



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

256363

(11) (B2)

(51) Int. Cl.⁴
C 14 C 3/04

(22) Přihlášeno 11 11 80
(21) PV 7617-80

(40) Zveřejněno 13 08 87
(45) Vydáno 15 02 89

(72) Autor vynálezu

(73) Majitel patentu

MOTOV DAVID LAZAREVIČ, TJURKINA LJUDMILA PETROVNA, GERASIMOVA LIDIA
GEORGIJEVNA, APATITY, METELKIN ALEXANDR IVANOVICH, ŠIFRIN ISAAK
GRIGORIJEVIČ, KOLESNIKOVA NINA IVANOVNA, MOSKVA, JAKUŠEVA GALINA
GRIGORIJEVNA, VIDNOJE, GODNEVA MARIA MOJSEJEVNA, BABKIN ARTUR
GRIGORIJEVIČ, APATITY, MIKAELIAN IRIDIJ JOSIFOVIČ, MOSKVA, BĚLOKOSKOV
VALENTIN IVANOVICH, APATITY, PLOTNIKOV VLADIMIR PAVLOVIČ, SILLAMJAE (SSSR)
CENTRALNYJ NAUČNO-ISSLEDOVATEĽSKIJ INSTITUT KOŽEVENNO-OBUVNOJ
PROMYŠLENNOSTI, MOSKVA (SSSR), INSTITUT CHIMII I TECHNOLOGII REDKICH
ELEMENTOV I MINERALNOGO SYRYA KOLSKOGO FILIALA - AKADEMII NAUK SSSR,
APATITY (SSSR)

(54) Způsob výroby titanové činicí látky

Řešení se týká způsobu výroby titanové činicí látky z roztoků obsahujících titan a železo a okyselených kyselinou sírovou, při kterém se k výchozímu roztoku přidá oxidační činidlo a potom síran amonný a kyselina sírová pro vysrážení amoniumoxo-titandisulfátu ve formě monohydrátu $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ za současného stabilizování soli praním se síranem amonným, jehož podstata spočívá v tom, že se k výchozímu roztoku okyselenému kyselinou sírovou přidává jako oxidační prostředek roztok peroxokomplexní sloučeniny titanu okyselený kyselinou sírovou, až zbytkový obsah peroxokomplexní sloučeniny titanu v roztoku činí 0,01 až 2 g/l, vztaženo na TiO_2 .

Vynález se týká způsobu výroby titanové činicí látky z roztoků obsahujících titan a železo a okyselených kyselinou sírovou.

Při výrobě kůží se vedle rostlinných činicích látek používají ve velkém měřítku i různé minerální činicí látky jako sloučeniny chromu, zirkonia a hliníku. Je známo, že i sloučeniny titanu mají činicí vlastnosti. Z takovýchto sloučenin titanu lze uvést sole titanu, tj. sírany jako oxotitansíran, chloridy, oxaláty, glukonáty, vínany a laktáty.

Známy způsob výroby oxotitansíranu spočívá v tom, že se surovina obsahující titan podrobí zpracování kyselinou sírovou. Titan přitom přechází do roztoku kyseliny sírové, z něhož se oxotitansíran izoluje neutralizací roztoku vápnem, odfiltrováním síranu vápenatého a odpařením filtrátu (viz např. německý patent 517 446).

Provedení popsaného způsobu je však obtížné; konečný produkt ve formě použitelné pro činění kůží se dá vyrobit pouze s obtížemi a činicí látka sama o sobě navíc nevykazuje žádné mimořádné činicí vlastnosti.

Rovněž je znám způsob výroby titanové činicí látky z roztoků obsahujících titan a železo. Tento způsob spočívá v tom, že se k výchozímu roztoku obsahujícímu titan a železo a okyselenému kyselinou sírovou přidá oxidační prostředek a potom síran amonný a kyselina sírová k vysrážení amoniumoxotitandisulfátu ve formě monohydrátu vzorce $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, který se potom stabilizuje promýváním roztokem síranu amonného (viz sovětské AO 668 878). Činicí látka získaná tímto způsobem obsahuje ale ještě nežádoucí množství příměsí.

