

25 kwietnia 1931 r.

DOLF 3/12

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 13231.

Kl. 29 b 3.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.
(Elberfeld, Niemcy).

Sposób otrzymywania roztworów przędzalniczych wiskozy.

Zgłoszono 13 lutego 1930 r.

Udzielono 9 marca 1931 r.

Pierwszeństwo: 26 marca 1929 r. (Niemcy).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu otrzymywania roztworów przędzalniczych wiskozy, który zwykle liczne stadja procesu sprowadza do pojedynczego procesu przy użyciu jednego tylko aparatu.

Istnieją już liczne sposoby uproszczonego otrzymywania roztworów wiskozy. Tak więc np. w celu otrzymywania alkalicelulozy wgniata się odważoną ilość ługu do odważonej ilości celulozy, przyczem zwykle stosowane zanurzenie i wytłaczanie nie jest przeprowadzane. Dalsza obróbka polegała na rozdrabnianiu i wstępnem dojrzewaniu tak wytworzonej alkalicelulozy; otrzymano gęstą pastę lecz nie można było

otrzymać dostatecznie płynnego, dającego się prząść roztworu wiskozy.

Inne sposoby nie stosują wstępnego dojrzewania celulozy. Przytem jednakże po zanurzeniu alkaliceluloza była przeważnie mocno wytłaczana, następnie szarpana, co dla suchej alkalicelulozy równa się dojrzewaniu.

Zgodnie z wynalazkiem niniejszym nie stosuje się zupełnie wyciskania, szarpania i wstępnego dojrzewania alkalicelulozy. Dzięki temu zbytne się stają zupełnie kosztowne prasy, rozwłókniki i komory dla wstępnego dojrzewania. Jak się okazało, usunięcie tych procesów przejścio-

wych i aparatów jest możliwe tylko wtedy, jeśli jako produkt wyjściowy zastosować celulozę o nowych właściwościach. Celulozę stosuje się w postaci bardzo mało spolimeryzowanej, względnie mocno zdepolimeryzowanej, czyli rozłożonej tak, iż można z niej otrzymać roztwory mało lepkie, a tem samem przędzalne, nie dając celulozie w znaczniejszym stopniu w ciągu dalszego procesu powtórnej sposobności do zmniejszenia cząsteczeki.

Zgodnie z wynalazkiem na celulozę działa się roztworem części albo całej ilości ługu sodowego, potrzebnej do wytworzeniażądanego roztworu wiskozy. Tę mieszaninę merceryzacyjną traktuje się następnie siarczkiem węgla, a otrzymaną masę ksantogenu, ewentualnie z dodatkiem brakującego jeszcze ługu sodowego, rozpuszcza się w wodzie na wiskozę o żądanem stężeniu.

Zasadniczym warunkiem sposobu według wynalazku jest zastosowanie specjalnej celulozy. Jako taką można stosować zarówno błonnik drzewny, jak również bawełnę (liuters i t. d.). Celuloza musi być przytem mało spolimeryzowana albo też musi być uprzednio poddana depolimeryzacji. Procesy takie mogą polegać na energicznym gotowaniu przy otrzymywaniu celulozy siarczynowej, albo na specjalnie energicznym bieleniu błonnika lub bawełny lub na jakiejkolwiek obróbce, prowadzącej do zmniejszenia cząsteczeki celulozy, przy czem lepkość celulozy obniża się. Mało spolimeryzowane celulozy zawarte są w trawach i słomach a tę samą właściwość wykazuje również hydroceluloza. Poniżej opisano sposób, nadający się do oznaczania lepkości celulozy.

0,5 g celulozy (w stanie absolutnie suchym) rozrabia się w wodzie, odsącza się przez szklany tygiel filtrujący, rozrabia się z 20%-owym amoniakiem, słabo odsącza i szybko waży. Wilgotne ciasto błonnikowe wprowadza się do 100 cm-owej kolby i za-

