

20 stycznia 1933 r.

C08b 9/00

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 17288.

Kl. 12 o 6.

Mario Michels
(Strasburg, Francja)
i Soeries de Strasbourg Société Anonyme
(Strasburg, Francja).

Sposób wytwarzania jednorodnych roztworów wiskozy.

Zgłoszono 19 listopada 1930 r.
Udzielono 24 października 1932 r.
Pierwszeństwo: 7 lutego 1930 r. (Niemcy).

Dotychczas sztuczny jedwab wiskozowy wytwarza się przez traktowanie dojrzałej lub niepoddawanej dojrzewaniu alkalicelulozy około 32 do 38 kg-ami dwusiarczku węgla na 100 kg celulozy, poczem otrzymany produkt rozpuszczano w ługu i wytworzoną wiskożę pozostawiano na pewien czas, a po odpowiednim dojrzewaniu poddawano ją przedzeniu w kąpielach przędzalniczych, złożonych z kwaśnego siarczanu. Ilość dwusiarczku węgla dobiera się przeważnie tak, żeby stanowiła ona nieco powyżej $\frac{2}{3}$ ilości teoretycznej, potrzebnej do wytworzenia ksantogenianu. Dotychczas nie wyjaśniono jeszcze dostatecznie, dlaczego do siarkowa-

nia celulozy wystarcza mniejsza ilość siarczku węgla, niż to przewiduje teoria. Można wytwarzać wiskożę, stosując jeszcze mniejsze ilości dwusiarczku węgla, jak to wynika np. z patentu francuskiego Nr 430221 (Działanie gazowego dwusiarczku węgla w stojących zbiornikach), z patentu angielskiego Nr 183882 (Działanie dwusiarczku węgla w obecności rozcieńczalników, jak benzolu), z patentu angielskiego Nr 193926 (Działanie dwusiarczku węgla na alkalicelulozę, otrzymaną z celulozy, po-traktowanej uprzednio kwasami) oraz z patentów Lilienfeld'a (Działanie dwusiarczku węgla w niższych temperaturach.

Rozpowszechniło się przytem przekonanie, że dwusiarczek węgla nie powoduje wytwarzania się pochodnych celulozy o określonym składzie chemicznym, natomiast sprzyja niewyjaśnionym jeszcze procesom chemiczno-koloidowym, prowadzącym do wytworzenia fazy rozproszonej celulozy.

Siarkowanie mniejszymi ilościami dwusiarczku węgla nie przyjęło się dotychczas w praktyce, ponieważ powoduje ono trudności podczas sączenia, a wytworzone z tego materiału nici na dotyk pozostawiają wiele do życzenia.

Obecnie wykryto, że prowadząc siarkowanie we właściwy sposób, można wytworzyć jednorodne ksantogeniany o określonym składzie chemicznym, koagulujące się jednocześnie i jednolicie i dające w odróżnieniu od zwykłych procesów wiskozowych jednorodne włókna podczas przedzenia.

Wytwarzanie tych jednorodnych ksantogenianów odbywa się zgodnie z wynalazkiem w ten sposób, że dwusiarczek węgla przeznaczony do połączenia z alkalicelulozą, odmierzony dokładnie w stosunku stechiometrycznym, odpowiadającym jedno-, dwu-, trój- albo cztero-celulozoksantogenianowi, doprowadza się do alkalicelulozy bardzo powoli.

Sztuczny jedwab, otrzymany z tych ksantogenianów, różni się dzięki swej jednorodnej budowie od zwykłych jedwabów wiskozowych tem, że daje się znacznie równomierniej barwić. Stanowi to bardzo ważną zaletę. Dotychczasowy jedwab sztuczny przyjmuje barwniki nierównomiernie, co powoduje wielkie niedogodności, tak iż nawet proponowano barwić sztuczny jedwab odpowiednimi barwnikami, następnie materiał po otrzymaniu odpowiedniego odcienia barwnego rozsortować i tak rozsortowany materiał zpowrotem wybielić w celu opakowania go partjami, któreby dalej barwiły się jednolicie bez trudności.

