

Warszawa, 21 kwietnia 1934 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 19701.

Kl. 29 b, 3/02.

Leon Lilienfeld
(Wiedeń, Austria).

Sposób wytwarzania sztucznych materiałów.

Zgłoszono 14 marca 1931 r.

Udzielono 15 lutego 1934 r.

Pierwszeństwo: 15 marca 1930 r. (Wielka Brytania).

Wynalazek, opisany w patencie Nr 15163, jak również wynalazki, opisane w patencie dodatkowym Nr 19616 oraz w patencie Nr 19693 mogą być stosowane we wszystkich tych sposobach, które bez użycia środków uplastyczniających, w szczególności mocnych kwasów mineralnych, prowadzą do otrzymywania sztucznych materiałów, wytrzymałych na rozrywanie, np. sztucznych nici o wytrzymałości na sucho większej niż 2 g na denier, lecz posiadających nieznaczną ciągliwość. Inne sposoby, np. przedzenie niedojrzałej wiskozy, wytworzonej z niedojrzałej alkaliceleulozy, w stanie naciągniętym w kąpielach strącających, które zawierają mniej niż 50% monohydratu kwasu siarkowego, są znane w technice wiskozowej z publikacji ostatnich

czasów i z najnowszych patentów, wobec czego wydaje się zbędne wyjaśnianie tutaj szczegółów tych sposobów.

Jednakże wytrzymałości, dające się uzyskiwać przy pomocy tych znanych sposobów, nie osiągają tych, które można uzyskać przez zastosowanie stężonego kwasu siarkowego oraz niezależnie od tego sztuczne nici, otrzymywane według tych znanych sposobów, są, przynajmniej w wielu przypadkach, bardziej sztywne i szorstkie, niż jedwabiu, otrzymanego przy użyciu stężonego kwasu siarkowego.

Pomimo to okazało się, że ciągliwość, a w wielu przypadkach również elastyczność i miękkość w dotknięciu sztucznych nici, otrzymywanych przy pomocy tych wszystkich sposobów, dających sztuczne nici o

wytrzymałości na sucho powyżej 2 g na denier bez używania mocnych kwasów mineralnych do kąpieli strącających lub uplastyczniających, poprawiają się przez zastosowanie sposobu według patentów Nr 15163, 19616 i 19693.

Niniejszy wynalazek polega na tem, że przy tych wszystkich sposobach, które bez stosowania kąpieli, zawierających nie mniej niż 35% monohydratu kwasu siarkowego, dają sztuczne nici o wytrzymałości na sucho powyżej 2 g na denier, stosuje się zamiast wiskozy produkty, które się otrzymuje, jeśli się działa na ksantogenian celulozy bądź chlorowcową pochodną albo innym estrem dwu- lub więcej wartościowego alkoholu, bądź cyklicznym eterem dwu- lub więcej wartościowego alkoholu, bądź estrem nieorganicznym jednowartościowego alkoholu, bądź chlorowcową pochodną eteru jednowartościowego alkoholu albo chlorowcową pochodną aldehydu lub ketonu, które można ujmować jako pochodne jednowartościowego alkoholu, bądź chlorowcową pochodną olefiny, bądź kwasem chlorowcotłuszczowym, względnie jego solą, bądź dwu- lub wielochlorowcopochodną parafiny, bądź chlorowcową pochodną oksyalkiloaminy albo oksyaryloalkiloaminy lub jej solą lub pochodną.

Innymi słowami, sposób według niniejszego wynalazku wykonywa się tak, iż na wiskożę, nadającą się do wytwarzania sztucznych nici o wytrzymałości na sucho powyżej 2 g na denier, działa się jednym lub kilkoma z wyżej przytoczonych odczynników, poczem przędzie się do kąpieli strącającej, zawierającej mniej niż 35% monohydratu kwasu siarkowego lub równoważną ilość innego mocnego kwasu, albo niezawierającej zupełnie kwasu mineralnego, i o której wiadomo z techniki wiskozy, że może przetworzyć wspomnianą wyżej wiskożę na sztuczne nici o wytrzymałości na sucho powyżej 2 g na denier.

