych i skór futerkowych przeprowadza się w znany sposób, np. w kadziach cytrokowych lub bębnach garbarskich. Stosuje się przy tym glinokrzemianów metali alkalicznych korzystnie w połączeniu ze środkami powierzchniowo czynnymi, zwłaszcza anionowymi i niejonowymi środkami powierzchniowo czynnymi. Jako anionowe środki powierzchniowo czynne stosuje się głównie wyższe siarczany lub sulfoniany o 8—18 atomach węgla w cząsteczce, jak pierwszorzędowe i drugorzędowe alkilosiarczany, alkilosulfoniany lub alkiloarylosulfoniany.

Jako przydatne niejonowe środki powierzchniowo czynne stosuje się np. produkty przyłączenia 5—30 moli tlenku etylenu do wyższych alkoholi tłuszczowych, alkilofenoli, kwasów tłuszczowych lub amin tłuszczowych o 8—18 atomach węgla w cząsteczce. Anionowe i niejonowe środki powierzchniowo czynne można stosować z powodzeniem w mieszaninie, ale również i pojedyńczo w zależności od rodzaju czyszczonego surowca. Istnieje również możliwość dodawania do konwencjonalnej kąpieli glinokrzemianów metali alkalicznych jako specjalnych środków pomocniczych.

W przypadku procesu moczenia sposobem według wynalazku stosuje się 2—5 g/l środka powierzchniowo czynnego i 1—4 g/l glinokrzemianu metalu alkalicznego.

W celu wzmożenia działania rozpuszczającego tłuszcz kąpieli czyszczącej przy moczeniu silnie zatłuszczonych skórek można dodawać rozpuszczalniki tłuszczów w ilościach 1—5 g/l. Odpowiednie rozpuszczalniki dobiera się z grupy węglowodorów ropy naftowej, hydroaromatów, alkilobenzenów i olejów mineralnych.

Przez zastosowanie w sposobie według wynalazku drobnoziarnistych, nierozpuszczalnych w wodzie glinokrzemianów metali alkalicznych osiąga się wspomniane na wstępie korzyści w stosunku do stosowanego dotychczas procesu moczenia. Szczególnie należy wskazać jeszcze raz na zmniejszenie braków, zmniejszenie zużycia środków powierzchniowo czynnych i soli oraz poprawę jakości ścieków. Glinokrzemiany metali alkalicznych w postaci suchych proszków można łatwo przeprowadzać w trwałe zawiesiny przez rozmieszanie w wodzie lub roztworach, zawierających środki dyspergujące i w tej postaci wygodnie nimi operować i bez trudności rozcieńczać wodą.

Wytwarzanie przydatnych glinokrzemianów metali alkalicznych

W naczyniu o pojemności 15 l poddaje się reakcji przy silnym mieszaniu roztwór glinianu z roztworem krzemianu. Mieszanie prowadzi się przy pomocy mieszadła z tarczą dyspergującą o 3000 obr./min. Obydwa roztwory posiadają temperaturę pokojową. W egzotermicznej reakcji, jako pierwotny produkt wytrącenia, powstaje rentgenograficznie amorficzny glinokrzemian sodowy. Po 10 minutach mieszania zawiesinę wytrąconego produktu przeprowadza się do krystalizatora, gdzie przy mieszaniu (250—ob./min.) pozostaje 6 godzin w temperaturze 90°C w celu krystalizacji.

Po odsączeniu ługu od masy krystalicznej i przemyciu odmineralizowaną wodą, aż do momentu gdy odpływająca woda z przemywania wykazuje wartość pH około 10, pozostałość filtracyjną suszy się. Zamiast wysuszonego glinokrzemianu sodowego do wytwarzania pomocniczego środka piorącego, stosowano również zawiesinę produktu krystalizacji względnie masy krystalizacyjnej. Zawartość wody oznaczano przez jednogodzinne ogrzewanie do temperatury 800°C wysuszonego uprzednio produktu. Przemyte do wartości pH około 10 względnie zobojętnione i następnie wysuszone glinokrzemiany sodowe mielono w końcu w młynie kulowym. Uziarnienie określano przy pomocy wagi sedymentacyjnej.

