

Warszawa, 6 kwietnia 1939 r.

URZĄD PATENTOWY



bm f 3/36

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 28025.

Kl. 29 b, 3/03.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

**Sposób wytwarzania kształtowanych produktów z acetylocelulozy,
rozpuszczalnej w chloroformie.**

Zgłoszono 20 grudnia 1937 r.

Udzielono 9 lutego 1939 r.

Pierwszeństwo: 19 stycznia 1937 r. (Niemcy).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu wytwarzania kształtowanych produktów, np. nitek, włókien, taśm, błon itd., z acetylocelulozy, rozpuszczalnej w chloroformie.

Do wytwarzania produktów sztucznych z acetylocelulozy, np. włókien albo nitek, zwykle stosuje się, jako materiał wyjściowy, rozpuszczalny w acetonie octan celulozy, który został strącony po zabiegu acetylowania i następnie rozpuszczony w odpowiednim rozpuszczalniku. Znane są również próby przerabiania powstającego najpierw rozpuszczalnego w chloroformie octanu celulozy, np. na nitki jedwabiu sztucznego. Między innymi proponowano łączyć bezpośrednio z acetylocelulozą również su-

rowe roztwory, powstające podczas acetylowania, i prząść je na sucho lub na mokro. Dotychczasowe sposoby tego rodzaju nie doprowadziły jednak do praktycznego wyniku, ponieważ podczas przędzenia tych roztworów następuje powtarzające się zatykanie świec filtrowych i dysz, a także częste rwanie się nitek, tak iż przędzenie ciągle jest niemożliwe. Prócz tego tak otrzymane nitki albo włókna wykazują złe właściwości mechaniczne, np. nie posiadają dostatecznej wytrzymałości i rozciągliwości. Również i inne właściwości nitek, jak połysk i miękkość, są niezadowalające. Opisane trudności były wielokrotnie omawiane w literaturze („Die Kunstseide“

1929, str. 434 oraz „Mell. Text. Ber.” 1931, str. 200).

Obecnie okazało się, że z rozpuszczalnego w chloroformie octanu celulozy można wytwarzać kształtowane przedmioty o bardzo dobrych właściwościach mechanicznych, o ile zachowa się warunki, podane w dalszym ciągu opisu. Sposób według wynalazku niniejszego opisano tu w zastosowaniu do wytwarzania sztucznych nitek, przy odpowiedniej jednak zmianie można go również stosować do wytwarzania sztucznych taśm, błon itd. Sposób według wynalazku niniejszego polega na tym, że surowy roztwór w lodowym kwasie octowym rozpuszczalnego w chloroformie octanu celulozy otrzymywany podczas acetylowania, uwolniony od katalizatora i nastawiony na procentową zawartość 12 do 16% octanu celulozy, ogrzewa się do wyższych temperatur, a następnie przedzie do wodnego roztworu soli nieorganicznej o temperaturze poniżej 30°C, przy czym kąpiel strącającą prowadzi się w przeciwnym kierunku do nitek skoagulowanych, wobec czego kąpiel ta wzbogaca się w kwas octowy co najwyżej do 20 — 30%.

Aby otrzymać nitki o możliwie dużej trwałości, stosuje się takie surowe roztwory acetylcelulozy, które zostały wytworzone przy użyciu małych ilości kwasu katalizującego i które dzięki temu można łatwo przeprowadzić w postać trwałą; takie roztwory otrzymuje się, między innymi, jeżeli podczas acetylowania zastosuje się rozpuszczalniki regulujące reakcję, jak się to dzieje np. w sposobie według patentów niemieckich nr 526 479 oraz nr 528 821, przy czym zawartość kwasu octowego w acetylcelulozie, która powinna być jeszcze rozpuszczalna w chloroformie, lecz nie powinna już zawierać znaczniejszych ilości składników rozpuszczalnych w acetonie, winna się znajdować między 59%, a ilością odpowiadającą teoretycznie trójoctanowi celulozy; szczególnie odpowiednim mate-

riałem wyjściowym okazały się bardzo jednorodne, słabo zhydrolizowane surowe roztwory octanu celulozy o zawartości 60 — 61,5% kwasu octowego. W surowych roztworach octanu celulozy katalizator zobojętnia się w odpowiedni sposób, np. przez dodanie substancji, działającej zasadowo, która z kwasem katalizatorowym tworzy związek łatwo rozpuszczalny w tych roztworach względnie wytrąca się w postaci koloidalnej, tak iż roztwory te przechodzą bez przeszkody przez filtry, dysze przędzalnicze itd. Następnie roztwory te przez oddestylowanie ewentualnie obecnych innych rozpuszczalników, przez dodanie lodowego kwasu octowego itd. nastawia się na 12 — 16% zawartości octanu celulozy, rozpuszczalnego w chloroformie. Okazało się mianowicie, że przy tym stężeniu zabieg przędzenia jest szczególnie pewny i ekonomiczny, a otrzymane produkty posiadają dobre właściwości mechaniczne. Korzystny wpływ na zabieg przędzenia i właściwości nitek wywiera tu niewielka zawartość chlorku metylenu i wody (w przybliżeniu 2 — 6%) w roztworze przędzalniczym.

W celu osiągnięcia szczególnych efektów można dodawać do roztworu również środków zmiękczających, matujących barwników itd.

Tak otrzymany roztwór przed przędzeniem ogrzewa się, tak iż wchodząc do kąpeli strącającej posiada on temperaturę wyższą od temperatury kąpeli. Temperatura ogrzewania zależy przy tym w pewnym stopniu od stężenia względnie od lepkości roztworu przędzalniczego. Przy większym stężeniu albo przy większej lepkości stosuje się również ogrzewanie do wyższej temperatury, np. ogrzewa się do 70 — 80°C, a nawet do 90°C. Natomiast w innym przypadku może wystarczyć ogrzewanie do 50 — 60°C.