Rovněž je znám způsob použití uvedeného amoniumoxotitandisulfátu k činění odvápněných a vypiklovaných kožených holin nebo odvápněných, vypiklovaných a chromovaných kožených holin z patentu US 3 938 951. Takto zpracované kůže však neodpovídají požadované jakosti.

Cílem vynálezu je tedy zvýšit kvalitu titanových činicích látek, jakož i zdokonalit způsob činění, což umožní zvýšit kvalitu vyráběných kůží.

Výše uvedené nedostatky nemá způsob výroby titanové činicí látky z roztoků obsahujících titan a železo a okyselených kyselinou sírovou, při kterém se k výchozímu roztoku přidá oxidační činidlo a potom pro vysrážení amoniumoxotitandisulfátu ve formě monohydrátu vzorce $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se přidá síran amonný a kyselina sírová za současné stabilizace soli praním se síranem amonným, jehož podstata podle vynálezu spočívá v tom, že se k výchozímu roztoku okyselenému kyselinou sírovou přidává jako oxidační prostředek roztok peroxokomplexní sloučeniny titanu okyselený kyselinou sírovou až zbytkový obsah peroxokomplexní sloučeniny titanu v roztoku činí 0,01 až 2 g/l, vztaženo na TiO_2 .

S výhodou se srážení soli $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ provádí až do vzniku 75 až 85 % soli, vztaženo na TiO_2 , načež se vysrážená sůl oddělí a promyje, získaný filtrát se spojí s prací vodou a pro dodatečné vysrážení soli se zpracuje se síranem amonným, která se potom oddělí a vrátí zpět do výchozího roztoku.

Použitím peroxokomplexní sloučeniny titanu lze uskutečnit šetrnou oxidaci a tím zabránit vyšší oxidaci výchozího roztoku a nižší oxidaci v něm přítomného dvojmocného železa. Roztok peroxokomplexní sloučeniny titanu dovolí tedy provést oxidaci železa za mírných podmínek, čímž se zlepší jakost činicí látky. Roztok peroxokomplexní sloučeniny titanu je třeba zavést v množství, které zabezpečí jeho zbytkový obsah, vztaženo na TiO_2 , v rozmezí 0,01 až 2 g/l. Přitom se veškeré dvojmocné železo, obsažené v roztoku, převede na trojmocné železo. Zbytkový obsah peroxokomplexní sloučeniny titanu v roztoku, který je vyšší než 2 g/l, je nežádoucí, neboť tento obsah vede ke snížení výtěžku konečného produktu titanu. Snížení zbytkového obsahu titanu pod 0,01 g/l TiO_2 je technologicky nevhodné. Vlivem použití komplexní sloučeniny peroxidu a titanu se kromě toho zlepší pracovní podmínky, neboť roztok je neškodný a není jedovatý.

Výhoda způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že dovolí vyrobit činičí látku s minimálním obsahem železa ($0,05 \% \text{Fe}_2\text{O}_3$ a méně) a jiných příměsí. Díky vynálezu se podařilo použít roztok obsahující titan a železo okyselený kyselinou sírovou s vyšším obsahem železa (nad 10 g/l FeO) a přitom vyrobit činičí látku s lepšími vlastnostmi. Tyto přednosti způsobují, že způsob podle vynálezu je komerčně výnosnější oproti doposud známým způsobům, přičemž použití takto získané činičí látky umožňuje zvýšit kvalitu vyráběné kůže.

Činění odvápněných holin za použití činičí látky vyrobené způsobem podle vynálezu, se může provádět tak, že se kožené holiny podrobí zpracování látkami aktivujícími pochod činění, zvolenými ze skupiny sestávající ze sodné soli disulfodinaftylmethanu, anhydridu kyseliny ftalové, kamence hlinitého ve směsi s urotropinem, amoniomoxotitansulfátu, a fenolických oligomerů, dispergovaných v lignosulfonových kyselinách a potom se zpracuje titanovou činičí látkou, vyrobenou způsobem podle vynálezu.

