

Warszawa, 10 listopada 1934 r.

URZĄD PATENTOWY



DOKŁ 3/10 2

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 20536.

Kl. 29 b, 3/02.

Leon Lilienfeld
(Wiedeń, Austria).

Sposób wytwarzania produktów wyjściowych do wyrobu materiałów sztucznych i sposób wyrobu tych materiałów sztucznych.

Zgłoszono 30 marca 1932 r.

Udzielono 21 września 1934 r.

Pierwszeństwo: 31 marca 1931 r. dla zastrz. 1—7, 10; 30 stycznia 1932 r. dla zastrz. 8, 9, 11
(Wielka Brytania).

Wynalazek niniejszy polega na stosowaniu, jako materiałów wyjściowych do wyrobu materiałów sztucznych, produktów, otrzymywanych przez reakcję ksantogenianu celulozy z jednym lub kilkoma odpowiednimi dwu- lub wielowartościowymi związkami organicznymi, które mogą zawierać jedną lub większą liczbę wolnych grup wodorotlenowych i które zawierają siarkę i chlorowec, przyczem obydwie te pierwiastki są ułożone w cząsteczce związku dwu- lub wielowartościowego w ten sposób, że co najmniej jeden atom siarki jest połączony z węglem i że co najmniej jeden atom chlorowca jest połączony z węglem.

Jeżeli więcej niż jeden atom siarki i (albo) chlorowca znajduje się w cząsteczce dwu- lub wielowartościowego związku, wówczas co najmniej jeden atom siarki lub jeden atom chlorowca winien być połączony z atomem węgla.

Oparte na tym pomysłe doświadczenia systematyczne, w których dość dużą liczbę takich, wyżej wspomnianych, związków (nie wyczerpując oczywiście wszystkich tych związków oraz ich możliwości) wprowadzano w reakcję z wiskoza, a produkty, otrzymane w ten sposób, przerabiano na materiały sztuczne, wykazały, że nietylko pomysł powyższy może mieć praktyczne zastoso-

wanie, lecz, że opierając się na nim można wyrabiać sztuczne materiały o wielkiej wartości technicznej.

Istota niniejszego wynalazku polega:

1. na sposobie reakcji ksantogenu celulozowego najlepiej w postaci jego roztworu (wiskozy) z jednym lub kilkoma odpowiednimi dwu- lub wielowartościowymi związkami organicznymi (które mogą zawierać jedną lub kilka grup wodorotlenowych), zawierającymi siarkę i chlorowec, przyczem obydwie te pierwiastki są ułożone w cząsteczce związku dwu- lub wielowartościowego w ten sposób, że co najmniej jeden atom siarki jest połączony z węglem i co najmniej jeden atom chlorowca jest również połączony z węglem. Jeżeli więcej niż jeden atom siarki i (albo) chlorowca znajduje się w cząsteczce dwu- lub wielowartościowego związku, wówczas co najmniej jeden atom siarki lub jeden atom chlorowca winien być połączony z atomem węgla;

2. na sposobie przerabiania produktów, w ten sposób otrzymanych, na wyroby sztuczne, np. sztuczne nitki.

Związki, znamionujące wynalazek, można określić również w ten sposób, że są to pochodne chlorowcowe siarkowych alkoholów dwu- lub wielowartościowych (merkaptanów), które mogą zawierać wolne grupy wodorotlenowe, lub pochodne chlorowcowe dwu- lub wielowartościowych siarczków, które mogą zawierać jedną lub większą liczbę wolnych grup wodorotlenowych.

Ponieważ dużą liczbę wspomnianych związków można otrzymać przez oddziaływanie nieorganicznymi siarczkami lub wodorosiarczkami na estry dwu- lub wielowartościowe, zwłaszcza pochodne chlorowcowe, przez to można je również określić jako pochodne siarki, jak merkaptany lub siarczki, zwłaszcza pochodne chlorowcowe alkoholów dwu- lub wielowartościowych, które to pochodne siarki mogą zawierać

jedną lub większą liczbę wolnych grup wodorotlenowych.

Jako przykłady związków, odpowiednich do stosowania w niniejszym wynalazku, należy wymienić takie siarkowe pochodne gliceryny lub jej homologów, jak np. merkaptany lub siarczki gliceryny lub jej homologów, które zawierają przynajmniej jeden atom chlorowca (halogenu) i przynajmniej jedną grupę wodorotlenową, czyli, innymi słowy, są merkaptanami lub siarczkami gliceryny lub jej homologów, w których co najmniej jeden atom chlorowca jest połączony z atomem węgla i w których co najmniej jedna grupa wodorotlenowa jest połączona z innym atomem węgla.

Wykonywanie sposobu według wynalazku jest stosunkowo dość proste. Część sposobu, dotycząca przygotowywania materiałów wyjściowych, polega zasadniczo na wprowadzeniu w reakcję ksantogenu celulozowego, najlepiej w postaci jego roztworu (wiskozy), z jednym lub kilkoma związkami wspomnianego typu albo z jedną lub kilkoma pochodnymi jednego lub kilku związków wyżej wspomnianego rodzaju, z tem jednak zastrzeżeniem, że pochodne te są również wyżej wspomnianego rodzaju, lub, o ile jest to możliwe, z substancjami lub mieszaninami substancyj, które albo przez reagowanie ze sobą lub z ciałami, zawartymi w ksantogenu celulozowym lub w wiskozie, mogą spowodować tworzenie się jednego lub kilku związków wyżej wspomnianych rodzajów lub ich pochodnych.

Obrany związek lub związki można dodawać do ksantogenu celulozowego podczas siarczkowania lub w razie potrzeby po utworzeniu się przynajmniej części ksantogenu celulozowego, albo po okresie siarczkowania, lecz przed rozpuszczeniem się ksantogenu celulozowego, lub w każdym następnym okresie, poprzedzającym zamianę produktu na materiał sztuczny, np. przed przedzeniem.

Ksantogen celulozowy (wiskoze),

przeznaczony do zastosowania według wynalazku jako materiał wyjściowy do wyrobu produktu, przeznaczonego do przemiany na materiał sztuczny, można przygotowywać dowolnymi znanymi sposobami z niedojrzałej alkaliceleulozy lub z alkaliceleulozy, która dojrzewała przez czas krótszy (np. 12 do 16 godzin) lub dłuższy (np. 48 do 96 godzin lub dłużej). Alkaliceleulozę można przygotować albo przez nasycenie celulozy nadmiarem żrącego roztworu alkalicznego i usunięcie tego nadmiaru żrącego roztworu alkalicznego, np. przez wycisnienie lub odwirowanie, albo przez zmieszanie celulozy z taką ilością żrącego roztworu alkalicznego o takiej mocy, aby od początku celuloza nie została zmieszana z większą ilością żrącego roztworu alkalicznego, niż to jest niezbędne w okresie nasiarczkowania i (lub) w ostatecznie otrzymanej wiskozie (w roztworze ksantogenu celulozowego). Jeżeli z celulozą zmieszano pewną ilość zasady żrącej, pożądaną właśnie w wiskozie, to nasiarczkowaną masę można rozpuścić w samej wodzie, natomiast jeżeli do celulozy wprowadzono ilość zasady mniejszą od potrzebnej w wiskozie, to nasiarczkowaną masę można rozpuścić w roztworze zasady żrącej o takiej mocy, aby wraz z zasadą żrącą i wodą, zawartą w nasiarczkowanej masie, otrzymać wiskozę, zawierającą żądany procent celulozy i zasady żrącej.

Jako sprawdzian tego, czy należy pozwolić alkaliceleulozie dojrzeć przed zmieszaniem z dwusiarczkiem węgla, może między innymi służyć płynność roztworu, który ma być przerobiony na materiał sztuczny w ogólności, a na sztuczne nitki w szczególności, a w związku z tym lepkość celulozy. W celu nadania roztworowi żądanej lepkości poddaje się alkaliceleulozę, wytworzoną z rozpatrywanego rodzaju celulozy, procesowi dojrzewania, jeżeli bez dojrzewania ten rodzaj celulozy daje alkaliceleulozę o większej lepkości. Jeżeli jednak we-

dług tego pierwszego sposobu, to jest bez dojrzewania, otrzymuje się żądany stopień lepkości, wówczas dojrzewanie jest zbędne. Ponieważ zaś lepkość rozmaitych gatunków celulozy (błonnik, miazga drzewna), znajdujących się na rynku, jest bardzo rozmaita, przeto sprawa dojrzewania zależy w większości przypadków z jednej strony od wymaganej lepkości roztworu produktu, przeznaczonego do wyrobu sztucznego materiału, a z drugiej strony od lepkości danego gatunku celulozy, która ma być przerobiona.

Wiskozę można wprowadzać w reakcję z jednym z powyższych związków w temperaturze pokojowej lub w każdej innej temperaturze, nie różniącej się wiele od temperatury pokojowej. Jednakże zmieszanie celulozy z jednym lub kilkoma z powyższych związków może się odbywać również w temperaturze wyższej, np. w temperaturze 50 do 70°C.

Wyżej wspomniane związki można mieszać z wiskozą w nieobecności lub w obecności odpowiednich rozpuszczalników, np. bezwodnego lub wodnego acetonu, wody lub tym podobnych.

Zależnie od własności obranego związku lub związków wyżej wspomnianych typów oraz od użytej ilości związku lub związków w stosunku do ilości traktowanego ksantogenu celulozowego, czas między okresem mieszania i przerobieniem na materiały sztuczne, np. podczas filtrowania, może się wahać w stosunkowo szerokich granicach i może wynosić np. 120 godzin i więcej.