Podczas przedzenia zwykłej wiskozy należy, zgodnie z doświadczeniem, odpowiednio dostosować do żądanej grubości nitki wielkość otworów dyszy przedziałniczej, stężenie kwasu w kąpeli przedziałniczej, jak również lepkość wiskozy w stosunku do zawartości celulozy i jej dojrzałości. Wiskozy otrzymane nowym sposobem nie stanowią mieszaniny ksantogenianów o rozmaitych zdolnościach ścinania się, lecz wytwory jednolite, równomiernie ścinające się. Z tego wynika wielka korzyść, ponieważ, stosując kąpiel przedziałniczą o stałym składzie bez względu na lepkość, można z tych samych otworów dyszy przedziałniczej wytwarzać nitki od najgrubszych do najcieńszych.

O właściwym ścinaniu się można się przekonać doświadczalnie, oznaczając stan dojrzałości według Hottenroth'a i według Hottenroth'a-Mukoyamy. Porównanie wyników, otrzymanych przy użyciu dotychczasowych wiskoz, z wynikami, jakie dają wiskozy według wynalazku, prowadzi do zdecydowanych wniosków. Niejednorodne wiskozy nie dają ściśle ograniczonego punktu krzepnięcia z chlorkiem amonu, w przeciwieństwie do wiskoz otrzymanych zgodnie z wynalazkiem. Niejednorodne wiskozy dają w oznaczeniu Hottenroth'a-Mukoyamy nieregularne krzywe lepkości z mniej lub więcej wyraźnymi załamaniami. Punkty załamań krzywej Mukoyamy odpowiadają dokładnie poszczególnym ksantogenianom, zawartym w niejednorodnej wiskozie, a mianowicie przy 2,7 i 15 cm³ chlorku amonu. Wiskozy według wynalazku dają słabe, lecz stale wzrastające linje aż do punktu koagulacji.

Sposobem według wynalazku można otrzymywać jedno-, dwu-, trój- i cztero-celulozoksantogeniany. Właściwy przebieg reakcji uwarunkowany jest działaniem dwusiarczku węgla na alkalicelulozy, wykazujące odpowiednią zdolność pochłaniania, przyczem siarkowanie uskutecznia się

w temperaturach, w których zachodzi powoli reakcja chemiczna dwusiarczku węgla.

Do wytwarzania jedno-celulozoksantogenianu nadają się alkalicelulozy o wszelkiej reaktywności, przyczem nie należy tu zachowywać żadnych ostrożności specjalnych, ponieważ nie mogą się wytwarzać ksantogeniany wyższe; temperatura może być pokojowa.

Natomiast do wytwarzania cztero-celulozoksantogenianu można stosować tylko alkalicelulozę o najwyższej reaktywności, pracując przytem w niższych temperaturach. Reaktywność alkaliceluloz można regulować, dobierając czas dojrzewania oraz jego warunki. Im dłużej dojrzewa alkaliceluloza, tem większa jest potem jej reaktywność. Również mało aktywne celulozy, jak np. bawełna, dają alkalicelulozę, która przez dojrzewanie osiąga najwyższą zdolność reagowania.

Te silnie reaktywne celulozy są częściowo rozpuszczalne w alkaliach. W tym przypadku do siarkowania nie potrzeba baraty, lecz wystarczy celulozy te zagnieść na ciasto, względnie rozpuścić w ługu sodowym i w temperaturze około 0°C dodawać dwusiarczek węgla, tak długo zagniatając lub mieszając całość, aż zniknie całkowicie

zmętnienie, spowodowane wytworzeniem emulsji dwusiarczku węgla.

Przy 8%-wej celulozie, rozpuszczonej, jako ksantogenian, w 7% ługu sodowym, natychmiast po rozpuszczeniu jedno-celulozoksantogenian wykazuje dojrzałość nie dającą się zmierzyć, zaś dwu-celulozoksantogenian dojrzałość 15° Hottenroth'a, trój-celulozoksantogenian — dojrzałość 7° Hottenroth'a, a cztero-celulozoksantogenian — dojrzałość 2° Hottenroth'a.