Zdolność wiązania wapnia przez glinokrzemiany określano w następujący sposób: do 1 l wodnego roztworu, zawierającego 0,594 g $CaCl_2$ (= 300 mg CaO/l = 30° twardości) i doprowadzonego za pomocą rozcieńczonego NaOH do wartości pH = 10, dodaje się 1 g glinokrzemianu (w przeliczeniu na substancję aktywną). Następnie zawiesinę miesza się silnie przez 15 minut w temperaturze 22°C (—2°C). Po odsączeniu glinokrzemianu oznacza się pozostałą twardość przesączu x. Stąd wylicza się zdolność wiązania wapnia w mg CaO/g substancji aktywnej według wzoru: (30 — x). 10.

Jeśli zdolność wiązania wapnia oznacza się przy wyższych temperaturach, np. przy 60°C, uzyskuje. się na ogół lepsze wyniki niż przy 22°C.

Warunki wytwarzania glinokrzemianu sodowego A

Wytrącanie: 2,985 kg roztworu glinianu o składzie: 17,7% Na_2O, 15,8% Al_2O_3, 66,6% H_2O; 0,15 kg sody żrącej; 9,420 kg wody; 2,445 kg 25,8% roztworu krzemianu sodowego o składzie 1 $Na_2O \cdot 6{,}0\ SiO_2$, świeżo wytworzonego z handlowego szkła wodnego i kwasu krzemowego, łatwo rozpuszczalnego w alkaliach.
Krystalizacja: 6 godzin w temperaturze 90°C.
Suszenie: 24 godziny w temperaturze 100°C.
Skład: 0,9 $Na_2O \cdot 1\ Al_2O_3 \cdot 2{,}04\ SiO_2 \cdot 4{,}3\ H_2O$ (= 21,6% H_2O).
Stopień krystalizacji: całkowicie krystaliczny.
Zdolność wiązania wapnia: 170 mg (CaO)g substancji aktywnej.

Uziarnienie określane za pomocą analizy sedymentacyjnej wykazuje maksimum cząstek o wielkości 3—6 μ.

Glinokrzemian sodowy A wykazuje na rentgenogramie następujące linie interferencyjne:

Wartości d zarejestrowane przy promieniowaniu Cu-K_α w Å

—	
12,4	
—	
8,6	
7,0	
—	
4,1	(+)
—	
3,68	(+)
3,38	(+)
3,26	(+)
2,96	(+)
—	
—	
2,73	(+)
—	
2,60	(+)

Jest zupełnie możliwe, że na rentgenogramie nie występują te wszystkie linie interferencyjne, zwłaszcza jeśli glinokrzemiany nie są w pełni krystaliczne. Z tego względu, najważniejsze dla scharakteryzowania tych typów wartości d oznaczono znakiem „(+)".

Warunki wytwarzania glinokrzemianu sodowego B

Wytrącanie: 7,63 kg roztworu glinianu o składzie 13,2% Na_2O, 8,0% Al_2O_3, 78,8% H_2O; 2,37 kg roztworu krzemianu sodowego o składzie: 8,0% Na_2O, 26,9% SiO_2, 65,1% H_2O.
Stosunek molowy wsadu: 3,24 Na_2O, 1,0 Al_2O_3, 1,78% SiO_2, 70,3 H_2O.
Krystalizacja: 6 godzin w temperaturze 90°C.
Suszenie: 24 godziny w temperaturze 100°C.
Skład wysuszonego produktu: 0,99 $Na_2O \cdot 1{,}00\ Al_2O_3 \cdot 1{,}83\ SiO_2 \cdot 4{,}0\ H_2O$ (= 20,9% H_2O).
Postać krystaliczna: regularna z silnie zaokrąglonymi wierzchołkami i krawędziami.
Przeciętna średnica cząstek: 5,4 μ.
Zdolność wiązania wapnia: 172 mg CaO/g substancij aktywnej.