daje się w niej ilością 20% amoniaku, brakującą jeszcze do 15 cm³ całej ilości płynu. Błonnik w tym roztworze amoniakalnym rozprawdza się równomiernie przez podbijanie kolby na płaskiej dłoni następnie w ciągu 1 minuty dodaje się 35 cm³ roztworu miedzioamoniakalnego, zawierającego 15 gramów miedzi i 200 g NH_3 w litrze, zamyka się kolbę i wstrząsa roztwór silnie w ciągu pół minuty (z szybkością dwóch wstrząśnień na sekundę), następnie pozostawia się kolbę przez 10 minut w kąpeli wodnej o temperaturze 20°C. Pod koniec tego czasu korek szklany zastępuje się podwójnie przedziurawionym korkiem gumowym, zawierającym rurkę wiskozymetru, której wymiary podane są niżej, oraz zgietą rurkę szklaną z nasadą dla węzownicy do wytłaczania cieczy pod ciśnieniem. Następnie wytłacza się ciecz ku górze, wiskozymetr tak się ustawia, żeby dolny jego koniec akurat dotykał powierzchni roztworu i po upływie 10 minut od wstawienia do łożni wodnej pozwala się roztworowi spłynąć przez rurkę wiskozymetru. Znalezionej ilości sekund dzieli się przez wartość wodną wiskozymetru i otrzymuje w ten sposób lepkość roztworu miedziowego celulozy.

Wiskozymetr składa się z rurki szklanej o średnicy przekroju 15 mm, która w odległości 3 cm od każdego końca zaopatrzona jest w dwa znaki. Rurka ma w całości długość około 11 cm a wymiary jej są tak dobrane, że pojemność pomiędzy obydwoma znakami wynosi dokładnie 10 cm³. Rurka na obu końcach zaopatrzona jest w korki gumowe z otworami; przez jeden z nich wsumięta jest rurka o średnicy otworu 2 mm i 6 mm szerokości zewnętrznej oraz 15 cm długości. Wewnętrzny koniec korka gumowego i rurki tej powinien być oddalony od dolnego znaku o 1,5 cm. Przez górny korek gumowy przetknięta jest rurka o takiej samej szerokości i 3 cm długości.

Zwykła celuloza do wyrobu sztucznego jedwabiu posiada lepkość roztworu mie-

dziowego mierzona niniejszym sposobem od 10 do 20. Zgodnie z niniejszym wynalazkiem celuloza powinna mieć lepkość znacznie niższą, we wszystkich przypadkach poniżej 10, a nawet poniżej 5, w przeciwnym razie otrzymywane według tego sposobu wiskozy nie są dostatecznie płynne.

Mała lepkość roztworu miedziowego celulozy przeznaczonej do użycia, nie zależy od specjalnie wysokiej zawartości hemicelulozy, ponieważ okazało się, że również celulozy wolne od hemicelulozy mogą mieć bardzo małą lepkość roztworu miedziowego. Z drugiej strony okazało się korzystnym oczyszczanie zdepolimeryzowanych celuloz od hemicelulozy zapomocą obróbki alkalicznej. Dobrze nadaje się już błonnik, zawierający 80% α celulozy.

Błonnik można stosować w zwykłej postaci arkuszowej, a lepiej w postaci kłaczek.

Przez użycie celulozy w stanie zwilżonym względnie mokrym można ułatwić znacznie mieszanie ługów z celulozą w mieszarce.

Rozpuszczanie wytworzonego ksantogenu w wodzie na wiskożę wolną od włókien zostaje znacznie ułatwione, jeśli użytą celulożę poddać uprzednio odpowiedniemu procesowi mielenia, np. w holendrze.

Należy zwracać uwagę podczas działania ługu sodowego na celulożę, aby stężenie ługu w mieszaninie celulozy i ługu było wyższe lub co najmniej wystarczające do osiągnięcia merceryzacji, dającej się stwierdzić fizykochemicznie i rentgenograficznie. Najmniejsze stężenie ługu zależy tu w pewnym stopniu od temperatury i przy niższej temperaturze jest niższe, niż przy wyższych. Powyżej 0 stopni temperatury reakcyjnej najmniejsze stężenie wynosi około 9% wagowych, zaś przy 15°C około 11% wagowych, a przy 20°C — 12 do 13% wagowych. Niższa temperatura reakcji zapewnia zastosowanie nieco niższego stężenia

ługu sodowego, natomiast wyższa temperatura reakcji daje tę korzyść, że proces można nieco przyspieszyć. Dobrze jest większą część lub cały ług sodowy, potrzebny do wytwarzania żądanej wiskozy, użyć od razu przy otrzymywaniu mieszaniny merceryzacyjnej, aby stężenie alkaliów w mieszaninie i ilość ługu były duże.

Opisana mieszanina merceryzacyjna ksantogenuje się przez dodatek dwusiarczku węgla, miesząc lub wygniatając od czasu do czasu. Przy niższej temperaturze siarkowania i większej ilości ługu sodowego w mieszaninie trzeba zastosować większą ilość dwusiarczku węgla, niż zwykle. Nadmiar dwusiarczku węgla można usunąć np. zapomocą odsączania oraz odzyskać. Dobre wyniki otrzymuje się przy użyciu 60 do 80% dwusiarczku węgla na celulożę wysuszoną na powietrzu jeśli siarkowanie prowadzić w obecności całej ilości ługu w temperaturze 10 do 15°C.