Te stopnie dojrzałości dotyczą wiskoz o lepkości 20 do 30 sekund spadku kuli. Wiskozy o niższej lepkości wykazują dojrzałość o 1° do 2° Hottenroth'a niższą, zaś wiskozy o wyższej lepkości wykazują dojrzałość o 1° do 2° Hottenroth'a większą.

Poniższa tablica podaje ilości dwusiarczku węgla, przypadające na 100 kg celulozy (waga substancji suchej), odpowiadające rozmaitym ksantogenianom, jak również stopnie dojrzałości odpowiadające lepkości od 20 do 30 sekund spadku kuli. W tablicy tej pod punktem solnym wiskozy rozumie się taką koncentrację soli kuchennej, która właśnie jest wystarczająca, aby doprowadzić do koagulacji wpadającą kroplę wiskozy.

	dwusiarczek węgla	Stopień dojrzałości Hottenroth'a	Punkt solny
Jedno-celulozoksantogenian	47 kg.	—	—
Dwu- " "	23,4 "	15°	10°
Trój- " "	15,7 "	7°	0°
Cztero- " "	11,7 "	2,5°	0°

Przy otrzymywaniu tych ksantogenianów, jak już powiedziano, należy uważać, żeby ilość dwusiarczku węgla, wiążąca się z alkalicelulozą, możliwie dokładnie odpowiadała stosunkom stechiometrycznym i żeby reakcja zachodziła równocześnie i równomiernie w całej masie. To ostatnie można

osiągnąć zapomocą doboru temperatury odpowiednio do użytej aparatury. Niejednorodność ksantogenianów można stwierdzić z przebiegu krzywych Hottenroth'a-Mukoyamy.

A zatem niniejszy wynalazek opiera się na tem, że przy otrzymywaniu ksantoge-

nianów celulozy stosuje się możliwie dokładnie odmierzone ilości dwusiarczku węgla, użyte w stosunkach stechiometrycznych, odpowiednio do tego, jaki ma się otrzymać ksantogenian, dzięki czemu przy dalszej przeróbce otrzymuje się produkty jednorodne. Otrzymane w ten sposób ksantogeniany różnią się od dotychczasowych nie tylko tem, że są chemicznie jednorodne, lecz także tem, że wykazują zupełnie inne właściwości przędzalnicze. Prawo Herzog'a o zależności przekroju nitki od stosunku kwasu siarkowego do siarczanu jest np. tutaj zupełnie niesłuszne, jak również nie słuszne są prawa Bronnerta, dotyczące stosunków między grubością poszczególnych nitek a otworem dyszy i stężeniem kwasu.

Ksantogenianem najlepszym do przędzenia okazał się dwu-celulozoksantogenian, który przed przędzeniem nie wymaga dojrzewania, a prócz tego wykazuje pewną trwałość, ponieważ daje się przechowywać bez szkody dla właściwości nitki, nie tracąc jednorodności.

Przykład I. W celu wytworzenia dwu-celulozoksantogenianu oziębia się w baracie do 14°C alkalicelulozę, która dojrzewała w temperaturze 24° przez 72 godziny i zawiera 100 kg celulozy, 45 kg ługu sodowego i 165 kg wody, a następnie siarkuje, dodając powoli 24 kg (teoretycznie 23,5 kg) dwusiarczku węgla. Zależnie od aparatu, w którym się siarkuje (szybkość obrotu baraty, szczelność i ciśnienie w tym aparacie), trzeba zastosować niewielki nadmiar dwusiarczku węgla, ponieważ często zdarzają się jego straty. Nadmiar ten należy ustalić doświadczalnie zapomocą analiz otrzymanego ksantogenianu. Po 2-ch do 3-ch godzinach siarkowanie jest skończone. Pod koniec reakcji można temperaturę podnieść prawie do 25°C.