Warunki wytwarzania glinokrzemianu sodowego C:

Wytrącanie: 12,15 kg roztworu glinianu o składzie 14,5% Na_2O, 5,4% Al_2O_3, 80,1% H_2O; 2,87 kg roztworu krzemianu sodowego o składzie 8,0% Na_2O, 26,9% SiO_2, 65,1% H_2O.
Stosunek molowy wsadu: 5,0 Na_2O, 1,0 Al_2O_3, 2,0 SiO_2, 100 H_2O.
Krystalizacja: 1 godznia w temperaturze 90°C.
Suszenie: rozpylanie na gorąco zawiesiny przemytego produktu (pH = 10) w temperaturze 295°C zawartość substancji stałej w zawiesinie 46%.
Skład wysuszonego produktu: 0,96 $Na_2O \cdot 1\ Al_2O_3 \cdot 1{,}96\ SiO_2 \cdot 4\ H_2O$.
Postać krystaliczna: regularna z silnie zaokrąglonymi wierzchołkami i krawędziami; zawartość wody 20,5%.
Przeciętna średnica cząstek: 5,4 μ.
Zdolność wiązania wapnia: 172 mg CaO/g substancji aktywnej.

Warunki wytwarzania glinokrzemianu potasowego D:

Najpierw wytworzono glinokrzemian sodowy C. Po odciągnięciu ługu macierzystego i przemyciu masy krystalicznej odmineralizowaną wodą do wartości pH = 10, pozostałość filtracyjną zawieczono w 6,1 l 25% roztworu KCl. Zawiesinę ogrzewano krótko w temperaturze 80—90°C, następnie ochłodzono, ponownie odsączono i przemyto.
Suszenie: 24 godziny w temperaturze 100°C.
Skład wysuszonego produktu: 0,35 $Na_2O \cdot 0{,}66\ K_2O \cdot 1{,}0\ Al_2O_3 \cdot 1{,}96\ SiO_2 \cdot 4{,}3\ H_2O$ (zawartość wody 20,3%).

Warunki wytwarzania glinokrzemianu sodowego E:

Wytrącanie: 0,76 kg roztworu glinianu o składzie 36,0% Na_2O, 59,0% Al_2O_3, 5,0% wody; 0,94 kg wodorotlenku sodowego; 9,49 kg wody; 3,94 kg handlowego roztworu krzemianu sodowego o składzie 8,0% Na_2O, 26,9% SiO_2, 65,1% H_2O.
Krystalizacja: 12 godzin w temperaturze 90°C.
Suszenie: 12 godzin w temperaturze 100°C.
Skład: 0,9 Na_2O, 1 $Al_2O_3 \cdot 3{,}1\ SiO_2 \cdot 5\ H_2O$.
Stopień krystalizacji: całkowicie krystaliczny.
Maksimum cząstek zawierało się w obszarze 3—6 μ.

Zdolność wiązania wapnia: 110 mg CaO/g substancji aktywnej.

Glinokrzemian E wykazuje na rentgenogramie następujące linie interferencyjne:

Wartości d zarejestrowane przy promieniowaniu Cu-K_α w Å

14,4
—
8,8
—
—
4,4
—
3,8
—
—
—
—
2,88
2,79
—
2,66
—

Warunki wytwarzania glinokrzemianu sodowego F:

Wytrącanie: 10,0 kg roztworu glinianu o składzie 0,84 kg $NaAlO_2$ + 0,17 kg NaOH + 1,83 kg H_2O; 7,16 kg roztworu krzemianu sodowego o składzie 8,0% Na_2O, 26,9% SiO_2, 65,1% H_2O.

Krystalizacja: 4 godziny w temperaturze 150°C.

Suszenie: rozpylanie na gorąco 30% zawiesiny przemytego produktu (pH = 10).

Skład wysuszonego produktu: 0,98 Na_2O · 1 Al_2O_3 · 4,12 SiO_2 · 4,9 H_2O.

Cząstki posiadają postać kulistą: średnica kulek wynosi przeciętnie około 3—6 μ.

Zdolność wiązania wapnia: 132 mg CaO/g substancji aktywnej w temperaturze 50°C.

Warunki wytwarzania glinokrzemianu sodowego G:

Wytrącanie: 7,31 kg glinianu o składzie 14,8% Na_2O, 9,2% Al_2O_3, 76,0% H_2O; 2,69 kg krzemianu o składzie 8,0% Na_2O, 26,9% SiO_2, 65,1% H_2O.

Stosunek molowy wsadu: 3,17 Na_2O, 1,0 Al_2O_3, 1,82 SiO_2, 62,5 H_2O.