Přitom se zvede $1,5$ až $2,5 \%$ sodné soli disulfodinaftylmethanu, vztaženo na hmotnost holiny nebo $1,2$ až $2,2 \%$ anhydridu kyseliny ftalové, vztaženo na hmotnost holiny nebo 1 až 3% kamence hlinitého, vztaženo na hmotnost holiny nebo $1,8$ až 5% směsi kamence hlinitého s urotropinem, vztaženo na hmotnost holiny, při poměru mezi uvedenými složkami $0,5$ až $3,4$ nebo 5 až 15% amoniomoxotitansulfátu, vztaženo na hmotnost holiny anebo $2,5$ až 5% fenolických oligomerů, dispergovaných v lignosulfonových kyselinách, vztaženo na hmotnost holiny.

Použitím uvedených aktivujících látek se urychlí proces činění a zvýší se svařovací teplota polotovarů, což posléze vede ke zlepšení kvality kůží; tak se zvyšuje například odolnost proti opotřebení kůží za sucha o 10 až 20% oproti známým údajům.

Je také možné provést činění odvápněných holin nebo odvápněných a vypiklovaných holin nebo odvápněných, vypiklovaných a chromovaných holin titanovou činičí látkou vyrobenou způsobem podle vynálezu v přítomnosti látky, zvolené ze skupiny, sestávající z kyseliny mléčné, kamence hlinitého, kondenzačních produktů syntetických mastných kyselin s triethanolaminem. Uvedené látky se během procesu přidávají v množství $0,5$ až $2,5$, vztaženo na hmotnost holiny. Přitom získaný kožený polotovar se zpracuje s výhodou s nairitovým latexem (nairit je polychlorbutadien a směsné polymery 2-chlorbutadienu), v množství 1 až 6% , vztaženo na hmotnost holiny a počítáno na sušinu, což se projevuje příznivě na odolnost vůči opotřebení.

Přídavek uvedených látek při titanovém činění umožňuje zvýšit objemový výtěžek kůží a snížit jejich schopnost pohlcovat vodu.

Titanová činičí látka se vyrobí následujícím způsobem.

Koncentrát obsahující titan a železo se zpracuje kyselinou sírovou. Podmínky zpracování kyselinou sírovou, jako teplota, doba trvání a koncentrace kyseliny závisí na složení koncentrátu. Slinutá vsázka, získaná zpracováním s kyselinou sírovou se vylouží vodou za použití cirkulujících roztoků; titan přitom přechází do roztoku a oddělí se od nerozpustných příměsí, zbývajících ve zbytku. Zbytek se odfiltruje, promyje vodou, která se potom používá při loužení jako cirkulující roztok.

K roztoku, obsahujícímu titan a železo, okyselenému kyselinou sírovou, získanému při loužení slinutých vsázek, se přidá oxidační prostředek, přičemž jako takový louží peroxo-komplexní sloučenina titanu, okyselená kyselinou sírovou.

Sloučenina peroxokomplexu a titanu se získá oxidací části výchozí roztoku, odpadajícího při loužení slinuté vsázky. Oxidace se dá uskutečnit pomocí libovolných známých oxidačních činidel například ozonem, peroxidem vodíku, persíranem amonným nebo elektrolýzou. Peroxo-komplexní sloučenina titanu se zavádí v přebytku $0,01$ až 2 g/l vztaženo na TiO_2 oproti stechiometrickému množství, potřebnému k převedení dvojmocného železa na trojmocné železo.

Po přidávce peroxokomplexní sloučeniny titanu do výchozího roztoku se přidá síran amonný a kyselina sírová, až celkový obsah síranu amonného a kyseliny sírové činí 450 až 600 g/l.

Ze získaného roztoku se amoniumoxotitandisulfát vysráží ve formě monohydrátu $(\text{NH}_4)_2\text{TiO} \cdot (\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Doba trvání srážení za podmínek periodického procesu činí 5 až 20 hodin. Teplota srážení soli se pohybuje mezi 12 až 30 °C. Při teplotě pohybující se nad 30 °C lze vysrážet z roztoku bezvodý amoniumoxotitandisulfát, který je jako činicí látka nevhodný. Zbytkový obsah titanu v roztoku po vysrážení uvedené soli kolísá v rozmezí 3 až 10 g/l TiO_2 . Výtěžek titanu ze surovin pro výrobu soli činí 55 až 90 % v závislosti na použitém koncentráte.