Sposób niniejszy daje dobre wyniki z

takimi rodzajami wiskozy, które są wytworzone z celulozy o wysokiej lepkości albo o dużej zawartości α -celulozy albo o dużej lepkości i dużej zawartości α -celulozy.

Ponieważ działania, dotyczące reakcji wiskozy z przytoczonymi powyżej odczynnikami, są szczegółowo opisane w patentach Nr 15163, 19616 i 19693 oraz ponieważ znane jest w technice wiskozy praktyczne przeprowadzenie tych sposobów, które odnoszą się do wytwarzania sztucznych nici o wytrzymałości na sucho powyżej 2 g na denier przy użyciu kąpieli strącających, zawierających mniej niż 35% H_2SO_4 lub zupełnie tego kwasu niezawierających, następujące przykłady wydają się wystarczającymi do wyjaśnienia praktycznego przeprowadzenia sposobu według wynalazku.

Przykład I, punkty a — f.

a. Wyjściowy ksantogenian celulozy otrzymano według przepisu, podanego w przykładzie I patentu Nr 15163, a w każdym razie z błonnika drzewnego lub lintersu bawełnianego o wysokiej lepkości. Po siarczkowaniu rozpuszczono ksantogenian w takiej ilości wody z ługiem sodowym, że powstała wiskoza, zawierająca 2,5 — 3% dającej się oznaczyć analitycznie celulozy i około 5% $NaOH$. Lepkość wiskozy wynosiła około 1,3 — 2 w porównaniu z gliceryną o ciężarze właściwym 1,26. Do wiskozy dodano jeden z odczynników, zasadniczych dla patentu Nr 15163, patentu Nr 19616 albo patentu Nr 19693 w takiej ilości, jak to opisano w jednym z odpowiednich przykładów, przytoczonych patentów (np. 10 do 30 części α -dwuchlorohydryny na 100 części celulozy wyjściowej); po dokładnem przemieszaniu wyprzędzono otrzymany roztwór w świeżym stanie lub po dojrzeniu, trwającym 24 albo 48 albo 72 godziny przy $15^\circ C$, w następujący sposób: przetłaczano roztwór przędzalniczy z prędkością 14 — 15 cm^3 na minutę przez dyszę, posiadającą 100 otworów 0,08

mm, do kąpielii o temperaturze 16°C, zawierającej 10% H_2SO_4 i 25% Na_2SO_4 albo 16% H_2SO_4 i 30% Na_2SO_4 ; długość zanurzenia nici w kąpielii wynosiła 80 cm. Po przebyciu 150 cm w powietrzu nawijano nić na cewkę, obracając się tak szybko, że szybkość wyciągania wynosiła 40 m/min. W przebiegu powietrznym nici przesuwaly się przez trzy ustawione wzajemnie pod kątem pałeczki szklane, dzięki czemu uzyskiwało się dodatkowe rozciąganie. Jeśli zachodziła tego potrzeba, dolna część cewki mogła się obracać w wodzie.

Nici przemywano następnie i wykańczano w zwykły sposób. Grubość pojedynczych nici wynosiła 1 do 1,3 deniera.

b. Sposób pracy, jak w punkcie a, z tą różnicą, że temperatura kąpielii przedzalniczej wynosiła 5°C.

c. Sposób pracy, jak w punktach a lub b, z tą różnicą, że na minutę przetłaczano 6,5 do 7 cm³ roztworu przedzalniczego oraz, że szybkość wyciągania wynosiła 30 m na minutę.

