

2017, 5/04

Wydano 30 listopada 1942

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 30787

Kl. 29 b, 3/05

Aktiengesellschaft für Vermögensverwertung, Berlin

**Sposób wytwarzania wyrobów, np. błon, sztucznych nici, włosów itd.,
z substancji białkowych**

Zgłoszono 11 lipca 1939

Udzielono 22 lipca 1942

Pierwszeństwo: 23 lipca 1938 dla zastrz. 1, 3 — 7; 2 sierpnia 1938 dla zastrz. 2 i 8 (Niemcy)

Przedmioty z kazeiny posiadają tę wadę, że mają większą lub mniejszą skłonność do pęcznienia w wodzie lub w cieczach zawierających wodę, przy czym ich właściwości mechaniczne, zwłaszcza zaś wytrzymałość, w tym stanie zmniejsza się znacznie, a jednocześnie rozciągliwość, zwłaszcza w stanie mokrym, staje się tak wielka, że powoduje nienadawanie się tych przedmiotów do użytku. Wada ta występuje tym silniej, im mniejsze są rozmiary wyrobów w jednym lub w dwóch kierunkach, a więc zwłaszcza wówczas, gdy chodzi o cienkie płaskie przedmioty lub też o nici. Trudności tych, które są bardzo

dotkliwe i nieprzyjemne zwłaszcza przy wytwarzaniu sztucznych błon i nici z kazeiny i które dotychczas utrudniają stale zastosowanie tych wytworów na większą skalę, nie daje się dotąd usunąć.

Okazało się jednak, że przy wytwarzaniu błon, sztucznych nici, włókien ciętych itd. uzyskuje się wyroby znacznie lepsze i bardziej odporne na działanie wody, jeżeli do roztworu dodaje się pewnych określonych substancji, które po dodatkowej obróbce czynią białko masy przedziałniczej nierozpuszczalnym lub mniej pęczniącym w wodzie, przy czym jest rzeczą obojętną, czy przy tym tworzą się związki

(produkty kondensacji lub związki połączenia) między substancjami dodanymi i białkiem, czy też między obu, czy wreszcie wspomniany wynik osiąga się wskutek innych czynników. Jako substancje takie stosuje się izocyjaniany lub też takie, jakie mogą być łatwo przeprowadzone w estry kwasu izocyjanowego, np. azydki kwasów tłuszczowych. Jako izocyjaniany lub jako substancje, z których można wytworzyć izocyjaniany, stosuje się przede wszystkim związki alifatyczne, poza tym jednak i związki mieszane alifatyczno-aromatyczne, zwłaszcza takie, jakie posiadają nasycone łańcuchy alifatyczne, które ewentualnie w poszczególnych miejscach mogą być podstawione tlenem, siarką, azotem lub też innymi grupami organicznymi, np. również i grupą kwasu sulfonowego względnie grupą zawierającą resztę tego kwasu. Do związków dających się łatwo przeprowadzić w estry kwasu izocyjanowego należą też i organiczne chlorobezwodniki kwasowe. Reszta alkiłowa może być również zastąpiona nasyconymi lub nienasyconymi grupami alkoholowymi, zwłaszcza szeregu styrolowego.

Spśród wymienionych związków nadają się do użytku przede wszystkim związki o dużym ciężarze cząsteczkowym, np. związki szeregu tłuszczowego, zawierające 8 — 12 atomów węgla w cząsteczce. Oprócz wspomnianych związków można też stosować do wymienionego wyżej celu α -etero chlorowcowe wyższych alkoholi tłuszczowych, jak również czwartorzędowe związki amonowe tych eterów, np. w postaci związków trójmetylowych - $N(CH_3)_3$, przy czym etero mogą również być częściowo podstawione względnie zastosowane w postaci tioeterów. Zamiast trójmetylu związki te mogą zawierać resztę pirydynową.

Jeżeli wspomniane wyżej grupy substancyj są jako takie nierozpuszczalne w roztworach wodnych, to należy je stoso-

wać w postaci możliwie najbardziej rozdrobnionej rozproszonej koloidalnej. Wymienione wyżej substancje mogą być stosowane bądź oddzielnie, bądź też — co niekiedy jest rzeczą korzystną — po dwie lub kilka na raz w postaci mieszaniny.