Získaná sůl se zfiltruje a promyje roztokem, který obsahuje 300 až 450 g/l H_2SO_4 a 180 až 300 g/l $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a používá se v množství 0,4 až 0,7 m³ vždy na 1 t soli. Sůl se přitom čistí od příměsí. Zfiltrovaná a zpracovaná sůl se zpracuje roztokem, který obsahuje 300 až 400 g/l síranu amonného při jeho spotřebě 0,4 až 0,7 m³ na 1 t soli pro stabilizaci soli ve formě monohydrátu. Sůl titanu je bílý prášek a vykazuje mikroskopicky isotropní tetraedrické krystaly. Sůl má následující složení (v % hmotnostních): 19 až 21 TiO_2 , 44 až 48 SO_3 , 15 až 17 $(\text{NH}_4)_2\text{O}$, maximálně 0,05 Fe_2O_3 , maximálně 0,3 nerozpustného zbytku, zbytek vlhkost.

V případě, že se titanová činicí látka vyrábí z roztoků, obsahujících titan a železo, okyselených kyselinou sírovou, jejichž obsah FeO je vyšší než 15 g/l navrhuje se jiná forma provedení způsobu, u které se poté co byl k výchozímu roztoku přidán roztok peroxokomplexní sloučeniny titanu, okyselený kyselinou sírovou, sráží se titanová sůl síranem amonným a kyselinou sírovou až do vzniku 75 až 85 % soli, vztaženo na TiO_2 . Celkový obsah volného síranu amonného a volné kyseliny sírové se přitom pohybuje v rozmezí 300 až 400 g/l. Vysrážená sůl se oddělí, promyje roztokem, který obsahuje 350 až 450 g/l síranu amonného. Koncentrace železa v titanové soli činí 0,03 až 0,05 %. Získaný filtrát a promývací voda se spojí a zpracují až do vysrážení soli síranem amonným, až celkový obsah síranu amonného a kyseliny sírové činí 450 až 600 g/l. Sůl se oddělí a vrátí zpět do výchozího roztoku, neboť obsahuje 2 až 3 % železa. Stupeň srážení titanu činí přitom 13 až 22 %, vztaženo na výchozí obsah. Výtěžek soli titanu při využití vrácení produktu se pohybuje mezi 95 až 98 % (po 3 cirkulacích).

Titanová činicí látka, vyrobená shora popsáním způsobem, se dá použít k činění holin. Způsob činění je následující. Holiny, získané z kůže dobytka (hřbetu, odřezků aj.) se dají do činicího sudu, přilije se 23 až 26 °C teplá voda, až se dosáhne poměru lázně ke kůžím 1:2 a přidají se látky, aktivující proces činění (vztaženo na hmotnost holin) a sice 1,5 až 2,5 % soli disulfodinaftylmethannatria nebo 1,2 až 2,2 % anhydridu kyseliny ftálové nebo 1 až 3 % kamence hlinitého nebo 1,8 až 5,0 % směsi kamence hlinitého s urotropinem, přičemž poměr uvedených složek se pohybuje v rozmezí 0,5 až 3,4 nebo 5 až 15 % amoniumoxotitansulfátu.

Zmíněné aktivátory dovolí urychlit proces činění a zlepšit vazbu titanové činicí látky a kolagenu. To vyvolává zvýšení obsahu činicí látky v kůži, což se projevuje pozitivně na kvalitě kůže. Objemový výtěžek a odolnost vůči opotřebení se zvyšují a schopnost pohlcovat vodu se snižuje.