Zamiast ksantogenu celulozowego (wiskozy) lub jako domieszkę do niego można stosować jeden z innych związków celulozy, zawierających jedną lub kilka grup CSS, np. ksantogenowy kwas tłuszczowy celulozy, dwuksantogenian celulozowy lub ester kwasu ksantogenowego celulozy, ksantogenian dowolnej pochodnej celulozy lub dowolny związek celulozy, np. ksantoge-

nian, wytworzony według patentów Nr 15127, Nr 17575, Nr 15788, Nr 15806 lub patentu angielskiego Nr 356167, jako materiał, z którym połączony jest jeden lub kilka związków wyżej wspomnianego typu.

Wobec tego w całym opisie i zastrzeżeniach wyrażenie „ksantogenu celulozowy” lub „wiskoza” oznacza ksantogenu celulozowy (wiskozę) oraz wszelkie inne pochodne celulozy, zawierające co najmniej jedną grupę CSS.

Wyniki, interesujące pod względem technicznym, otrzymuje się, gdy ksantogeniany, otrzymane według jednego ze sposobów, opisanych w patentach Nr 15127, Nr 17575, Nr 15788, Nr 15806 i w patencie angielskim Nr 357167, miesza się z jednym lub kilkoma związkami według niniejszego wynalazku.

Jedną lub kilka odpowiednich nieorganicznych lub organicznych substancji, używanych w przemyśle sztucznego (wiskozowego) jedwabiu, np. glicerynę lub glukozę, siarczan sodu, siarczek sodu, dwusiarczek sodu, siarczan amonu, glinian zasadowy, krzemian zasadowy, amonjak, fosforan zasadowy, barwnik niebieski, czynnik utleniający (np. nadtlenek), sulfonowany kwas tłuszczowy (np. olej do czerwieni tureckiej), drobno zmieloną siarkę, proteiny, proteidy, fenol, naftol, aldehyd lub keton można ewentualnie wprowadzić do roztworów produktów, otrzymanych z połączenia wiskozy z jednym lub kilkoma związkami, wyżej wspomnianych typów, lub do wiskozy (przed procesem łączenia). Substancji tych można dodawać w każdym okresie wyrobu, to jest do ksantogenu celulozowego przed jego rozpuszczeniem, albo do wiskozy, albo do produktu, otrzymanego ze zmieszania wiskozy z jednym lub kilkoma związkami wyżej wspomnianych typów.

Drugą część sposobu według wynalazku, mianowicie sposób wyrobu materiałów sztucznych, np. sztucznych nitek, błon, taśm

lub artykułów podobnych, wykonywa się w taki sposób, że jeden z produktów, otrzymanych przez zmieszanie wiskozy z jednym lub kilkoma odczynnikami wyżej wspomnianych typów, doprowadza się do postaci sztucznego materiału, a następnie traktuje tak, aby oddzielić od niego składniki stałe. Najprostszym i najlepszym sposobem jest przepuszczenie produktu zmieszania wiskozy z jednym lub kilkoma związkami wyżej wspomnianych typów przez odpowiednio ukształtowane otwory do kąpieli koagulacyjnej, np. dowolnej kąpieli koagulacyjnej, używanej w sposobie wiskozowym lub sposobie wyrobu sztucznego jedwabiu z innych rozpuszczalnych w ługach pochodnych celulozy, związków celulozy lub produktów przemiany celulozy.

Kąpiel może wywierać na roztwór tylko wpływ koagulacyjny, albo też może wywierać na roztwór wpływ koagulacyjny, a na sztuczny materiał (podczas lub po jego skrzepnięciu) — wpływ uplastyczniający.

W celu dalszej zmiany drugiej części niniejszego wynalazku szczególnie nadają się takie kąpiele koagulacyjne i uplastyczniające, które zawierają nie mniej niż około 20 do 40, a najlepiej nie mniej niż 45% H_2SO_4 lub równoważącą ilość innego kwasu mineralnego. Jednakże można również zastosować inne czynniki, wywierające podobny wpływ, np. kąpiele, składające się lub zawierające same przez się, lub w domieszcze z jedną albo kilkoma innymi organicznymi lub nieorganicznymi substancjami, dużą ilość jednego lub kilku następujących ciał:

estru kwasu, utworzonego z wielozasadowego kwasu nieorganicznego i jedno lub wielowartościowego alkoholu alifatycznego lub aromatycznego (np. kwasu metylosiarkowego lub etylosiarkowego, mieszaniny alkoholu metylowego lub etylowego lub jednego z ich wodnianów ze stężonym kwasem siarkowym);

kwasu glicerofosforowego, kwasu glice-

rosiarkowego lub też mieszaniny gliceryny ze stężonym kwasem siarkowym;

kwasów sulfonowych alifatycznych lub aromatycznych węglowodorów (np. kwasu oksy-(hydroksy)metylosulfonowego, kwasu metionowego, kwasu metylo- albo etylosulfonowego, kwasu sulfonowego oleju mineralnego, kwasu benzołosulfonowego, lub kwasu fenolosulfonowego, samego lub zmieszanego z kwasem siarkowym);

kwasów węglotlenowych, organiczno-mineralnych (np. kwasu sulfonowodwuoctowego, kwasu sulfonowoocetowego, samego lub zmieszanego z kwasem siarkowym);

aromatycznych kwasów sulfonowych, zawierających azot lub zawierających azot i kwas siarkowy;

kąpieli, w których stosuje się kwas siarkowy o mocy mniejszej niż 25% w połączeniu z solami kwaśnymi, takimi jak dwusiarczan, np. dwusiarczan amonu;

silnego kwasu siarkowego, zawierającego formaldehyd, pirydynę lub inną organiczną substancję;

roztworu haloidku cynku, samego lub zmieszanego z kwasem lub z inną solą, albo innego środka uplastyczniającego lub równoważnika mocnego kwasu mineralnego.

Silny kwas siarkowy, inne kwasy mineralne lub inne wyżej wspomniane środki uplastyczniające można stosować osobno lub (o ile pozwalają na to warunki) zmieszane z jedną lub kilkoma substancjami nieorganicznymi, np. z jednym lub kilkoma innymi silnymi kwasami mineralnymi, jak kwasem solnym, kwasem azotowym, kwasem fosforowym, lub z solami obojętnymi lub kwaśnymi, takimi jak siarczan sodu, dwusiarczan sodu, dwusiarczan amonu, siarczan amonu, siarczan magnezu, siarczan cynku, dwusiarczek sodu, siarczek sodu, azotan sodu lub kwas borowy. Do czynników uplastyczniających (takich, jak silny kwas siarkowy, inny kwas mineralny lub inne wyżej wspomniane czynniki uplastycz-

niające) lub do mieszaniny tych związków z innym silnym kwasem lub z jedną albo kilkoma wyżej wymienionymi substancjami nieorganicznymi można dodać (o ile temu odpowiadają warunki, w jakich stosuje się kwasy mineralne lub inne czynniki uplastyczniające) odpowiednią ilość jednej lub kilku substancji nieorganicznych, takich jak gliceryna, cukier, glukoza, alkohol, sól o zasadzie organicznej, np. sól anilinowa, pirydyna, sól pirydyny, aldehyd lub kwas organiczny, jak kwas octowy, kwas mrówkowy, kwas mlekowy, lub kwas szczawowy.

Rozumie się, że w odmianie sposobu według wynalazku, w której stosuje się kąpiele koagulacyjne, oddziaływające bardzo mało lub nie oddziaływające uplastyczniająco na świeżo skrzepnięty materiał sztuczny, wszystkie odpowiednie kąpiele, znane w sposobie wiskozowym, i w sposobie wyrabiania materiałów sztucznych, zwłaszcza nitek z rozpuszczalnych w ługach pochodnych lub produktów zamiany celulozy oraz z alkalicznych roztworów celulozy, określone są wyrażeniem „kąpiele koagulacyjne” lub „czynniki koagulacyjne”, gdziekolwiek wyrażenie to jest użyte, w celu określenia takich kąpieli, które posiadają mały lub zgoła nie posiadają wpływu uplastyczniającego na świeżo skrzepnięty materiał. Wskutek tego nie tylko tak zwana kąpiel Mueller'a lub jej odmiana albo kąpiele, podane w poniższych przykładach, wchodzą w rachubę, jako kąpiele koagulacyjne w sposobie według wynalazku, lecz również wszystkie kąpiele, znane w sposobie wiskozowym, bez względu na to, czy oprócz składników czysto koagulacyjnych, takich jak kwasy i (lub) sole kwaśne lub obojętne, zawierają jakąkolwiek inną organiczną lub nieorganiczną (ciekłą, olejową, krystaliczną lub koloidalną) substancję lub substancje, czy też ich nie zawierają.

Odmiana sposobu według wynalazku, w której stosuje się czynniki uplastyczniają-

ce, może być również wykonywana tak, że przede wszystkim roztwór przeprowadza się przez odpowiednio ukształtowane otwory do kąpeli, która posiada wpływ koagulacyjny na roztwór, lecz która działa bardzo słabo lub wcale nie działa uplastyczniająco na świeżo skrzepnięty materiał sztuczny, a następnie uprzednio skrzepnięty materiał sztuczny traktuje się środkiem, wywierającym wpływ uplastyczniający, np. wprowadza się go do kąpeli, posiadającej dużą zawartość silnego kwasu mineralnego, zwłaszcza zawierającej co najmniej 20 do 40% monohydratu kwasu siarkowego, albo też do jakiegokolwiek innej kąpeli uplastyczniającej, np. do jednej z wyżej wspomnianych kąpeli uplastyczniających. Ten ostatni sposób wymaga zatem stosowania dwóch kolejnych kąpeli. Druga kąpiel służy do uplastyczniania. Pierwsza kąpiel może mieć takie własności, że roztwór macierzysty krzepnie na postać rozpuszczalną lub nierozpuszczalną w wodzie, np. kąpiel może się składać z roztworu siarczanu amonu, dwusiarczanu sodu, rozcieńczonego kwasu siarkowego, albo cieczy, zawierającej siarczan amonu i kwas siarkowy; kąpiel ta może być również jedną z rozmaitych kąpeli, stosowanych przy wyrobie sztucznego jedwabiu, np. kąpielą Mueller'a. Po przeciągnięciu na pewnej długości przez taką kąpiel materiał sztuczny wprowadza się do drugiej kąpeli, uplastyczniającej już skrzepnięty materiał, np. do kąpeli, składającej się z jednego lub kilku silnych kwasów mineralnych lub zawierającej jeden lub kilka silnych kwasów mineralnych, np. nie mniej niż 20 do 40% H_2SO_4 lub równoważącą ilość innego silnego kwasu.