Krystalizacja: 6 godzin w temperaturze 90°C.

Skład wysuszonego produktu: 1,11 Na_2O · Al_2O_3 · · 1,89 SiO_2 · 3,1 H_2O (= 16,4% H_2O).

Struktura krystaliczna: strukturalnie mieszane typy w stosunku 1 : 1.

Postać krystaliczna: zaokrąglone krystality.

Przeciętna średnica cząstek: 5,6 μ.

Zdolność wiązania wapnia: 105 mg CaO/g substancji aktywnej w temperaturze 50°C.

Warunki wytwarzania glinokrzemianu sodowego H otrzymywanego z kaolinu

1. Destrukcja kaolinu. W celu aktywacji naturalnego kaolinu ogrzewano w tyglach szamotowych próbki o wielkości 1 kg w ciągu 3 godzin w temperaturze 700°C. Krystaliczny kaolin Al_2O_3 · · 2 SiO_2 · 2 H_2O przekształcał się przy tym w bezpostaciowy metakaolin Al_2O_3 · 2 SiO_2.

2. Hydrotermalna obróbka metakaolinu. W mieszalniku umieszczono roztwór ługu i domieszano

prażony kaolin w temperaturze między 20 i 100°C. Mieszając doprowadzono zawiesinę do temperatury krystalizacji od 70 do 100°C i w tej temperaturze utrzymywano do zakończenia procesu krystalizacji. Następnie odciągnięto ług macierzysty, a pozostałość przemywano wodą do czasu, aż odpływająca woda z przemycia wykazywała wartość pH = 9—11.

Placek filtracyjny wysuszono i następnie rozdrobniono na drobny proszek, względnie zmielono w celu usunięcia powstających przy suszeniu aglomeratów. Procesu mielenia nie stosowano, gdy pozostałość filtracyjną przerabiano dalej na mokro lub gdy suszenie prowadzono przy użyciu suszarni rozpyłowej lub suszarni strumieniowej. Hydrotermalna obróbka prażonego kaolinu może być również przeprowadzana w sposób ciągły.

Wsad: 1,65 kg prażonego kaolinu; 13,35 kg 10% NaOH, zmieszane w temperaturze pokojowej.

Krystalizacja: 2 godziny w temperaturze 100°C.

Suszenie: 2 godziny w temperaturze 160°C w suszarce próżniowej.

Skład: 0,88 Na_2O · 1 Al_2O_3 · 2,14 SiO_2 · 3,5 H_2O (= 18,1% H_2O).

Struktura krystaliczna: strukturalnie mieszane typy, jak glinokrzemian sodowy G, jednakże w stosunku 8 : 2.

Przeciętna średnica cząstek: 7,0 μ.

Zdolność wiązania wapnia: 126 mg CaO/g substancji aktywnej.

Warunki wytwarzania glinokrzemianu sodowego J otrzymywanego z kaolinu

Destrukcję kaolinu i obróbkę hydrotermalną prowadzono w sposób, podany przy wytwarzaniu glinokrzemianu sodowego H.

Wsad: 2,6 kg prażonego kaolinu; 7,5 kg 50% NaOH; 7,5 kg szkła wodnego; 51,5 kg demineralizowanej wody, zmieszane w temperaturze pokojowej.

Krystalizacja: 24 godziny w temperaturze 100°C bez mieszania.

Suszenie: 2 godziny w temperaturze 160°C w suszarce próżniowej.

Skład: 0,93 Na_2O · 1 Al_2O_3 · 3,60 SiO_2 · 6,8 H_2O (= 24,6% H_2O).

Struktura krystaliczna: glinokrzemian sodowy J według podanej wyżej definicji, regularne krystality.

Przeciętna średnica cząstek: 8,0 μ.

Zdolność wiązania wapnia: 105 mg CaO/g substancji aktywnej.

Przykład I. Sposób moczenia surowych zatłuszczonych, silnie zabrudzonych skór owczych.

A. Receptura standardowa

Moczenie wstępne

Temperatura około 35°C.

Stosunek kąpieli 1 : 20.

Czas 60 minut.