Po zpracování aktivujícími látkami se provede činění titanem. Za tím účelem se přidá 4 až 6 % titanové činicí látky, vztaženo na hmotnost holiny a počítáno na TiO_2 a 4 až 6 % síranu amonného, vztaženo na TiO_2 . Množství činicí látky a síranu amonného závisí na měrné hmotnosti a tloušťce kůže. Holiny se činí v rotujícím činicím sudě 18 až 20 hodin. Potom se vyrobený polotovar kůže neutralizuje siřičitanem sodným a urotropinem přičemž množství siřičitanu sodného a urotropinu činí u obou 3,5 % vztaženo na hmotnost holiny.

Neutralizace se ukončí, když hodnota pH polotovaru dosáhne 4 až 4,5. Potom se polotovar promyje a předčiní syntetickými činicemi látkami, jejichž množství se pohybuje mezi 15 až 17 %, vztaženo na hmotnost holiny. Předčinění se provádí při poměru lázně ke kůžím 1,2 až 1,4, teplotě 38 až 43 °C po dobu 2 až 3 dnů.

Získaný polotovár se promyje, osuší, zpracuje plnicím činěním a likruje. Při plnicím činění přichází v úvahu následující látky 5 až 10 % síranu hořečnatého a 5 až 10 % melasy. Mastění se provádí za použití pevných syntetických masticích prostředků. Potom následující přípravné procesy a pochody zpracování.

Jestliže se používají odvápněné, vypiklované a chromované holiny, provádí se piklování pomocí kyseliny sírové za přítomnosti chloridu sodného nebo síranu amonného. Spotřeba kyseliny sírové činí 0,9 až 1,0 % vztaženo na hmotnost holiny, spotřeba chloridu sodného nebo síranu amonného činí 6 až 7 %, vztaženo na hmotnost holiny. Poměr lázně ke kožím přitom činí 0,8 až 1,0, teplota 18 až 20 °C, hodnota pH polotovaru na konci piklování 3,8 až 4,5 (vnější vrstva) a 5,0 až 6,0 (vnitřní vrstva).

Chromování se provádí extraktem chromu ve zpracovávací piklovací lázni. Spotřeba chromové činicí látky kolísá v rozmezí 0,4 až 0,5 %, vztaženo na hmotnost holiny. Potom se provádí v čerstvé lázni činění titanem za přítomnosti fenolických oligomerů, disperguje se v kyselinách lignosulfonových, přičemž množství fenolických oligomerů činí 2,5 až 5,0 %, vztaženo na hmotnost holiny. Potom se provedou procesy analogické popsaným procesům.

Během činění odvápněných holin nebo odvápněných a vypiklovaných holin nebo odvápněných, vypiklovaných a chromovaných holin se přidává kyselina mléčná, kamenec hlinitý a produkt kondenzace syntetických mastných kyselin s triethanolaminem v množství 0,5 až 2 %, vztaženo na hmotnost holiny. Uvedené přísady zlepšují kvalitu kůží, zejména zvyšují odolnost vůči opotřebení kůží a snižují jejich schopnost pohlcovat vodu. Po činění se polotovár kůže zpracuje v činicím sudě nairitovým latexem, který se použije v množství 1 až 6 %, vztaženo na hmotnost holiny a počítáno na sušinu.

P ř í k l a d 1

Výroba titanové činicí látky

Vezme se 1 000 l roztoku, obsahujícího titan a železo a okyseleného kyselinou sírovou, získaného po vyloužení slinuté vsázky, přičemž složení roztoku je následující: 100 g/l TiO_2 , 300 g/l H_2SO_4 , 15 g/l FeO . K tomuto roztoku se přidá roztok, okyselený kyselinou sírovou, který obsahuje 100 g/l peroxokomplexní sloučeniny titanu, vztaženo na TiO_2 , přičemž zbytkový obsah TiO_2 v peroxokomplexní sloučenině titanu činí 0,01 g/l. Potom se vysráží sůl, tím že se k uvedenému roztoku přidává síran amonný a kyselina sírová, až celkový obsah volné kyseliny sírové a volného síranu amonného dosáhne 500 g/l. Přitom se z roztoku vysráží amonium-oxotitandisulfát ve formě monohydrátu $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Stupeň srážení soli činí 97 %, vztaženo na TiO_2 .