Bez względu na to, czy uplastycznianie według odmiany drugiej części niniejszego wynalazku przeprowadza się w jednej lub dwóch kąpielach, działania czynnika uplastyczniającego w kąpeli lub poza kąpielą

nie należy przeciągać tak długo, ażeby spowodować poważne uszkodzenie (lub nawet zniszczenie) skrzepniętego materiału sztucznego. Wskutek tego w przypadkach, w których stosuje się takie kąpiele koagulacyjne i uplastyczniające lub tylko uplastyczniające, któreby mogły zepsuć skrzepnięty materiał sztuczny, jest rzeczą ważną przerwanie działania na materiał sztuczny, np. nitkę, czynnika uplastyczniającego w ogólności, a silnego kwasu w szczególności, przez rozpoczęcie czynności płókania we właściwym czasie lub przez użycie innych środków, np. przez wystawienie sztucznego materiału, np. nitki, na działanie niskiej temperatury. Wstrzymanie działania czynnika uplastyczniającego w ogólności, a działania silnego kwasu w szczególności, uskutecznia się najlepiej przed doprowadzaniem lub gdy sztuczny materiał, względnie nitki, doprowadza się do przyrządów zbiorczych (cewek, motowideł, wirówek i t. d.). Przerwanie działania czynnika uplastyczniającego, a zwłaszcza silnego kwasu mineralnego, można odłożyć na krótki czas tylko w takim razie, jeżeli materiały sztuczne, zwłaszcza nitki, są ułożone w bardzo cienkich warstwach. Jednakże ze względów praktycznych układanie nitki w cienkich warstwach nie jest korzystne.

W razie potrzeby materiały sztuczne, np. sztuczne nitki, można poddać dodatkowemu wyciąganiu podczas każdego okresu ich wyrobu, np. między wylotem lub dyszą przedziałniczą i przyrządem zbiorczym, to znaczy przez poddawanie ich wyciąganiu większemu od potrzebnego do utworzenia sztucznego materiału lub nitki i do przeprowadzenia jej od dyszy do przyrządu zbiorczego. Wyciąganie to można uskutecznić każdym ze znanych sposobów, albo w kąpeli koagulacyjnej lub koagulacyjnej i uplastyczniającej, albo między kąpielą koagulacyjną lub koagulacyjną i uplastyczniającą oraz przyrządem zbiorczym, albo wreszcie w obu miejscach. Można

np. obrócić odpowiednio dużą odległość między przyrządem zbiorczym i kąpielą, albo można prowadzić materiał sztuczny lub nitkę zapomocą drążków, haczyków, dookoła krążków i t. d., umieszczonych w kąpeli koagulacyjnej lub koagulacyjnej i uplastyczniającej, albo między kąpielą koagulacyjną lub koagulacyjną i uplastyczniającą oraz przyrządem zbiorczym, albo jednocześnie w kąpeli koagulacyjnej lub koagulacyjnej i uplastyczniającej oraz między kąpielą koagulacyjną lub koagulacyjną i uplastyczniającą a przyrządem zbiorczym. Wyciąganie można również uskutecznić przez zastosowanie bardzo dużej szybkości wyciągania lub przędzenia, np. 100 do 120 m na minutę. Duża szybkość wyciągania lub przędzenia jest zwykle korzystna tam, gdzie pożądana jest praca z dodatkowym wyciąganiem, lecz gdzie nie stosuje się specjalnych zabiegów podczas wyrobu sztucznego materiału lub przędzenia sztucznych nitek, w celu wyciągania sztucznego materiału lub nitek.

Oprócz tego można zmieniać w szerokich granicach inne warunki pracy przy wykonywaniu drugiej części sposobu według wynalazku — to znaczy podczas wyrobu sztucznego materiału — a mianowicie: temperaturę kąpeli koagulacyjnej lub koagulacyjnej i uplastyczniającej, czas zanurzenia materiału sztucznego, np. nitki, w kąpeli koagulacyjnej lub koagulacyjnej i uplastyczniającej, szybkość wyciągania i przędzenia, długość przejścia materiału sztucznego, np. nitki, przez powietrze między kąpielą koagulacyjną lub koagulacyjną i uplastyczniającą oraz przyrządem zbiorczym, oraz, jeżeli stosuje się dodatkowe napięcie, jego stopień.

Odsiarkowywanie i (lub) oczyszczanie sztucznych materiałów, otrzymanych według niniejszego wynalazku, można uskutecznić w znany sposób, np. sposobem, opisanym w patencie Nr 15421.

Po płókanii materiały sztuczne, np. nit-

ki, można poddać działaniu pary lub podgrzewać przed lub po zabiegu suszenia.

W razie potrzeby rozciągliwość sztucznych materiałów zwłaszcza nitek, otrzymanych sposobem według wynalazku, można zwiększyć dodatkowo przez potraktowanie ich czynnikami, powodującymi ich kurczenie się, np. sposobem, opisanym w patentach Nr 13227, Nr 17425, Nr 19700 oraz w patencie angielskim Nr 323732.

Jest rzeczą niemożliwą wskazanie każdego właściwego warunku pracy w każdym poszczególnym przypadku i rozumie się, że nie można uniknąć wstępnych doświadczeń, w celu przekonania się, jakie warunki są niezbędne do osiągnięcia powodzenia przy użyciu danej celulozy, zwłaszcza w postaci alkalicelulozy, danego sposobu ksantogenowania, danej postaci wiskozy, danego odczynnika lub mieszaniny odczynników wyżej wspomnianego typu, zwłaszcza stosunku ilościowego, szczególnych warunków pracy, takich jak temperatura, czas lub podobne, w okresie działania na wiskozę obranym związkiem lub związkami, oraz poszczególnych czynności, związanych z drugą częścią przedmiotu wynalazku, t. j. z wytwarzaniem materiałów sztucznych, np. czynności przędzenia.

Poniżej podano szereg przykładów, w celu praktycznego wyjaśnienia wynalazku, który jednakże w żadnym razie nie ogranicza się do tych przykładów lub do warunków pracy, podanych w tych przykładach, takich, jak stosunki wagowe, temperatura, okresy trwania reakcji, lepkość użytych materiałów wyjściowych albo skład kąpeli przedzalnicy i t. d. Części podano w stosunku wagowym.

Przykłady 1 (a do p). 100 części miazgi drzewnej lub włókien bawełnianych zanurza się w 2000 części 18% -owego roztworu sody żrącej w temperaturze 15°C i pozostawia się w tej kąpeli przez 3 godziny. Następnie alkalicelulozę prasuje się, aż waga jej zmniejszy się do 300 — 400 części, a na-

stępnie utrzymuje się w ciągu 2,5 do 3 godzin w temperaturze 11 do 15°C, poczem dodaje się 60 części dwusiarczku węgla, przyczem ten ostatni działa około 8 godzin w temperaturze 18 do 20°C.

Jeżeli obrana celuloza bez dojrzewania alkalicelulozy daje wiskozę, wykazującą żądany stopień lepkości, to siarczku węgla dodaje się natychmiast lub wkrótce po podgrzewaniu. Jeżeli jednakże lepkość wiskozy, otrzymanej z obranej celulozy, jest bez dojrzewania alkalicelulozy większa od żądanej, to siarczku węgla dodaje się potem, gdy podgrzana alkaliceluloza dojrzała już w znany sposób tak, aż dała wiskozę o żądanej lepkości.

Po skończonej reakcji z siarczkiem węgla wydymuchuje się w ciągu 10 do 15 minut nadmiar siarczku węgla, a ksantogennian, otrzymany w ten sposób, rozpuszcza się w takiej ilości roztworu sody żrącej o odpowiedniej mocy, aby otrzymać wiskozę, zawierającą około 6,5% celulozy, określanej analitycznie przez strącenie, oraz 8% NaOH.

Po skończonym procesie rozpuszczania dodaje się do wiskozy, przy jednoczesnem mieszaniu i wzburzaniu, w małych dawkach 50 części surowego (to znaczy w zwykły sposób uwolnionego od cieczy macierzystej przez odlanie) lub oczyszczonego (np. przez wydzielenie zapomocą tróchlorku węgla, przez rozpuszczenie w alkoholu i strącenie tróchlorkiem węgla, przez oddestylowanie w próżni składników lotnych w temperaturze 92°C i pod ciśnieniem około 15 do 18 mm, przez oddestylowanie składników lotnych w temperaturze 110°C, albo przez oddestylowanie lotnych składników w temperaturze 125 — 150°C pod ciśnieniem około 15 — 18 mm) produktu, otrzymanego według przykładu 1 patentu Nr 20315 przez wpuszczenie 90 części wodnego roztworu krystalicznego siarczku sodu $Na_2S \cdot 9H_2O$ o 50%-owej mocy cienkim strumieniem do 1000 części α -dwuchlorohy-

dryny przy jednoczesnem mieszaniu. Zmieszanie roztworu siarczku sodu z α -dwuchlorohydryną trwa około pół godziny, przyczem w ciągu tego czasu temperatura mieszaniny reakcyjnej stopniowo wzrasta od temperatury pokojowej do 60 — 70°C. Po zmieszaniu całkowitej ilości roztworu siarczku sodu z α -dwuchlorohydryną mieszaninę reakcyjną miesza się dalej w ciągu 6 — 8 godzin, podczas których mieszanina oziębia się do temperatury pokojowej. Następnie mieszaninę reakcyjną pozostawia się przez całą noc w temperaturze pokojowej, poczem produkt reakcji osadza się na dnie naczynia w postaci niemal przezroczystej, bezbarwnej, ciągliwej, substancji olejstej. Substancję tę oddziela się od cieczy macierzystej albo zapomocą leju oddzielającego albo przez odlanie lub wypompowanie cieczy macierzystej.