Tak ogrzany roztwór przędzalniczy wypuszcza się następnie przez zwykłe dy-

sze przedziałnicze do wodnego roztworu soli nieorganicznej, posiadającego w porównaniu z roztworem przedziałniczym temperaturę niską, najlepiej poniżej 30°C. Można przy tym stosować rozmaite nieorganiczne kąpiele solne, częściowo używane już dawniej, np. roztwory octanu sodowego, chlorku wapniowego itd.; jednakże szczególnie odpowiednie okazały się kąpiele strącające, zawierające roztwory soli amonowych. Stężenie kąpeli strącających może się wahać w szerokich granicach, np. od 10 do 30%.

Kąpiel strącającą prowadzi się w przeciwnym kierunku przesuwania się strąconych nitek, przy czym ilość cieczy przepływającej i szybkość przepływu dobiera się tak, żeby kąpiel podczas strącania wzbogacała się o 20 — 30% kwasu octowego. Otrzymuje się przy tym nitki o bardzo dobrych właściwościach mechanicznych, np. wytrzymałości, rozciągliwości, dobrym połysku i miękkości. Oprócz tego odzyskiwanie kwasu octowego z kąpeli strącających, znacznie wzbogaconych w ten kwas, jest stosunkowo proste i ekonomiczne.

Dzięki korzystnemu współdziałaniu poszczególnych zabiegów, opisanych powyżej, możliwe jest obecnie wytwarzanie produktów sztucznych, np. jedwabiu sztucznego lub włókien sztucznych o wymaganych dzisiaj właściwościach z surowych roztworów acetylocelulozy, rozpuszczalnej w chloroformie, w sposób pewny i ekonomiczny, a tym samym udało się rozwiązać zagadnienie, oddawna istniejące w technice.

Przykład I. 100 części bielonej, obrobionej wstępnie celulozy acetyluje się mieszaniną, złożoną z 275 części bezwodnika octowego, 400 części chlorku metylenu i 1,3 części kwasu siarkowego (o ciężarze właściwym 1,84). Po skończonej reakcji rozkłada się nadmiar bezwodnika 50 częściami 50%-owego kwasu octowego. Następnie roztwór przez ogrzewanie do tem-

peratury 50 — 60°C w ciągu 2 — 6 godzin hydrolizuje się do zawartości 60 — 61% kwasu octowego. Następnie zubożenie się kwasu katalizatorowy, oddestylowuje nadmiar chlorku metylenu, roztwór nastawia się na zawartość 14% acetylocelulozy, 2% chlorku metylenu, 3% wody i 81% lodowego kwasu octowego, przesącza i usuwa zeń powietrze. Następnie roztwór po drodze do dyszy przedziałniczej w podwójnościennej rurze przedziałniczej ogrzewa się za pomocą gorącej wody do 70 — 80°C i przędzie (w przeciwnym kierunku) do wodnej kąpeli strącającej o 25°C, zawierającej 20% chlorku amonowego. Przepływ kąpeli nastawia się tak, aby stężenie kwasu octowego w pobliżu dysz wynosiło 17 — 20%.

Przykład II. Roztwór, wytworzony tak, jak podano w przykładzie I, nastawia się na zawartość 15% acetylocelulozy, 3% chlorku metylenu, 4% wody i 78% lodowego kwasu octowego. Po przesączeniu i usunięciu pęcherzyków powietrza, roztwór za pomocą ogrzewanej rury przedziałniczej podgrzewa się do 80 — 90°C i przez dyszę przedziałniczą wytłacza do kąpeli przedziałniczej, zawierającej 30% siarczanu amonowego i posiadającej temperaturę 20°C. Kąpiel strącającą prowadzi się przy tym w ten sposób w kierunku przeciwnym do kierunku ruchu nitek, aby kwas octowy w pobliżu dyszy przedziałniczej osiągał stężenie 20 — 25%.

Przykład III. Roztwór, wytworzony tak, jak podano w przykładzie I, nastawia się na zawartość 13% acetylocelulozy, 2% chlorku metylenu, 3% wody i 82% lodowego kwasu octowego. Po odsączeniu i usunięciu pęcherzyków powietrza roztwór po drodze do dyszy przedziałniczej ogrzewa się do temperatury 55 — 65°C i przędzie w przeciwnym kierunku do kąpeli przedziałniczej, złożonej z 15%-owego roztworu chlorku amonowego o temperaturze 15°C.

Przykład IV. Roztwór, wytworzony

tak, jak podano w przykładzie I, nastawia się tak, jak podano w przykładzie III. Po przesączeniu i usunięciu pęcherzyków powietrza roztwór przed dyszą ogrzewa się do 70 — 80°C i przędzie w przeciwprądzie do 20% -owego roztworu chlorku sodowego o temperaturze 30°C.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania kształtowanych produktów z octanu celulozy, rozpuszczalnego w chloroformie, przez strącanie octanu celulozy za pomocą wodnych kąpieli strącających, znamienny tym, że uwolniony od katalizatora 12 — 16% -owy surowy roztwór octanu celulozy w lodowym kwasie octowym ogrzewa się do wyższej temperatury i przędzie do wodnego roztworu soli nieorganicznej o temperaturze poniżej 30°C.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że wodną kąpiel strącającą przepuszcza się w przeciwprądzie do kierunku przesuwania się wytwarzanych produktów tak, aby zawartość kwasu octowego w kąpieli strącającej wzrastała najwyżej do 20 — 30%.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że stosuje się roztwór octanu celulozy, zawierający 2 — 6% chlorku metylenu i wody.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że jako kąpiel strącającą stosuje się roztwór soli amonowej.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.