Sráženina se zfiltruje, promyje 0,3 m³ roztoku, obsahujícího 300 g/l H_2SO_4 a 200 g/l $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, potom se zpracuje roztokem, který obsahuje 400 g/l síranu amonného, přičemž spotřeba tohoto roztoku činí 0,25 m³. Výtěžek konečného produktu činí 480 kg. Konečný produkt obsahuje 20 % hmot. TiO_2 , 46 % hmot. SO_3 , 16 % hmot. $(\text{NH}_4)_2\text{O}$, 0,045 % hmot. Fe_2O_3 , 0,25 % hmot. nerozpustného zbytku, ostatek vlhkost.

P ř í k l a d 2

Vezme se 1 000 l roztoku, obsahujícího titan a železo a okyseleného kyselinou sírovou, následujícího složení: 120 g/l TiO_2 , 400 g/l H_2SO_4 , 20 g/l FeO . K tomuto roztoku se přidá roztok, okyselený kyselinou sírovou, obsahující 100 g/l peroxokomplexní sloučeniny titanu, vztaženo na TiO_2 , přičemž zbytkový obsah peroxokomplexní sloučeniny titanu v roztoku činí 2 g/l, vztaženo na TiO_2 . Srážení soli se provádí přidávkou síranu amonného, až vznikne 80 % soli, vztaženo na TiO_2 . Celkový obsah volného síranu amonného a volné kyseliny sírové činí přitom 400 g/l. Vysrážená sůl se oddělí a promyje 0,5 m³ roztoku, obsahujícího 400 g/l síranu amonného. Hmotnost získané soli činí 480 kg. Obsahuje 20 % hmot. TiO_2 , 47 % hmot. SO_3 , 17 % hmot. $(\text{NH}_4)_2\text{O}$, 0,04 % hmot. Fe_2O_3 , 0,3 % hmot. nerozpustného zbytku, ostatek vlhkost.

Filtrát, získaný po oddělení soli titanu, se spojí s promývací vodou (1 170 l obj.) a pro vysrážení soli se přidává síran amonný až celkový obsah volného síranu amonného a volné kyseliny sírové činí 600 g/l. Stupeň vysrážení titanu činí přitom 15 %, vztaženo na výchozí obsah. Sůl se oddělí filtrací. Hmotnost získané soli je rovna 100 kg, obsahuje 18 % hmot. TiO_2 , 2,5 % hmot. Fe_2O_3 . Získaná sůl se vrátí do výchozího roztoku, obsahujícího titan a železo a okyseleného kyselinou sírovou. Výtěžek soli titanu při využití vracení produktu činí po 3 cirkulacích 97 %.

P ř í k l a d 3

Činění holin

Holiny, získané z kůže dobytka (hřbetu, odřezků aj.) se vnesou do činicího sudu, přilévá se 23 až 26 °C teplá voda, až se dosáhne poměru lázně ke kožím 1:2 a přidá se sůl disulfo-naftylmethannatrium v množství 2 %, vztaženo na hmotnost holin.

Zpracování holin uvedeným roztokem v rotujícím činicím sudě trvá 1,5 h. Potom se přidá 6 % titanové činicí látky, vztaženo na hmotnost holin a počítáno na TiO_2 a 6 % síranu amonného, vztaženo na hmotnost holin. Množství činicí látky a síranu amonného závisí na měrné hmotnosti holin a jejich tloušťce. Všechny vypočítané složky se přidávají v suchém stavu. Činění holin se provádí v rotujícím činicím sudu po dobu 20 hodin. Potom se vyrobený polotovár kůže neutralizuje siřičitanem sodným a urotropinem, přičemž množství siřičitanu sodného a urotropinu je v obou případech 3,5 %, vztaženo na hmotnost holin. Neutralizace se ukončí, když hodnota pH polotovaru dosáhne 4,5. Potom se polotovár promyje vodou a předčiní se syntetickými činicemi látkami, použitými v množství 17 %, vztaženo na hmotnost holiny.

Jako syntetické činicí látky se používají ty, které jsou odolné vůči kyselému prostředí a síranu amonnému.