Przed wyciąganiem nitek roztwór dojrzewa w ciągu blisko 72 godzin w temperaturze 20°C, podczas tego roztwór przece-
dza się 3—4 razy przez tkaninę bawełnianą, przyczem ostatni raz przece-
dza się na krótko przed rozpoczęciem wyciągania włókien.

Wyciąganie nitek odbywa się w następujący sposób.

a. Roztwór przeciska się z szybkością 3 cm na minutę przez dyszę platynową, posiadającą 100 otworków o średnicy 0,08 mm, do kąpieli, zawierającej 50 — 57% H_2SO_4 i posiadającej temperaturę 16°C, przyczem długość części nitki, zanurzonej w kwasie siarkowym, wynosi 20 — 80 cm. Następnie nitkę prowadzi się na przestrzeni 70 — 120 cm przez powietrze i nawija się na cewkę, obracającą się tak, aby nitka była wyciągana z szybkością około 30 m na minutę. Dolna część cewki obraca się w wodzie, wskutek czego kwas siarkowy zostaje rozpuszczony w wodzie, gdy nitka zbliży się już do cewki. Następnie nitki płócze się, skręca, oczyszcza, np. według sposobu, opisanego w patencie Nr 15421, albo raz jeszcze płócze zapomocą gorącej piry-

dyny, alkoholowego lub wodnego roztworu fenolu lub podobnego materiału, w razie potrzeby się bieli, a następnie wykończa w zwykły sposób.

b. Sposób przeprowadza się tak, jak podano w punkcie *a*, z tą tylko różnicą, że podczas przechodzenia między kąpielą przedzalniczą a cewką nitkę poddaje się w dowolny znany sposób dodatkowemu natężeniu.

c. Sposób przeprowadza się tak, jak podano w punktach *a* i *b*, z tą różnicą, że temperatura kąpeli wynosi 0°C.

d. Sposób przeprowadza się tak, jak podano w punktach *a* i *b*, z tą różnicą, że temperatura kąpeli wynosi 30° do 40°C.

e. Sposób postępowania jest taki sam, jak podano w punktach *a*, *b*, *c* lub *d*, z tą tylko różnicą, że odprowadza się 6,2 cm³ roztworu przedzalniczego na minutę, nitki wyciąga się z szybkością 40 m na minutę, a kąpiel zawiera 54 — 58% H_2SO_4 .

f. Sposób postępowania jest taki sam, jak podano w punktach *a*, *b*, *c* lub *d*, z tą tylko różnicą, że odprowadza się na minutę 3,3 cm³ roztworu, dysza platynowa zawiera 54 otworków o średnicy 0,1 mm, szybkość wyciągania nitki wynosi 18 m na minutę, a kąpiel zawiera 58 — 62% H_2SO_4 .

g. Sposób postępowania jest taki sam, jak podano w punktach *a*, *b*, *c* lub *d*, z tą różnicą, że dysza platynowa posiada 24 otworków o średnicy 0,1 mm, szybkość wyciągania wynosi 18 m na minutę, a kąpiel zawiera 58 — 62% H_2SO_4 .

h. Sposób postępowania jest taki sam, jak podano w punkcie *a*, z tą różnicą, że roztwór odpływa z szybkością 14 cm³ na minutę, a szybkość wyciągania nitki wynosi około 100 do 120 m na minutę.

i. Sposób postępowania jest taki sam, jak podano w punktach *a* — *h*, z tą różnicą, że kwas siarkowy jest od początku nasycony siarczanem sodu lub magnezu albo dwusiarczkiem amonu.

k. Sposób postępowania jest taki sam,

jak podano w punkcie *i*, z tą różnicą, że kwas siarkowy jest nieco mocniejszy, aniżeli przeciętnie, o 2 — 6% H_2SO_4 .

l. Sposób postępowania jest taki sam, jak podano w punktach *a* do *h*, z tą różnicą, że kąpiel koagulacyjna zawiera 20 do 40% H_2SO_4 .

m. Sposób postępowania jest taki sam, jak podano w punkcie *l*, z tą różnicą, że kąpiel koagulacyjna jest nasycona siarczanem sodu, dwusiarczanem sodu lub dwusiarczkiem amonu.

n. Sposób postępowania jest taki sam, jak podano w punktach *a* do *h*, z tą różnicą, że kąpiel zawiera 10 do 15% kwasu siarkowego.

o. Sposób postępowania jest taki sam, jak podano w punktach *a* do *h*, z tą różnicą, że kąpiel jest roztworem, zawierającym 15 — 20% H_2SO_4 i 15% siarczanu sodu.

p. Sposób postępowania jest taki sam, jak podano w punktach *a* do *h*, z tą różnicą, że kąpiel jest roztworem, zawierającym 8 — 12% H_2SO_4 i 28% Na_2SO_4 , przyczem temperatura kąpeli wynosi albo 16°C, albo 40 — 45°C.

Przykłady 2 (*a* do *p*). Sposób przeprowadza się tak, jak podano w odpowiednich przykładach 1 (*a* do *p*), z tą różnicą, że na wiskożę działa się zamiast 50 częściami 40 częściami surowego lub oczyszczonego produktu, otrzymanego według przykładu 1 patentu Nr 20315.

Kwasy, użyte w kąpielach według przykładów 2 (*a* do *i*), są nieco mocniejsze, niż w przykładach 1 (*a* do *i*).

Przykłady 3 (*a* do *p*). Sposób postępowania jest taki sam, jak podano w odpowiednich przykładach 1 (*a* do *p*) lub 2 (*a* do *p*), z tą tylko różnicą, że roztwór przedzalniczy dojrzewa 48 — 96 godzin.

Przykłady 4 (*a* do *p*). Proces przeprowadza się tak, jak podano w odpowiednich przykładach 1 (*a* do *p*), z tą różnicą, że zamiast 50 częściami działa się na wiskożę 30

częściami surowego lub oczyszczonego produktu, otrzymanego według przykładu 1 patentu Nr 20315, a roztwór przedzalniczy, otrzymany w ten sposób, dojrzewa przez 96 do 100 godzin.

Zawartość kwasów w kąpielach według przykładów *a* do *i* jest większa (np. o 3 — 6% H_2SO_4) niż w przykładzie 1 (*a* do *i*).

Przykłady 5 (*a* do *p*). Sposób postępowania jest taki sam, jak podano w odpowiednich przykładach 3 (*a* do *p*) lub 4 (*a* do *p*), z tą różnicą, że ksantogenian celulozowy rozpuszcza się w takiej ilości roztworu wodorotlenku sodu o odpowiedniej mocy, aby otrzymać wiskozę, zawierającą około 6,5% celulozy, określanej analitycznie przez strącenie, oraz 5% $NaOH$.

Przykłady 6 (*a* do *p*). Wiskozę macierzystą przygotowuje się tak, jak to podano w przykładach 1, z tą różnicą, że jako celulozę wyjściową stosuje się taką miazgę drzewną lub włókna bawełniane, aby otrzymać wiskozę o żądanym wysokim stopniu lepkości, a w celu rozpuszczenia ksantogenianu bierze się taką ilość sody żrącej i wody, aby otrzymać wiskozę, zawierającą około 3% celulozy (określanej analitycznie) i 5% $NaOH$, przyczem lepkość wiskozy, otrzymanej w ten sposób, wynosi około 1 do 2, w porównaniu z gliceryną o 31°Bé (ciężar właściwy 1,26).

Natychmiast po rozpuszczeniu ksantogenianu celulozy łączy się z wiskozą 50 części surowego lub oczyszczonego produktu, otrzymanego według przykładu 1 patentu Nr 20315, przyczem roztwór, otrzymany w ten sposób, pozostawia się w celu dojrzewania na przeciąg 72 — 96 godzin w temperaturze 15°C.

Następnie przedzie się tak, jak podano w przykładach 1 (*a* do *h*), z tą tylko różnicą, że szybkości odprowadzania roztworów przedzalniczych na minutę i zawartość H_2SO_4 w kąpielach przedzalniczych są następujące.

Sposoby przedzenia *a*, *b*, *c* i *d*.

Ilość roztworu przedzalniczego, odprowadzanego na minutę: około 6,8 cm³; zawartość H_2SO_4 w kąpielach przedzalniczych: 55 — 65%.

Sposób przedzenia *e*. Ilość roztworu przedzalniczego, odprowadzanego na minutę: około 14,3 cm³; zawartość H_2SO_4 w kąpielach przedzalniczych: 57 — 67%.

Sposób przedzenia *f*. Ilość roztworu przedzalniczego, odprowadzanego na minutę: około 7,6 cm³; zawartość H_2SO_4 w kąpielach przedzalniczych: 57 — 67%.

Sposób przedzenia *g*. Ilość roztworu przedzalniczego, odprowadzanego na minutę: około 6,8 cm³; zawartość H_2SO_4 w kąpielach przedzalniczych: 56 — 66%.