Sposób według wynalazku najlepiej jest przeprowadzać tak, że wspomnianych substancji lub ich roztworów dodaje się do roztworu kazeiny lub do plastycznej masy kazeinowej i miesza się je dokładnie z tą masą. Wytworzone w ten sposób masy plastyczne lub roztwory nadające się do przedzenia ogrzewa się po tej przeróbce przygotowawczej w ciągu krótkiego czasu, np. w ciągu kilku minut do pół godziny, w wyższej temperaturze, np. 110 — 150° C, albo też tylko w temperaturze wynoszącej mniej więcej 50° C, co umożliwia stosowanie sposobu według wynalazku do wytwarzania błon, a zwłaszcza nici i włókien ciętych, ponieważ wyższe temperatury do przedzenia na sucho przeważnie wystarczają już do osiągnięcia potrzebnego działania.

Wyroby, otrzymane w ten sposób, dają się łatwo zabarwiać, przy czym można też dodawać farby jeszcze przed przeróbką masy względnie zabarwiać całą masę jednolicie. Wytwarzanie izocyjanianów względnie azydków lub chlorobezwodników kwasowych oraz przeprowadzanie ich w izocyjaniany, jak również wytwarzanie α -eterów chlorowcowych wyższych alkoholi tłuszczowych jest znane z literatury fachowej, tak iż dokładniejsze objaśnienia tych procesów są tu zbędne.

Zadowolające, jakkolwiek niezupełnie równie korzystne, wyniki można też osiągnąć przez dodatkową obróbkę ukształtowanych już wyrobów za pomocą wodnych lub koloidalnych roztworów wspomnianych substancji stosując następujące później ogrzewanie ich w wyższych temperaturach.

Zagadnienie, czy te izocyjaniany lub estry kwasu izocyjanowego wchodzi w ja-

kiejkolwiek związki chemiczne z kazeiną stanowiącą główną masę, z której formuje się wyrób ostateczny, lub mówiąc ogólniej, z białkiem, które to związki powodują wspomniane wyżej zmiany właściwości produktu, pozostaje otwarte; w każdym jednak razie można ustalić zasadę mającą ogólne znaczenie, że przy wytwarzaniu wyrobów z białka, w szczególności z kazeiny, można osiągnąć znaczną poprawę właściwości ostatecznego produktu, jeżeli do mas lub roztworów wprowadzi się przed kształtowaniem właściwego wytworu, np. błony, nici, taśmy, włosia, substancje, które mogą tworzyć z substancją białkową, w szczególności z kazeiną, produkty kondensacji lub związki.

Oprócz tych dodatków można też stosować substancje, które wprawdzie nie mogą tworzyć produktów kondensacji lub polimeryzacji z białkiem, mogą jednak ulegać tym procesom bez udziału białka, tworząc przy tym substancje wywierające znaczny wpływ na fizyczne właściwości wyrobu. Częstość też substancje, które kondensują się same lub z innymi substancjami, wchodzą równocześnie w związki różnych rodzajów z białkiem, przy czym procesy te są bardzo zawiłe, tak iż na razie nie udało się ich jeszcze zbadać naukowo. Jako takie dodatki można stosować produkty winylowe, np. octan winylu, alkohol winylowy, ewentualnie już poddany pewnej nieznaczonej polimeryzacji, a dalej też niektóre aldehydy, jak np. aldehyd octowy, bezwodnik kwasu octowego, bezwodnik kwasu ftalowego, z ewentualnym dodatkiem gliceryny i następującym później utwardzaniem za pomocą glioksalu. Przeważnie już niewielkie ilości wymienionych substancji wywierają bardzo skuteczne działanie. Można też dodawać do masy plastycznej lub też do roztworu przeznaczonego do przedzenia większe ilości tych substancji, np. 10%.

Częstość bardzo użyteczne są dodat-

ki substancji takich, jakie wchodzą w związki z aldehydami, np. aldehydem mrówkowym, ponieważ aldehydy te, a zwłaszcza np. aldehyd mrówkowy, wywierają pewne działanie garbujące na białko, przede wszystkim na kazeinę. To działanie garbujące zostaje utrwalone przez dodanie innych substancji lepiej, niż przy zastosowaniu np. samego aldehydu mrówkowego. W szczególności można też stosować dodatki substancji lub grup substancji wspomnianego wyżej rodzaju zawierających grupy aminowe albo też reszty kwasów aminowych, np. kwasu aminooctowego; dobrze też nadają się do tego celu związki lecytyny.