Předčinění se provádí při poměru lázně ke kožím 1,4, teplotě 40 °C po dobu 2 dní. Počáteční hodnota pH roztoku má přitom činit minimálně 4. Aby se zmenšila tvorba pěny při předčinování, přidává se současně s činicí látkou pasta pro zpracovávání kůží nebo sulfatovaný trán v množství 8 %.

Potom se polotovár promyje, osuší, plnicím způsobem vyčiní a namastí. Při plnicím činění se používají následující látky: 5 % síranu hořečnatého nebo amonného a 8 % melasy. Maštění se provádí za použití pevných syntetických masticích prostředků. Potom následují přípravné procesy a zpracovací procesy. Vyrobené kůže vykazují následující charakteristické hodnoty: objemový výtěžek 102 %, odolnost proti opotřebení za sucha 200 otáček na 1 mm, schopnost pohlcovat vodu během 2 hodin 45 %.

P ř í k l a d 4

Předem odvápněné holiny se vnesou do činicího sudu, přilévá se 26 °C teplá voda až se dosáhne poměru lázně ke kožím 1,2 a přidají se 2 % anhydridu kyseliny ftálové, vztaženo na hmotnost holiny. Další zpracování holiny se provádí za podmínek, popsanych v příkladě 3. Charakteristické hodnoty kůží se podobají těm, které jsou uvedeny v příkladu 3.

P ř í k l a d 5

Zpracování holiny se provádí jako v příkladě 3, pouze s tím rozdílem, že se před činěním holina zpracuje kamencem hlinitým, použitým v množství 3 %, vztaženo na hmotnost holiny. Charakteristické hodnoty kůží se podobají těm, které jsou uvedeny v příkladě 3.

P ř í k l a d 6

Činění odvápněných holin se provádí za podmínek popsanych v příkladu 3. Před činěním se holiny zpracují směsí kamence hlinitého a urotropinu, použitou v množství 3,5 %, vztaženo na hmotnost holin, při poměru mezi uvedenými složkami 2,5. Charakteristické hodnoty kůží se podobají těm, které jsou popsány v příkladě 3.

P ř í k l a d 7

Činění odvápněných holin se provádí tak jak to bylo popsáno v příkladě 3. Před činěním se holiny zpracují amonioxotitansulfátem, použitým v množství 3 %, vztaženo na hmotnost holiny. Charakteristické hodnoty kůží se podobají těm, které jsou uvedeny v příkladě 3.

P ř í k l a d 8

Před činěním se zpracuje předčiněná holina fenolickými oligomery, dispergovanými v lignosulfonových kyselinách, jejichž množství činí 3,5 %, vztaženo na hmotnost holiny. Další zpracování polotovaru kůže se provádí za podmínek, popsanych v příkladě 3. Charakteristické hodnoty kůží se podobají těm, které jsou uvedeny v příkladu 3.

P ř í k l a d 9

Odvápněná holina, získaná z kůží dobytka, se vnese do činicího sudu, přilévá se 26 °C teplá voda, až se dosáhne poměru lázně ke kůžím 1,2, a přidá se titanová činicí látka v množství 6 %, vztaženo na hmotnost holiny a počítáno na TiO_2 , a síran amonný v množství 6 %, vztaženo na hmotnost holiny. Všechny vypočtené složky se přidávají v suchém stavu. Současně se k činicí lázni přidá 0,8 % mléčné kyseliny, vztaženo na hmotnost holiny. Doba činění v tomto roztoku činí 22 hodiny. Potom se vyrobený polotovar kůže neutralizuje siřičitanem sodným a urotropinem, přičemž množství siřičitanu sodného a urotropinu činí v obou případech 3,5 %, vztaženo na hmotnost holiny. Neutralizace se ukončí, když hodnota pH polotovaru kůže dosáhne 4,5. Potom se polotovar promyje vodou a předčiní syntetickými činicemi látkami. Další zpracování polotovaru se provádí jak bylo popsáno v příkladě 3. Použití kyseliny mléčné zlepší během činění kvalitu kůží. Objemový výtěžek činí 105 %, odolnost vůči opotřebení za sucha 210 otáček na mm, schopnost pohlcovat vodu během 2 hodin 45 %.