Sposób przedzenia *h*. Ilość roztworu przedzalniczego, odprowadzanego na minutę: około 32 cm³; zawartość H_2SO_4 w kąpielach przedzalniczych: 57 — 67%.

i. Sposób postępowania jest taki sam, jak podano w punktach *a* lub *h*, z tą różnicą, że kwas siarkowy jest nasycony siarczanem sodu lub magnezu.

k. Sposób postępowania jest taki sam, jak podano w punkcie *i*, z tą różnicą, że moc kwasu siarkowego jest nieco większa, przeciętnie o 2 — 6% H_2SO_4 .

l. Sposób postępowania jest taki sam, jak podano w punktach *a* do *h*, z tą różnicą, że kąpiel koagulacyjna zawiera 40% H_2SO_4 .

m. Sposób postępowania jest taki sam, jak podano w punkcie *l*, z tą tylko różnicą, że kąpiel koagulacyjna jest nasycona siarczanem sodu, lub dwusiarczanem sodu albo amonu.

n. Sposób postępowania jest taki sam, jak podano w punktach *a* do *h*, z tą tylko różnicą, że kąpiel przedzalnicza zawiera 10 — 15% kwasu siarkowego.

o. Sposób postępowania jest taki sam, jak podano w punktach *a* do *h*, z tą różnicą, że kąpiel przedzalnicza jest roztworem, zawierającym 15% H_2SO_4 i 15% — 20% siarczanu sodu.

p. Sposób postępowania jest taki sam, jak podano w punktach *a* do *h*, z tą różnicą, że kapiel przedzalnicza jest roztworem, zawierającym 8 — 12% H_2SO_4 oraz 28% Na_2SO_4 , przyczem temperatura kapieli przedzalniczej wynosi albo 16°C, albo 40—45°C.

Przykłady 7 (*a* do *p*). Sposób postępowania jest taki sam, jak podano w odpowiednich przykładach 6 (*a* do *p*), z tą różnicą, że zamiast 50 części bierze się 75 części surowego lub oczyszczonego produktu, otrzymanego według przykładu 1 patentu Nr 20315.

Przykłady 8 (*a* do *p*). Sposób postępowania jest taki sam, jak podano w odpowiednich przykładach 6 (*a* do *p*), z tą różnicą, że bierze się tylko 30 części surowego lub oczyszczonego produktu, otrzymanego według przykładu 1 patentu Nr 20315, przyczem kwasy w kapielach przedzalniczych w przykładach *a* do *k* są nieco mocniejsze (mniej więcej o 2 do 5% przeciętnie), niż w przykładach 6 (*a* do *k*).

Przykłady 9 (*a* do *p*). Sposób postępowania jest taki sam, jak podano w odpowiednich przykładach 1 (*a* do *p*) do 8 (*a* do *p*), z tą różnicą, że zamiast produktów, otrzymanych według przykładu 1 patentu Nr 20315, bierze się rozpuszczalną w eterze część, wydzieloną z jej roztworu w eterze przez oddestylowanie eteru lub przez strącenie tróchlorkiem węgla produktu, otrzymanego według przykładu 2 patentu Nr 20315 przez wpuszczenie 1860 części wodnego roztworu krystalicznego siarczku sodu ($Na_2S \cdot 9H_2O$) o 50%-owej mocy cienkim strumieniem do 1000 części α -dwuchlorohydryny, jednocześnie ciągle mieszając. Zmieszanie roztworu siarczku sodu z α -dwuchlorohydryną zajmuje około $2\frac{1}{2}$ godziny, przyczem w ciągu tego czasu temperatura mieszaniny reakcyjnej stopniowo wzrasta z temperatury pokojowej do 60 — 70°C. Po zmieszaniu całkowitej ilości roztworu siarczku sodu z α -dwuchlorohydryną mie-

szaninę reakcyjną miesza się dalej w ciągu 6 do 8 godzin, podczas których mieszanina oziębia się do temperatury pokojowej. Następnie mieszaninę reakcyjną pozostawia się przez noc w temperaturze pokojowej, poczem produkt reakcji osadza się na dnie naczynia w postaci niemal przezroczystej i bezbarwnej, ciągliwej, substancji oleistej. Substancję tę oddziela się od cieczy macierzystej albo przez oddzielenie jej od cieczy macierzystej w leju oddzielającym, albo przez odlanie lub wypompowanie cieczy macierzystej. Surowy produkt reakcji składa się z dwóch produktów, z których jeden jest rozpuszczalny w eterze. Wskutek tego surowy produkt reakcji można rozłożyć na te dwa składniki zapomocą ekstrakcji eterem przy jednoczesnem wstrząsaniu lub podobnem wzburzaniu. Aby wydzielić rozpuszczalną w eterze część produktu reakcji od jego roztworu w eterze, roztwór ten, najlepiej po uwolnieniu przynajmniej od części eteru przez oddestylowanie, strąca się tróchlorkiem węgla, poczem w razie potrzeby można go raz lub kilka razy spłukać tróchlorkiem węgla, jednocześnie wstrząsając go lub wzburzając. Po uwolnieniu od eteru i tróchlorku węgla przez odparowanie pod zmniejszonym ciśnieniem składnik produktu reakcji, rozpuszczalny w eterze, tworzy klarowną substancję olejową. Nierozpuszczalna w eterze część produktu reakcji, po uwolnieniu od przylegającego do niej eteru przez odparowanie eteru, najlepiej pod zmniejszonym ciśnieniem, tworzy ciągliwą, klarowną substancję podobną do miodu.

Przykłady 10 (*a* do *p*). Sposób postępowania jest taki sam, jak podano w odpowiednich przykładach 1 (*a* do *p*) do 8 (*a* do *p*), z tą różnicą, że zamiast produktów, otrzymanych według przykładu 1 patentu Nr. 20315, bierze się nierozpuszczalną w eterze część produktu, otrzymanego według przykładu 2 tegoż patentu, przyczem zawartość H_2SO_4 w kapielach przedzalni-

czych (a do k) jest większa o blisko 2 do 6%, niż w przykładach 1 (a do k).

Przykłady 11 (a do p). Sposób postępowania jest taki sam, jak podano w odpowiednich przykładach 1 (a do p) do 8 (a do p) z tą różnicą, że zamiast produktów, otrzymanych według przykładu 1 patentu Nr. 20315, bierze się produkt, otrzymany według przykładu 5 tegoż patentu. 1000 części α -dwuchlorohydryny miesza się z 840 częściami alkoholu 95%-owego i ogrzewa. Skoro tylko roztwór α -dwuchlorohydryny w alkoholu zaczyna wrzeć, wówczas roztwór 1864 części $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ w około 8000 częściach alkoholu 95%-owego, przegrzany do blisko 80°C , dodaje się do alkoholowego roztworu dwuchlorohydryny w małych dawkach, przyczem dodawanie całkowitej ilości roztworu siarczku sodu trwa około pół godziny. Mieszanie podgrzewa się nadal w ciągu dalszych 1 — 2 godzin, poczem oziębia się masę reakcyjną. Jest to klarowna, prawie bezbarwna ciecz, znajdująca się nad krystaliczną warstwą (NaCl). Alkoholowy roztwór produktu reakcji uwalnia się następnie od chlorku sodu przez filtrowanie, odłanie lub w podobny sposób, a alkohol odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany produkt jest żółtawą, klarowną, ciągliwą substancją oleistą.

Przykłady 12 (a do p). Sposób postępowania jest taki sam, jak podano w odpowiednich przykładach 1 (a do p) do 8 (a do p), z tą różnicą, że zamiast produktów, otrzymanych według przykładu 1 patentu Nr. 20315, bierze się produkt według przykładu 3 lub 4 tegoż patentu. (Przykład 3 patentu Nr. 20315: 1000 części α -dwuchlorohydryny miesza się z 840 częściami alkoholu 95%-owego i ogrzewa. Skoro tylko roztwór α -dwuchlorohydryny w alkoholu zaczyna wrzeć, wówczas roztwór 466 części $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ w około 2000 częściach alkoholu 95%-owego, przegrzany do blisko 80°C , dodaje się do alkoholowego roztworu dwuchlorohydryny w małych dawkach, przy-

czem dodawanie całkowitej ilości roztworu siarczku sodu trwa około pół godziny. Mieszanie podgrzewa się nadal w ciągu dalszych 1 — 2 godzin, poczem oziębia się masę reakcyjną. Jest to klarowna, prawie bezbarwna ciecz, znajdująca się nad krystaliczną warstwą (NaCl). Alkoholowy roztwór produktu reakcji uwalnia się następnie od chlorku sodu przez filtrowanie, odłanie lub w podobny sposób, a alkohol odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Produkt jest żółtawą, klarowną, umiarkowanie ciągliwą substancją oleistą.

Przykład 4 patentu Nr. 20315. Przebieg procesu jest taki sam, jak w przykładzie 3, zachodzi tylko ta różnica, że zamiast 466 części siarczku sodu, rozpuszczonego w 2000 częściach alkoholu, bierze się 932 części siarczku sodu, rozpuszczonego w 4000 częściach alkoholu. Otrzymany produkt jest żółtawą, klarowną, ciągliwą substancją oleistą.

Przykłady 13 (a do p). Przebieg procesu jest taki sam, jak podano w odpowiednich przykładach 1 (a do p) do 8 (a do p), z tą różnicą, że zamiast produktów, otrzymanych według przykładu 1 patentu Nr. 20315, bierze się produkty, otrzymane według przykładu 6 tegoż patentu. Mieszanie, składająca się z 1000 części α -dwuchlorohydryny i 770 części alkoholu 95%-owego podgrzewa się aż do wrzenia, poczem dodaje się do niej małymi dawkami roztwór 554 części wodorosiarczku potasu w 1850 częściach alkoholu 95%-owego. Dodawanie całkowitej ilości roztworu wodorosiarczku potasu zajmuje mniej więcej 1 do $1\frac{1}{2}$ godziny, poczem mieszanie reakcyjną gotuje się w ciągu jednej do dwóch godzin. Po oziębieniu do temperatury pokojowej mieszanie reakcyjną uwalnia się od chlorku potasu przez przefiltrowanie, odwirowanie lub w podobny sposób, a wodę, zawartą w przefiltrowanym produkcie, odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymany produkt jest klarownym, ciągliwym olejem,

posiadającym przykrą woń, z którego używa się albo frakcję, destylującą pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 65 do 100°C, albo frakcję, destylującą pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 100 — 140°C, albo też rozpuszczalną w alkoholu część produktu lub, wreszcie, część produktu, nierozpuszczalną w alkoholu.