Wytworzony ksantogenian z dodatkiem wody i ewentualnie potrzebnego jeszcze ługu sodowego rozpuszcza się na roztwór wiskozy o żądanym składzie. Roztwory wiskozy przed przedzeniem odsączają się i poddaje następnemu dojrzewaniu, jeśli to jest potrzebne.

Sposób według wynalazku w przeważnej ilości swych zastosowań ma tę zaletę, której nie posiada żaden z dotychczasowych sposobów otrzymywania wiskozy, że warunki reakcji są lepsze, ponieważ alkali-celuloza i ksantogenian nie stanowią mas suchych, lecz masy ciastowate, półpłynne.

Przykład I. 1 kg błonnika wysuszonego na powietrzu i zawierającego 80% α celulozy oraz 92% łącznie α i β celulozy (w absolutnie suchym materiale) i posiadającego lepkość miedziową 4,2 rozdrabnia się zgrubsza i miesza w gniotowniku z 6,18 kg ługu sodowego 17,8%-owego w temperaturze 12° w ciągu 30 minut. Następnie do tej mieszaniny merceryzacyjnej dodaje się 800 g dwusiarczku węgla i w ciągu 3½ go-

dziny miesza się przy temperaturze 12°C. Następnie ksantogenian, ciągle w tym samym gniotowniku, rozpuszcza się w 5,72 kg wody i miesza w ciągu 3 godzin przy 12°C. Otrzymana wiskoza ma skład następujący:

6% wagowych celulozy,
8% " NaOH.

Odsączona i dojrzała do stopnia 9 według Hottenrotha wiskoza posiada lepkość, mierzoną spadkiem kuli, równą 30.

Przykład II. Błonnik świeżo wygotowany, wybielony i dobrze zwolniony od hemiceluloz zapomocą obróbki rozcieńczonymi alkalkami miełe się jeszcze w stanie wilgotnym przy stężeniu 3% (w przeliczeniu na materiał stały) w holendrze. Materiał ten w stanie absolutnie suchym zawiera 96% α celulozy, oraz łącznie 97,5% α i β celulozy, przy lepkości roztworu miedziowego 4,1. Z tego 4 kg papki błonnikowej, odwodnionej do 25% substancji suchej, miesza się z 3,5 kg 33%-owego ługu sodowego w mieszalniku w temperaturze 10° w ciągu 30 minut, a następnie dodaje się 800 g siarczku węgla. Po czterogodzinnym mieszaniu przy 10°C masę ksantogenianu rozpuszcza się zapomocą 9,8 kg wody w temperaturze 10 do 15° w ciągu 2 godzin. Otrzymana wiskoza zawiera po przesączeniu 5,98% dającej się wytrącić celulozy i 8,04% NaOH. Po dojrzaniu do 9,2° Hottenrotha wiskoza posiada lepkość, mierzoną spadkiem kuli, równą 33.

Temperatura obróbki może być wyższa lub niższa od temperatury pokojowej. Wszystkie procesy merceryzacji siarkowania i rozpuszczania można wykonywać przy

jednej i tej samej temperaturze, można jednakże dla każdego stadjum obróbki stosować specjalną temperaturę w jednym i tym samym aparacie.

Wiskozy, otrzymane sposobem według wynalazku, dają się prąść w znany sposób w zwykłych kąpielach strącających.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania roztworów przedziałniczych wiskozy, znamienny tem, że celulozę o niskim stopniu polimeryzacji, lepkości roztworu miedziowego niższej od 5 i oczyszczoną od hemicelulozy traktuje się częścią, albo całą ilością rozpuszczonego wodorotlenku sodowego, potrzebną do wytwarzania wiskozy, o stężeniu wystarczającym do merceryzacji, poczem na mieszaninę merceryzacyjną działa się dwusiarczkiem węgla, a następnie masę ksantogenianu rozpuszcza się w wodzie, ewentualnie z dodatkiem brakującego jeszcze ługu sodowego.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że ługiem sodowym działa się na celulozę w stanie wilgotnym.

3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tem, że wilgotną celulozę miele się przed działaniem na nią ługiem.

4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tem, że celulozę używa się w postaci kłaczek.

Vereinigte
Glanzstoff-Fabriken A.-G.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