P ř í k l a d 10

Činění odvápněných holin se provádí způsobem popsaným v příkladu 9, pouze s tím rozdílem, že se polotovar zpracuje po neutralizaci 3 % nairitového latexu, vztaženo na hmotnost holin a počítáno na sušinu. Zpracování trvá 1 hodinu. Zpracování polotovaru nairitovým latexem zvýší významně odolnost kůží vůči opotřebení; tato činí 250 otáček na 1 mm.

P ř í k l a d 11

Odvápněná a vypiklovaná holina se zpracuje způsobem, popsaným v příkladě 9, za přídavku 2 % kamence hlinitého, vztaženo na hmotnost holiny, při činění. Charakteristické hodnoty kůží se podobají hodnotám popsaným v příkladě 9.

P ř í k l a d 12

Odvápněná a vypiklovaná holina se zpracuje způsobem, popsaným v příkladě 9, za přídavku 2 % kamence hlinitého při činění. Po neutralizaci se polotovar zpracuje nairitovým latexem, použitým v množství 2 %, vztaženo na hmotnost holiny a počítáno na sušinu. Charakteristické hodnoty kůží se podobají hodnotám uvedeným v příkladě 10.

P ř í k l a d 13

Odvápněná, vypiklovaná a chromovaná holina se zpracuje způsobem popsaným v příkladě 9 za přídavku látky při činění, která představuje produkt kondenzace mastných kyselin s triethanolaminem, přičemž množství látky činí 1 %, vztaženo na hmotnost holiny. Charakteristické hodnoty kůží se podobají hodnotám uvedeným v příkladu 9.

P ř í k l a d 14

Odvápněná, vypiklovaná a chromovaná holina se zpracuje způsobem, popsaným v příkladě 9 za přídavku produktu kondenzace syntetických mastných kyselin s triethanolaminem, použitých v množství 1 %. Po neutralizaci se polotovar zpracuje 2 % nairitového latexu, vztaženo na hmotnost holiny a počítáno na sušinu. Charakteristické hodnoty kůží se podobají charakteristickým hodnotám, uvedeným v příkladě 10.

Kůže získané za použití titanové činicí látky podle příkladů 3 až 14 mají následující fyzikálně-mechanické charakteristické veličiny:

pevnost v lomu (MPa)	26 až 31
prodloužení (%)	13 až 14
odolnost proti opotřebení (odolnost proti otěru):	
pevnost vysušené kůže (otáčky/mm)	180 až 250
odolnost mokré kůže (h/mm)	5,8 až 9,0
schopnost pohlcovat vodu během 2 h (%)	42 až 45
hydrotermická stálost (%)	90 až 100

Kůže, získané při použití titanové činicí látky, se vyznačují zvýšenou odolností vůči vodě, odolností proti pocení, odolností vůči plísním, a dají se dlouhodobě skladovat, aniž se měnily jejich vlastnosti.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby titanové činicí látky z roztoků, obsahujících titan a železo, okyselených kyselinou sírovou, při kterém se k výchozímu roztoku přidá oxidační činidlo, potom pro vysrážení amoniumoxotitandisulfátu ve formě monohydrátu $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ síran amonný a kyselina sírová za současného stabilizování soli praním se síranem amonným, vyznačující se tím, že se k výchozímu roztoku, okyselenému kyselinou sírovou přidává jako oxidační prostředek roztok peroxokomplexní sloučeniny titanu, okyselený kyselinou sírovou, až zbytkový obsah peroxokomplexní sloučeniny titanu v roztoku činí 0,01 až 2 g/l, vztaženo na TiO_2 .

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se srážení soli $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ provádí až do vzniku 75 až 85 % soli, vztaženo na TiO_2 , načež se vysrážená sůl oddělí a promyje, získaný filtrát se spojí s prací vodou a pro dodatečné vysrážení soli se zpracuje se síranem amonným, načež se vysrážená sůl oddělí a vrátí zpět do výchozího roztoku.