Przykład 14. Jeden z roztworów przędzalniczych, otrzymanych według jednego z poprzednich przykładów, przedzie się w znany sposób w kąpielach następujących:

1. w roztworze siarczanu amonu 25 — 30 % -owym;

2. w kąpeli, składającej się z 500 części dwusiarczanu sodu, 76 części kwasu siarkowego o 66°Bé i 587 części wody, przyczem kąpiel tę można utrzymywać w temperaturze pokojowej lub w temperaturze podwyższonej, np. 45°C;

3. w kąpeli, składającej się z 982 części wody, 180 części siarczanu sodu, 60 części siarczanu amonu, 135 części glukozy i 128 części kwasu siarkowego o 66°Bé.

Skrzepniętą nitkę wprowadza się z jednej z wyżej wyszczególnionych kąpeli do kąpeli, zawierającej:

1. kwas siarkowy o 70 % H_2SO_4 lub

2. kwas siarkowy o 60 — 65 % H_2SO_4 ,

3. kwas siarkowy o 55 % H_2SO_4 ,

4. roztwór 13,3 części siarczanu sodu w 120 częściach wagowych kwasu siarkowego o 55 — 70 % H_2SO_4 .

Temperaturę drugiej kąpeli można utrzymywać poniżej temperatury pokojowej, np. 0 do 10°C, w temperaturze pokojowej, lub nawet powyżej temperatury pokojowej, np. 25 do 45°C.

Część nitki, zanurzona w drugiej kąpeli, może być mała, np. 20 cm, albo też duża, np. 30 — 120 cm lub więcej.

Nitki można wyciągać zapomocą jednego ze znanych sposobów albo w drugiej kąpeli, albo po jej opuszczeniu.

Następnie nitki zbiera się, usuwając jednocześnie lub rozpuszczając kwas siarkowy

przez spłókiwanie, jak opisano wyżej, poczem nitki płócze się i wykończa w sposób opisany w przykładzie 1.

Przykład 15. Sposób postępowania jest taki sam, jak podano w dowolnym z poprzednich przykładów, z tą różnicą, że przy przyrządzaniu alkalicelulozy, z której ma się otrzymać wiskozę, celulozy nie moczy się w nadmiarze roztworu sody żrącej, a nadmiaru tego roztworu nie usuwa się następnie przez prasowanie, odwirowanie lub podobne postępowanie, lecz celulozę miesza się od samego początku z proporcjonalną ilością roztworu sody żrącej (np. 18—20 % -owego), zawierającej tyle (lub mniej) $NaOH$, ile ma posiadać otrzymana wiskoza. Przez mieszanie np. (w odpowiednim urządzeniu lub w tak zwanej maszynie próżniowej Werner'a-Pfleiderer'a) 100 części celulozy z 400 do 600 częściami roztworu sody żrącej o mocy 18 — 20 % tak długo, aż masa stanie się jednolita, a następnie przez dodanie 60 części siarczku węgla, pozwalając mu działać w ciągu kilku godzin, i wreszcie przez rozpuszczenie, odpowiednio do stosunku $NaOH$, żadanego w wiskozie, masy ksantogianowej w wodzie lub w rozcieńczonym roztworze sody żrącej, można łatwo otrzymać wiskozy, których skład jest jednakowy lub podobny do składu wiskoz, użytych w poprzednich przykładach, przyczem następne czynności są oczywiście takie same, jak w poprzednich przykładach.

We wszystkich poprzednich przykładach, o ile dotyczą one używania silnego kwasu lub innego czynnika uplastyczniającego, który, działając przez dłuższy czas na nitkę, mógłby ją uszkodzić, działanie kwasu można również przerwać przez poddanie nitek, opuszczających kąpiel, składającą się z silnych kwasów lub zawierającą te kwasy, działaniu niskiej temperatury, np. —5 do —15°C, przed płókaniem ich, co można skutecznie np. przez nawijanie ich na wydrażoną cewkę, zawierającą środek

chłodzący, np. stały kwas węglowy lub mieszaninę zamrażającą, np. lód z solą.

Przykłady wytwarzania włókien pęczkowych wynikają same przez się z poprzednich przykładów.

Nitki można ogrzewać po osuszeniu lub poddawać działaniu pary w temperaturze wysokiej (np. 100°C do 110°C) przed lub po osuszeniu.

Przykład 16. Roztwór przędzalniczy, otrzymany w sposób, opisany w jednym z poprzednich przykładów, wprowadza się w znany sposób w jedną z koagulacyjnych lub koagulacyjnych i uplastyczniających kąpeli, wyszczególnionych w powyższych przykładach, przez odpowiedni lejek lub szparę, a skrzepniętą taśmę filmową, po przejściu przez tę kąpiel, płóce się w znany sposób i suszy.

Przykład 17. Tkaninę bawełnianą impregnuje się, nasycza lub powleka raz lub kilka razy w odpowiedniej maszynie, np. w nakładarce, powlekarce lub w natryskownicy, roztworem przędzalniczym, otrzymanym w sposób, opisany w jednym z poprzednich przykładów. Do roztworu tego można dodać materiału wypełniającego, np. talku, glinki porcelanowej (kaolinu) (np. w ilości 100 — 200% w stosunku do ciężaru celulozy), barwnika lub pigmentu, jak miki lub sadzy (lampowej). Następnie bez suszenia lub po osuszeniu, w razie potrzeby w stanie naciągniętym, przepuszcza się powyższą tkaninę przez kąpiel, posiadającą skład jednej z kąpeli koagulacyjnych lub koagulacyjnych i uplastyczniających, wyszczególnionych w powyższych przykładach. Następnie tkaninę, powleczoneą lub pociągniętą warstwą roztworu, płóce się i suszy.

Przykład 18. Ksantogenian celulozy, to jest masę reakcyjną, otrzymaną po nasiarczkowaniu według przykładu 1 a, rozpuszcza się w takiej ilości sody żrącej i wody, aby otrzymać wiskozę, zawierającą około 15 — 20% celulozy, dającej się analitycznie określić, i 8 — 10% sody żrącej. Po

rozpuszczeniu w temperaturze 15 — 20°C miesza się lub ugniata z wiskozą 10 do 20 części jednej ze schlorowanych tiogliceryn lub glicerynosiarczków, podanych w poprzednich przykładach, poczem albo bezpośrednio po wcieleniu schlorowanej pochodnej siarki, lub po pozostawieniu masy na przeciąg 12 do 24 godzin w temperaturze 10 do 15°C, ciastowatego roztworu używa się do sklejania jednej lub kilku par arkuszy tektury, grubego sukna lub podobnego materiału. Na żądanie materiał ten można również prasować (walcować) lub maglować (wygładzać). Następnie materiał wkłada się do kąpeli koagulacyjnej lub koagulacyjnej i uplastyczniającej, pozostawiając go w niej, aż kwas kąpeli przeniknie przez materiał, poczem materiał się płóce, w celu uwolnienia go od kwasu i suszy.

Przykład 19. 10 części jakiegokolwiek ze schlorowanych tiogliceryn lub glicerynosiarczków, podanych w poprzednich przykładach, ugniata się dokładnie w maszynie do ugniatania (ugniatarce) na ciasto ksantogenianu celulozy, np. na ciasto, zawierające 20 — 30% celulozy, dającej się analitycznie określić, i 10 — 15% sody żrącej. Skoro masa stanie się jednolita, uwalnia się ją od pęcherzyków gazowych (o ile się w niej znajdują) np. w ugniatarce próżniowej, a następnie bezpośrednio po ugniataniu lub po pozostawieniu jej przez 24 godziny w temperaturze 10 do 15°C nadaje się jej postać grubej płyty. Płytę tę wkłada się następnie do 60%-owego kwasu siarkowego w temperaturze —5°C, w którym pozostaje ona aż do skrzepnięcia (do ustalenia się). Skrzepniętą płytę opłókuje się z kwasu, osusza i ewentualnie odsiarkowuje i (lub) bieli, jak opisano w przykładach, dotyczących sztucznych nitok.

Przykład 20. Zamiast zanurzania grubej płyty, jak podano w przykładzie 19, bezpośrednio w kwasie, można ją przedtem zanurzyć w 25%-owym roztworze siarczanu amonu w temperaturze 20°C, pozostawiając

ją w nim przez dłuższy lub krótszy czas (odpowiednio do grubości płyty — 10 minut do 3 godzin), a następnie włożyć na krótki czas do 55 — 60% -owego kwasu siarkowego w temperaturze — 5°C, poczem opłókać i osuszyć.

Przykład 21. 1000 części roztworu przewodniczego, otrzymanego w sposób, opisany w jednym z przykładów 1 — 13, miesza się z 50 — 60 częściami bieli cynkowej lub dokładnie zmielonej miki lub z 10 — 20 częściami sadzy, a następnie odbija w drukarce walcowej na tkaninie bawełnianej. Po odbiciu (nadrukowaniu) i ewentualnie po osuszeniu tkaninę bawełnianą wkłada się do jednej z kąpeli koagulacyjnych lub koagulacyjnych i uplastyczniających, wymienionych w poprzednich przykładach. Po przejściu przez powyższą kąpiel tkaninę opłókuje się z kwasu i osusza oraz, w razie potrzeby, odsiarkowuje i bieli.

Proces niniejszy można również wykonywać w taki sposób, że zamiast z jednym lub kilkoma związkami wyżej wspomnianego rodzaju, ksantogienian celulozy lub wiskozę wprowadza się w reakcję (dodatkowo do reakcji z jednym lub kilkoma wyżej wymienionymi związkami) z jedną lub kilkoma pochodnymi chlorowcowymi alkoholów dwu- lub wielowartościowych, z jednym lub kilkoma chlorowcowymi kwasami tłuszczowymi, z jednym lub kilkoma estrami kwasu trójtłowego albo wreszcie z jednym lub kilkoma związkami, które w patencie Nr 19693 proponowano działać na wiskozę, w celu otrzymania materiału podstawowego do wyrobu sztucznych nitek lub innych produktów.