Receptura: 2 g/l (substancji aktywnej) handlowego alkilosiarczanu o długości łańcuchów C_{12}—C_{18}; 4 g/l mieszaniny: 15% alkilofenolu z 9 molami tlenku etylenu i 84% węglowodorów z ropy naftowej płukać w temperaturze 35°C.

Moczenie główne
Temperatura około 35°C.
Stosunek kąpieli 1 : 20.
Czas 60 minut.
Receptura: 15 g/l chlorku sodowego; 2 g/l (substancji aktywnej) handlowego alkilosiarczanu o długości łańcuchów C_{12}—C_{18}; 4 g/l mieszaniny: 15% alkilofenolu z 9 molami tlenku etylenu i 85% węglowodorów z ropy naftowej; 1 g/l handlowego wybielacza do skórek w połączeniu z rozjaśniaczami optycznymi, płukać w temperaturze około 35°C.

B. Receptura według wynalazku
Moczenie wstępne
Temperatura około 35°C.
Stosunek kąpieli 1 : 20.
Czas 60 minut.
Receptura: 1,0 g/l (substancji aktywnej) handlowego alkilosiarczanu o długości łańcuchów C_{12}—C_{18}; 1,0 g/l glinokrzemianu sodowego według przykładów A—J; 3,0 g/l mieszaniny: 15% alkilofenolu z 9 molami tlenku etylenu i 85% węglowodorów z ropy naftowej; płukać w temperaturze około 35°C.
Moczenie główne
Temperatura około 35°C.
Stosunek kąpieli 1 : 20.
Czas 60 minut.
Receptura: 1 g/l (substancji aktywnej) handlowego alkilosiarczanu o długości łańcuchów C_{12}—C_{18}; 1 g/l glinokrzemianu sodowego według przykładów A—J; 3 g/l mieszaniny: 15% alkilofenolu z 9 molami tlenku etylenu i 85% węglowodorów z ropy naftowej; 1 g/l handlowego wybielacza do skórek w połączeniu z rozjaśniaczami optycznymi, płukać w temperaturze około 35°C.
Wyniki podano w tablicy.

Tablica

Receptura	A	B
Chwyt	normalnie watowaty	taki sam
Układ włosa	mniej otwarty	bardziej luźny, bardziej otwarty
Rozjaśnienie	normalne	bardziej jasne, bardziej czyste

Przykład II. Sposób moczenia surowych zatłuszczonych futerkowych skór owczych.

A. Receptura standardowa
Moczenie wstępne
Temperatura około 35°C.
Stosunek kąpieli 1 : 20.
Czas 60 minut.
Receptura: 2 g/l (substancji aktywnej) handlowego alkilobenzenosulfonianu; 4 g/l mieszaniny: 15% alkilofenolu z 9 molami tlenku etylenu i 85% hydroaromatów, np. dekaliny, płukać w temperaturze około 35°C.
Moczenie główne
Temperatura około 35°C.

Stosunek kąpieli 1 : 20.
Czas 60 minut.
Receptura: 15 g/l chlorku sodowego; 2 g/l (substancji aktywnej) handlowego alkilosiarczanu o długości łańcuchów C_{12}—C_{18}; 4 g/l mieszaniny: 15% alkilofenolu z 9 molami tlenku etylenu i 85% hydroaromatów, np. dekaliny, płukać w temperaturze około 35°C.

B. Receptura według wynalazku
Moczenie wstępne
Temperatura około 35°C.
Stosunek kąpieli 1 : 20.
Czas 60 minut.
Receptura: 1 g/l (substancji aktywnej) handlowego alkilobenzenosulfonianu; 1 g/l glinokrzemianu sodowego według przykładów A—J; 4 g/l mieszaniny: 15% alkilofenolu z 9 molami tlenku etylenu i 85% hydroaromatów, np. dekaliny, płukać w temperaturze około 35°C.
Moczenie główne
Temperatura około 35°C.
Stosunek kąpieli 1 : 20.
Czas 60 minut.
Receptura: 1 g/l handlowego alkilosiarczanu o długości łańcuchów C_{12}—C_{18}; 4 g/l mieszaniny: 15% alkilofenolu z 9 molami tlenku etylenu i 85% hydroaromatów, np. dekaliny, płukać w temperaturze około 35°C.