Otrzymany dwu-celulozoksantogenian jest kłaczkowaty i nie zbija się w kulki, jak to zwykle ma miejsce. Rozpuszcza się on całkowicie w rozcieńczonym ługu, jednakże

dojrzewanie zachodzi prędzej, jeśli jako rozpuszczalnik zastosować ług bardziej rozcieńczony, niż w przypadku stosowania ługu bardziej stężonego. Przez odpowiedni dobór stężenia ługu można w szerokich granicach zmieniać trwałość otrzymanej wiskozy. Jeśli wiskoza ma być zaraz poddawana przędzeniu, to ze względów ekonomicznych stosuje się bardziej rozcieńczony, około 6 — 7% ług. Jeśli natomiast wiskozę przed przędzeniem ma się przechować dłużej, to bierze się ług bardziej stężony, około 7 — 8%. Do przędzenia można stosować zwykłe kąpiele przędzalnicze, stosując jednakże znacznie krótsze długości zanurzenia. Jako dysze przędzalnicze mogą służyć z powodzeniem dysze o średnicy otworów 0,1 mm, nawet do wytwarzania pojedynczych włókienek o grubości 2 denierów bez zmiany składu kąpieli.

Przykład II. W celu wytworzenia trój-celulozoksantogenianu oziębia się w baracie do 5°C alkalicelulozę, która w temperaturze 26°C dojrzewała przez 12 dni i która zawiera 100 kg celulozy, 42 kg ługu sodowego i 157 kg wody, a następnie siarkuje, dodając powoli 15,7 kg dwusiarczku węgla. Reakcję zakończyć można w temperaturze około 15°C. Wiskoza otrzymana przez rozpuszczenie w 760 kg 4%-owego ługu sodowego wykazuje lepkość 30 sek spadku kuli oraz dojrzłość 7° Hottenroth'a.

Do przędzenia tej wiskozy w zwykłych kąpielach przędzalniczych potrzeba większych długości wleczenia albo mniejszych szybkości nawijania nitki, ponieważ włókna pomimo szybkiej koagulacji bardzo powoli zestalają się.

Przykład III. 100 kg odpadków ze sztucznego jedwabiu wiskozowego zagniata się z 900 kg 9 — 10% roztworu ługu sodowego w temperaturze —8°C. W ciągu godziny rozpuszczanie jest zakończone. Następnie dodaje się dwusiarczku węgla w ilości, odpowiadającej żądanemu ksantoge-

nianowi, i pozwala się na wzrost temperatury, stale ugniatając mieszaninę, aż zniknie emulsja dwusiarczku węgla.

Przykład IV. Błonnik, potraktowany uprzednio kwasami i zobojętniony ługiem sodowym w temperaturze pokojowej lub wyższej, w ilości, zawierającej 100 kg celulozy (waga substancji suchej), jeszcze wilgotny (co najmniej z zawartością 20% wilgoci) rozpuszcza się w 10%-owym roztworze ługu sodowego w temperaturze -8°C zapomocą zagniatania. Następnie przerabia się dalej według przykładu III. Należy starannie zapobiegać wyschnięciu celulozy po obróbce wstępnej, ponieważ traci ona wtedy na zdolności pochłaniania i nie rozpuszcza się w ługu sodowym. Celuloza poddana uprzednio obróbce wstępnej osiąga przez wyschnięcie prawie całkowicie pierwotną swoją odporność.

Przykład V. Trój- albo cztero-celulozoksantogeniany, otrzymane według przykładów poprzednich, rozpuszcza się w ługu sodowym na wiskozę i w otrzymanej wiskozie po oziębieniu w przybliżeniu do 10°C emulguje się obliczoną ilość dwusiarczku węgla, aby przekształcić niższe ksantoge-

niany, cztero- albo trójcelulozoksantogeniany, na ksantogeniany wyższe (dwu- albo jednocelulozoksantogeniany). Również i według tego przepisu otrzymuje się ksantogeniany jednorodne pod warunkiem, że niższe ksantogeniany były jednorodne.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania jednorodnych roztworów wiskozy do przędzenia włókien grubych i cienkich, jak również sztucznego jedwabiu, dającego się równomiernie farbować, w którym siarkowanie alkalicelulozy uskutecznia się teoretyczną ilością dwusiarczku węgla, znamienny tem, że ilość siarczku węgla, odpowiadającą jedno-, dwu-, trój- albo cztero-celulozoksantogenianowi, dodaje się bardzo powoli do alkalicelulozy w temperaturach do 25°C .

Mario Michels.
Soieries de Strasbourg
Société Anonyme.
Zastępca: Inż. dypl. M. Zoch,
rzecznik patentowy.