O ile związek lub związki, które ma się wprowadzać w reakcję z ksantogienianem celulozy (z wiskożą) w dodatku do jednego lub kilku dwu- lub wielowartościowych związków organicznych, zawierające co najmniej jeden atom siarki i co najmniej jedną pozostałość kwasową, np. jeden atom chlorowca (halogenu), są użyte lub mogą

być użyte jako materiały wyjściowe do przygotowywania dwu- lub wielowartościowych związków organicznych, zawierających co najmniej jeden atom siarki i co najmniej jedną pozostałość kwasową, np. co najmniej jeden atom chlorowca (halogenu), to powyższe łączne zastosowanie związków, należących z jednej strony do grup, opisanych w niniejszym opisie, a z drugiej strony — do związków, opisanych w poprzednich ustępach, można skutecznie przez takie przygotowywanie związku macierzystego, aby zawierał małą lub dużą ilość związku, który ma reagować z ksantogienianem celulozy (z wiskożą) w dodatku do jednego lub kilku dwu- lub wielowartościowych związków organicznych, zawierających co najmniej jeden atom siarki i co najmniej jedną pozostałość kwasową, np. jeden atom chlorowca, np. odmianę według poprzednich przykładów 1 do 6, w których bierze się surowy produkt, otrzymany według przykładu 1 patentu Nr 20315 i zawierający dużą ilość α -dwuchlorohydryny.

To skojarzone stosowanie można również skutecznie przez prostą reakcję ksantogienianu celulozy (wiskozy) z jednym lub kilkoma wielowartościowymi związkami organicznymi, które zawierają co najmniej jeden atom siarki i co najmniej jedną pozostałość kwasową, np. co najmniej jeden atom chlorowca (halogenu), albo też z jedną lub kilkoma pochodnymi chlorowcowymi alkoholów dwu- lub wielowartościowych, z jednym lub kilkoma chlorowcowymi kwasami tłuszczowymi, z jednym lub kilkoma estrami kwasu trójtłowego, wreszcie z jednym lub kilkoma odczynnikami, należącymi do grup, opisanych w patencie Nr 19693, przy czym odczynniki różnych typów miesza się z ksantogienianem celulozy (z wiskożą) albo w postaci mieszaniny (jeżeli nie reagują ze sobą), albo jednocześnie, lecz każdy z osobna, lub kolejno w dowolnym porządku.

Niżej podany przykład podaje łączne

zastosowanie różnych rodzajów związków z ksantogenianem celulozy.

Przykład 22. Sposób postępowania jest taki sam, jak w którymkolwiek z poprzednich przykładów, z tą tylko różnicą, że bierze się tylko 50 — 70% całej ilości związku, który ma reagować z wiskożą, przyczem jednocześnie z dodaniem tego związku lub po jego dodaniu z wiskożą miesza się (lub styka) 10 — 20 części α -dwuchlorohydryny, α -jednochlorohydryny, chlorohydryny etylenu, tlenku etylenu, kwasu chlorooctowego w postaci jego soli sodowej, estru gliceryny kwasu trójtlenowego, chlorku etylenu, β -epidwuchlorohydryny, chlorohydryny glikolu benzylowego, chloroacetonu, dwuchloroacetonu, wodorochlorku β -bromopropylaminy, wodorochlorku β -chloropropylaminy, wodorochlorku β -dwubromopropylaminy, wodorochlorku β -dwuchloropropylaminy, wodorochlorku chloroetylodwuetylaminy, chlorku benzoilu, *p*-toluenochlorku siarki, *o*-chloronitrobenzenu, dwubromku alkoholu cynamonowego, siarczanu dwuetylowego, siarczanu dwumetylowego, 1 : 2-dwuchloroeteru, kwasu glicerofosforowego lub dwuacetyny. Produkt, otrzymany w ten sposób po pozostawieniu przez 24, 48, 72 lub 96 godzin w temperaturze 15°C, podczas którego to czasu kilkakrotnie go się przeceджа, przerabia się na materiał sztuczny w sposób, podobny do sposobów opisanych w poprzednich przykładach.

Oczywiście można jakimkolwiek znanym sposobem (np. przez połączenie z roztworem, służącym do wyrobu materiału sztucznego, gazu lub substancji, mogącej podczas krzepnięcia wydzielić gaz, albo dokładnie rozdzielonej cieczy lub substancji stałej, która nie rozpuszcza się w wiskozie, a następnie przez usunięcie tej substancji z materiału sztucznego przez wyługowanie odpowiednimi rozpuszczalnikami, albo, jeżeli są lotne, przez odparowanie ich w próżni albo pod ciśnieniem atmosferycznym w takiej temperaturze, aby nie uszkodzić sztucznego

materiału) wytwarzać według niniejszego sposobu puste wewnątrz nitki, powłoki, pokrycia, błony lub podobne wyroby.

Następnie według sposobu niniejszego można łatwo wytwarzać sztuczne nitki, powłoki albo błony o zmniejszonym połysku jakimkolwiek znanym sposobem, np. przez dodanie do roztworu, służącego do wyrobu sztucznego materiału, takich substancji pochodzenia mineralnego, zwierzęcego, roślinnego lub syntetycznego, jakie, stosownie do doświadczenia, uzyskanego w przemyśle jedwabiu wiskozowego, nadają się do zmniejszania połysku materiałów sztucznych, jak np. olejów mineralnych, zwierzęcych lub roślinnych, tłuszczów, mydeł, węglowodorów aromatycznych lub ich pochodnych, zasad organicznych, jak aniliny, albo materiałów nieorganicznych (np. soli, jak siarczanu baru lub soli tytanowej), które to substancje wprowadza się do roztworu lub wytwarza w roztworze, który ma być zamieniony na materiał sztuczny, lub też do materiału sztucznego podczas jego wyrobu.

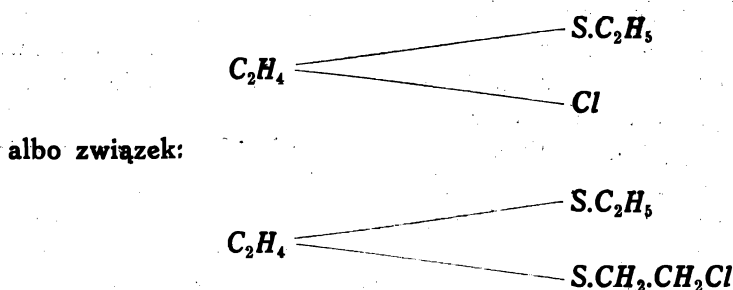
W poprzednich przykładach, gdzie to jest pożądane lub korzystne, zamiast pochodnych chloru można użyć równoważne ilości pochodnych bromu lub jodu i naodwrot.

Przykład 23. Sposób postępowania jest taki sam, jak w którymkolwiek z poprzednich przykładów, z tą różnicą, że w charakterze materiału macierzystego bierze się zamiast wiskozy roztwór lub masę ksantogenianu celulozy, otrzymaną według któregoś z patentów Nr 15127, Nr 17575, Nr 15788, Nr 15806 lub patentu angielskiego Nr 357167. Innymi słowy: związki, których zastosowanie stanowi cechę znamionową niniejszego wynalazku, są połączone zamiast z wiskożą z roztworem lub masą jednego z ksantogenianów, otrzymanych według jednego ze sposobów, opisanych w przytoczonych patentach. Odnosne ksantogeniany mogą również zawierać pewną mniejszą lub większą ilość ksantogenianu celulozy.

Jeżeli roztwory lub masy ksantogenianów, otrzymanych według sposobów, opisanych w patentach Nr 15127, 17575, 15806, 15788 lub w patencie angielskim Nr 357167, zawierają pewne procentowe ilości ksantogenianów i sody żrącej, równe lub zbliżone do procentowej ilości ksantogenianów i sody żrącej, zawartych w wiskozach, użytych w poprzednich przykładach, to własności i ilości związków, opisanych w jednym z poprzednich przykładów i wprowadzanych w

reakcję z ksantogenianami, mogą być takie same, jak to podano w poprzednich przykładach, przyczem zamianę na materiały sztuczne wykonywa się tak, jak opisano w poprzednich przykładach.

Zamiast chlorowanych merkaptanów lub siarczków gliceryny, użytych w poprzednich przykładach, można stosować równoważące ilości innych związków, wspomnianych w części opisu, poprzedzającej przykłady, np. związek:



(Demuth i Meyer, Roczniki Liebig'a, tom 240, str. 305 do 317), produkt dodania jodku metylu do dwuetylenodwusiarczku (Demuth, Meyer, jak wyżej), eter etanodwuetylo- β -chloroetylowy, siarczek etylo- β -chloroetylowy, siarczek β - β' -dwuchlorodwuetylowy, dwusiarczek β - β' -dwuchlorodwuetylowy, siarczek β - β -dwuchloro- α -etoksydwuetylochlorosulfonalowy, α -siarkowodoroo- ω -chlorostyrol w postaci jego estru kwasu ksantogenowego, α -bromo- β -oksytionafteń, α -dwubromo- β -ketodwuowodotionafteń, dwubromek trójmetylo-tiosinaminy, [$\beta\gamma$ -dwubromopropyl] izotiocyjanian, kwas tiopropionowy, $\beta\gamma$ -dwubromopropylamid, N- β -chloroalilotiocmocznik, bis-chloroacetylocystynę i podobne.