Wspomniane wyżej substancje mogą być dodawane — o ile rozpuszczają się one w masach plastycznych lub w roztworach, przeznaczonych do przedzenia — w postaci stałej, można jednak wprowadzać je też w postaci roztworów lub też ewentualnie w postaci nadzwyczaj silnie rozdrobnionej rozproszyny.

Dodatek tych substancji jest przeto szczególnie korzystny, jeżeli przeprowadza się suchą przeróbkę mas plastycznych lub roztworów, np. w prasach ogrzewanych, albo też jeżeli podczas formowania wytworów włókienniczych, np. nici, włókien, błon, przeróbkę przeprowadza się sposobem przedzenia na sucho przy jednoczesnym wprowadzaniu wyrobów do komory ogrzewanej do wyższej temperatury. Przy stosowaniu przedzenia na sucho można też wprowadzać i do komory przedzenia na sucho substancje zgazowane, np. mgłę z aldehydu octowego lub bezwodnika kwasu ftalowego albo mieszaninę par fenolu i aldehydu mrówkowego; można też wprowadzać jeden ze składników masy wchodzących w skład produktu kondensacji do masy przeznaczonej do przedzenia, drugi zaś składnik, najlepiej składnik bardziej lotny, — do bardziej lub mniej ogrzanej komory przedzenia.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania wyrobów, np. błon, sztucznych nici, włosów itd., z substancji białkowych, w szczególności z mas kazeinowych lub z roztworów kazeiny, znamienny tym, że do mas surowych lub roztworów, przeznaczonych do przedzenia, z których wytwarza się wyroby, dodaje się estrów kwasu izocyjanowego lub substancji tworzących te związki, np. azydków kwasów tłuszczowych i chlorobezwodników kwasowych, oddzielnie lub zmieszanych ze sobą, lub też eterów chlorowcowych wyższych kwasów tłuszczowych, nie podstawionych lub podstawionych albo w postaci czwartorzędowego związku amonowego, z ewentualnym dodatkiem reszty pirydynowej, ewentualnie też w postaci mieszaniny z wymienionymi wyżej substancjami, przy czym zamierzony związek z białkiem wytwarza się za pomocą zabiegów chemicznych lub fizycznych, np. przez ogrzewanie po nadaniu materiałowi potrzebnego kształtu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że do mas lub roztworów, przeznaczonych do przedzenia, dodaje się substancji, które ze sobą oraz (albo) z masą białkową, zwłaszcza z kazeiną, mogą tworzyć związki trwałe, np. bezwodnika kwasu ftalowego, ewentualnie w obecności glioksalu, fenolu, mocznika, aldehydu octowego oraz związków, zawierających reszty kwasu aminowego i podobne substancje, ewentualnie też zmieszanych z wyżej wymienionymi substancjami, przy czym zamierzony

związek z białkiem wytwarza się za pomocą zabiegów chemicznych lub fizycznych, np. przez ogrzewanie po nadaniu materiałowi potrzebnego kształtu.

3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamienny tym, że dodatki wprowadza się w postaci roztworów koloidalnych.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że stosuje się związki opisanego powyżej rodzaju o większym ciężarze cząsteczkowym, zawierające np. 8 — 12 atomów węgla w cząsteczce.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że dodaje się związków czysto alifatycznych.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tym, że dodaje się związków alifatyczno-aromatycznych.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamienny tym, że dodaje się związków podstawionych częściowo tlenem, siarką, grupami organicznymi, grupą kwasu sulfonowego lub grupami zawierającymi reszty kwasu sulfonowego.

8. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamienny tym, że jeden ze składników, tworzących związki o wyższym ciężarze cząsteczkowym, a mianowicie na ogół składnik łatwiej lotny, wprowadza się przy zastosowaniu sposobu przedzenia na sucho do komory przędzalniczej w postaci pary, w postaci mgły lub podobnej postaci.

Aktiengesellschaft
für Vermögensverwertung
Zastępca: M. Skrzypkowski
rzecznik patentowy