Według przykładu II B przy mniejszym zużyciu środków powierzchniowo czynnych uzyskano lepszy efekt moczenia i bardziej luźną otwartą wełnę.

Przykład III. Sposób moczenia surowych skórek zawierających mało naturalnego tłuszczu, np. skórek cielęcych lub źrebięcych.

A. Receptura standardowa
Temperatura około 30°C.
Stosunek kąpieli 1 : 20.
Czas 60 minut.
Receptura: 15 g/l chlorku sodowego; 2—3 g/l (substancji aktywnej) handlowego alkilosiarczanu o długości łańcuchów C_{12}—C_{18}; płukać w temperaturze około 30°C.

B. Receptura według wynalazku
Temperatura około 30°C.
Stosunek kąpieli 1 : 20.
Czas 60 minut.
Receptura: 1—2 g/l (substancji aktywnej) handlowego alkilosiarczanu o długości łańcuchów C_{12}—C_{18}; 1 g/l glinokrzemianu sodowego, według przykładów A—J, płukać w temperaturze 30°C.

Przy moczeniu według przykładu III B uzyskuje się równie dobry efekt moczenia i dobry układ włosa, jak w przykładzie III A, przy użyciu zaledwie połowy środków powierzchniowo czynnych i bez chlorku sodowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób obróbki skór, **znamienny tym,** że stosuje się do moczenia i czyszczenia skór surowych i skór futerkowych drobnoziarniste, nierozpuszczalne w wodzie, korzystnie zawierające wodę gli-

nokrzemiany metali alkalicznych o wzorze ogólnym

$$(Kat_2O)_x \cdot Al_2O_3 \cdot (SiO_2)_y,$$

w którym Kat oznacza jon metalu alkalicznego, korzystnie jon sodowy, x oznacza liczbę 0,7—1,5, y oznacza liczbę 0,8—6, korzystnie 1,3—4, o uziarnieniu 0,1—25 μ, korzystnie 1—12 μ, wykazujące zdolność wiązania wapnia w ilości 20—200 mg CaO/g bezwodnej substancji aktywnej, w połączeniu z substancjami powierzchniowo czynnymi, rozpuszczalnikami tłuszczów.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym,** że jako glinokrzemiany metali alkalicznych stosuje się produkty, odpowiadające wzorowi ogólnemu

$$0,7 — 1,1\ Kat_2O — Al_2O_3 \cdot 1,3 — 3,3\ SiO_2$$

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym,** że jako glinokrzemiany metali alkalicznych stosuje się produkty, odpowiadające wzorowi ogólnemu

$$0,7 — 1,1\ Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot > 2,4 — 3,3\ SiO_2$$

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym,** że jako glinokrzemiany metali alkalicznych stosuje się produkty, odpowiadające wzorowi ogólnemu

$$0,7 — 1,1\ Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot > 3,3 — 5,3\ SiO_2$$

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym,** że jako glinokrzemiany metali alkalicznych stosuje

się produkty, wytworzone z prażonego kaolinu, odpowiadające wzorowi ogólnemu

$$0,7 — 1,1\ Kat_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1,3 — 2,4\ SiO_2 \cdot 0,5 — 5,0\ H_2O$$

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym,** że glinokrzemiany metali alkalicznych stosuje się w połączeniu z anionowymi i/lub niejonowymi substancjami powierzchniowo czynnymi.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym,** że jako rozpuszczalniki tłuszczowe stosuje się grupy węglowodorów z ropy naftowej, hydroaromatów, alkilobenzenów i olejów mineralnych.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym,** że glinokrzemiany metali alkalicznych stosuje się w połączeniu z adduktami 5—30 moli tlenku etylenu do wyższych alkoholi tłuszczowych, alkilofenoli, kwasów tłuszczowych lub amin tłuszczowych, zawierających 8—18 atomów węgla i/lub pierwszorzędowych i drugorzędowych alkilosiarczanów, alkilosulfonianów lub alkiloarylosulfonianów, zawierających 8—18 atomów węgla.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym,** że stosuje się anionowe i/lub niejonowe środki powierzchniowo czynne w ilościach 1—4 g/l krzemianu i 2—5 g/l środka powierzchniowo czynnego.

DN-3, z. 425/81

Cena 45 zł