Przykłady powyższe, o ile dotyczą kąpieli, zawierających duży procent H_2SO_4 , można również zmienić przez użycie 28 — 40% -owego kwasu solnego zamiast silnego kwasu siarkowego. Zamiast silnego kwasu siarkowego lub kwasu solnego można również zastosować silny kwas azotowy, np. o

zawartości 40 do 90% HNO_3 , silny kwas fosforowy, np. o ciężarze właściwym 1 do 1,86, silny kwas arsenowy, np. o zawartości 50 do 90% H_3AsO_4 , 50% -owy roztwór chloru cynku, zawierający około 4 do 6% kwasu solnego, silny roztwór kwasu sulfonowego, np. 60 — 70% -owy roztwór kwasu benzenosulfonowego, kwas fenolosulfonowy, kwas glicerosiarkowy, kwas metylosiarkowy, kwas etylosiarkowy, czyli każdy związek, który działa uplastyczniająco na świeżo skrzepnięty materiał sztuczny, np. nitkę.

W poprzednich przykładach, dotyczących przygotowywania wiskozy, zamiast celulozy siarczynowej lub włókien, można stosować jakąkolwiek inną odpowiednią miazgę drzewną lub produkty przemiany miazgi drzewnej lub bawełny, np. bawełnę lub miazgę drzewną, którą przedtem potraktowano na zimno lub na gorąco rozcieńczonym kwasem, np. kwasem solnym, siarkowym, albo kwasem organicznym; celulozę merceryzowaną, celulozę regenerowaną w każdej korzystnej postaci, np. w postaci

sztucznych włókien lub odpadków sztucznych włókien, czyli można stosować wszelkiego gatunku materiał celulozowy, jaki się stosuje lub stosowano jako materiał wyjściowy do otrzymywania wiskozy lub innych pochodnych celulozy, np. estrów lub eterów celulozy. Nadto wszystkie tego rodzaju związki celulozy (np. odpowiednie estry alkilowe, oksyalkilowe lub aralkilowe celulozy albo estry oksy-kwaśne celulozy, albo nieorganiczne lub organiczne estrы celulozy), które zawierają wolne jeszcze grupy hydroksylowe, dostępne do ksantogenowania z tworzeniem się rozpuszczalnych ksantogenianów, można stosować według niniejszego wynalazku jako materiały macierzyste do przygotowywania ksantogenianu celulozy, w celu wprowadzenia ich w reakcję z charakterystycznymi związkami według niniejszego wynalazku.

W poprzednich przykładach ksantogenian celulozy i (lub) jego roztwór (wiskożę) można przygotowywać w obecności pewnej ilości tlenu, mniejszej od ilości tlenu, zawartej w otaczającym powietrzu, albo też w nieobecności tlenu, przez wykonywanie wszystkich lub tylko części czynności pod zmniejszonym ciśnieniem atmosferycznym, albo wreszcie w obecności gazu obojętnego, np. azotu, lub przez dodanie czynników od-tleniających.

W opisie, gdzie sens pozwala na to, wyrażenie „pozostałość kwasowa” oznacza część cząsteczki kwasu wodorowego lub tlenowego, pozostałą po zredukowaniu atomu lub atomów wodoru, które mogą być zastąpione przez atomy metalu.

O ile zaś na to pozwala sens opisu, wyrażenie „rodnik kwasowy” oznacza część cząsteczki kwasu, która pozostaje po zredukowaniu grupy wodorotlenowej.

Wyrażenie „alkil” obejmuje wszystkie alifatyczne i aromatyczne jednowartościowe pozostałości węglowodorów (Beilstein: „Podręcznik Chemji Organicznej” wydanie 4, tom I, str. 52, lub Vorlaender: „Journal

für praktische Chemie” II, tom 59, str. 247).

Chociaż stosownie do ogólnie przyjętego zwyczaju wyrażenie „oksy” pokrywa również termin „hydroksy”, to jednakowoż, w celu uniknięcia ewentualnych nieporozumień, zaznacza się, że w opisie, gdzie sens na to pozwala, wyrażenie „oksy” jest również jednoznaczne z wyrażeniem „hydroksy”.

Wyrażenie „alkohol dwu- lub wielowartościowy”, gdzie sens pozwala na to, obejmuje: dwu- lub wielowartościowe alkohole alifatyczne, a także dwu- lub wielowartościowe alkohole aromatyczne, w których tylko jedna grupa hydroksylowa jest obecna w każdym bocznym łańcuchu (np. alkohol ksylenowy lub gliceryna mezytylenowa albo podobne), jak również dwu- lub wielowartościowe alkohole aromatyczne, które w jednym i tym samym łańcuchu bocznym posiadają więcej niż jedną grupę hydroksylową (np. glikol fenyłowy lub glicerofenyl).

Również, gdzie sens pozwala na to, wyrażenie „grupa, zawierająca azot” obejmuje grupy nitro-, amino- lub inne, połączone z węglem ogniwnem azotowem.

Wyrażenie „materiał sztuczny”, użyte w niniejszym opisie, obejmuje: sztuczne włókna lub nitki, zwłaszcza sztuczny jedwab; filmy (błony); wszelkiego rodzaju powłoki i warstwy; kleiwo do przędzy; wszelkiego rodzaju papierowe imitacje skóry lub podobne; krochmal (klej) do nici; płótno introligatorskie; sztuczną skórę; spoiwa oraz kleiwa; płyty i wogóle kompozycje plastyczne; czynniki wzmacniające lub utrwalające do barwników w drukarstwie tkackim i podobne.

Wyrażenie „sztuczne nitki” oznacza sztuczne włókna i przędziwo wszelkiego rodzaju, np. sztuczny jedwab, włókna skręcone, sztuczną bawełnę, sztuczne włosy oraz wszelkiego rodzaju sztuczną słomę.

Określenie „silne kwasy mineralne” oznacza kwas siarkowy, zawierający co naj-

mniej 20 — 40% H_2SO_4 , najodpowiedniej 45% H_2SO_4 , a odnośnie do innych kwasów mineralnych — kwas o równej mocy.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania produktów wyjściowych do wyrobu materiałów sztucznych, znamieny tem, że ksantogenian celulozy wprowadza się w reakcję z jednym lub kilkoma dwu- lub wielowartościowymi związkami organicznymi, zawierającymi co najmniej jeden atom siarki i co najmniej jeden atom chlorowca, w których obydwa te pierwiastki są ułożone w cząsteczce związku dwu- lub wielowartościowego w ten sposób, iż co najmniej jeden atom siarki lub co najmniej jeden atom chlorowca jest połączony z węglem.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że stosuje się dwu- lub wielowartościowy związek organiczny, w którego cząsteczce co najmniej jeden atom siarki jest połączony z atomem węgla i co najmniej jeden atom chlorowca jest połączony z innym atomem węgla, niż atom lub atomy węgla, z którymi połączona jest siarka.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tem, że ksantogenian celulozy wprowadza się w reakcję z jednym lub kilkoma pochodnymi chlorowcowymi analogów siarkowych (wodorosiarczzków, merkaptanów) dwu- lub wielowartościowych alkoholów (wodorosiarczzków, merkaptanów) lub z jedną lub kilkoma pochodnymi chlorowcowymi analogów siarkowych dwu- lub wielowartościowych alkoholów, np. z siarczkami pochodnych chlorowcowych dwu- lub wielowartościowych alkoholów.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tem, że związek, który wprowadza się w reakcję z ksantogenianem celulozy, zawiera jedną lub wiele grup wodorotlenowych.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, zna-

mienny tem, że związek, z którym wprowadza się w reakcję ksantogenian celulozy, jest pochodną gliceryny lub jej homologiem.

6. Sposób według zastrz. 5, znamieny tem, że związek, z którym wprowadza się w reakcję ksantogenian celulozy, jest merkaptanem lub siarczkiem chlorowcowej pochodnej gliceryny lub chlorowcową pochodną homologu gliceryny, przyczem ten merkaptan albo siarczek zawiera co najmniej jedną grupę wodorotlenową.

7. Sposób według zastrz. 5 i 6, znamieny tem, że związek, z którym wprowadza się w reakcję ksantogenian celulozy, jest merkaptanem lub siarczkiem chlorowcowej pochodnej gliceryny lub jej homologiem, w którego cząsteczce co najmniej jeden atom chlorowcowy jest związany z atomem węgla i co najmniej jedna grupa wodorotlenowa jest związana z innym atomem węgla.

8. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamieny tem, że jako ksantogenian celulozy stosuje się ksantogenian pochodnej celulozy lub związku celulozy, np. ksantogenian, otrzymywany według któregośkolwiek z patentów Nr 15127, Nr 17575, Nr 15788, Nr 15806 lub patentu angielskiego Nr 357167.

9. Odmiana sposobu według zastrz. 1 — 8, znamienna tem, że ksantogenian celulozy, po poddaniu go reakcji z jednym lub wieloma związkami, opisanymi w zastrz. 1 — 8, wprowadza się w reakcję z jedną lub kilkoma pochodnymi dwu- lub wielowartościowych alkoholów, z jednym lub kilkoma chlorowcowymi kwasami tłuszczowymi, z jednym albo kilkoma estrami kwasów trójtłukowych lub z jednym albo kilkoma związkami, podanymi w patencie Nr 19693, przyczem związki te uprzednio miesza się lub łączy z jednym lub kilkoma związkami, opisanymi w zastrz. 1 — 8, lub z pokrewnym ksantogenianem.

10. Sposób wyrobu sztucznych materiałów z produktów, otrzymanych sposo-

bem według zastrz. 1 — 9, znamienny tem, że produktom tym nadaje się odpowiedni kształt lub postać i działa się na nie środkiem koagulującym.

11. Sposób wyrobu sztucznych materiałów z produktów, otrzymanych sposobem według zastrz. 1 — 9, znamienny tem, że produktom tym nadaje się odpowiedni kształt lub postać i działa na nie środkiem,

koagulującym i uplastyczniającym świeżo skoagulowany materiał, lub najpierw środkiem, koagulującym sformowany materiał, a potem środkiem, uplastyczniającym świeżo skoagulowany materiał.

Leon Lilienfeld.
Zastępca: S. Pawlikowski,
rzecznik patentowy.