Pojedyncze nici posiadały grubość 0,6—0,8 deniera.

d. Sposób pracy, jak w punktach a albo b, z tą różnicą, że na minutę przetłaczano 7,5 do 8 cm³ roztworu przedzalniczego, że dysze posiadały po 54 otwory o średnicy 0,1 mm, oraz, że szybkość wyciągania wynosiła 18 m na minutę.

e. Sposób pracy, jak w punktach a albo b, z tą różnicą, że na minutę przetłaczano 30 cm³ roztworu przedzalniczego, że szybkość wyciągania wynosiła 80 do 120 m na minutę oraz, że nić podczas przedzenia nie była poddawana dodatkowemu rozciąganiu.

f. Sposób pracy, jak w punktach a albo b, z tą różnicą, że na minutę przetłaczano 3,5 do 4 cm³ oraz, że szybkość wyciągania wynosiła 18 m na minutę.

Przykład II, punkty a do g.

a. Z niedojrzałej alkaliceleulozy, do wytworzenia której użyto lintersu baweł-

nianego o dużej lepkości, albo błonnika drzewnego o dużej lepkości, albo mieszaniny lintersu bawełnianego o dużej lepkości i błonnika drzewnego o dużej lepkości, wytworzono wiskozę, zawierającą 5 do 8% dającej się oznaczyć analitycznie celulozy i posiadającą lepkość od 18 do 22 w odniesieniu do gliceryny o ciężarze właściwym 1,26. Do świeżej wiskozy dodano 20% (w przeliczeniu na ciężar celulozy wyjściowej) α -dwuchlorohydryny i otrzymany w ten sposób roztwór przedzalniczy pozostawiono przy 15°C na 48 lub 96 godzin, przyczem w ciągu tego czasu przesączano go trzykrotnie przez bawełnę.

Roztwór przedzalniczy przetłaczano z szybkością 5 do 6 cm³ na minutę przez dyszę o stu otworach o średnicy 0,08 do kąpielii, zawierającej 10% H_2SO_4 albo 10% H_2SO_4 i 20% Na_2SO_4 albo 16% H_2SO_4 i 30% Na_2SO_4 o temperaturze 16°C; długość zanurzenia nici w kąpielii wynosiła 80 cm. Następnie nić przebywała 165 cm w powietrzu i była nawijana na szpulę, obracając się tak szybko, że prędkość wyciągania wynosiła 40 m na minutę. Między kąpielą przedzalniczą a cewką były ustawione pod kątem do siebie trzy pałeczki szklane lub walce, po których przesuwaly się nici, ulegając w ten sposób dodatkowemu rozciąganiu. Dolna część cewki mogła się obracać w wodzie.

Otrzymano nici, których pojedyncza nitka posiadała grubość 1 do 1,3 deniera.

b. Sposób pracy jak w punkcie a, z tą różnicą, że temperatura kąpielii przedzalniczej wynosiła 5°C.

c. Sposób pracy, jak w punktach a albo b, z tą różnicą, że na minutę przetłaczano 2,5 do 3 cm³ roztworu przedzalniczego oraz, że szybkość wyciągania wynosiła 30 m na minutę.

Pojedyncze nitki posiadały grubość 0,6 do 0,8 deniera.

d. Sposób pracy, jak w punktach a albo b, z tą różnicą, że na minutę przetłacza-

no 1,6 do 2 cm³ roztworu przedzalniczego oraz, że szybkość wyciągania wynosiła 18—20 m na minutę.

e. Sposób pracy, jak w punktach *a* albo *b*, z tą różnicą, że na minutę przetłaczano 3 — 3,5 cm³ roztworu przedzalniczego, że dysze posiadały po 54 otwory o średnicy 0,1 mm oraz, że szybkość wyciągania wynosiła 18 m na minutę.

f. Sposób pracy, jak w punktach *a*, *c* albo *d*, z tą różnicą, że temperatura kąpieli przedzalniczej wynosiła 45°C.

g. Sposób pracy, jak w punktach *a* albo *b*, z tą różnicą, że roztwór przedzalniczy przetłaczano z szybkością 12 do 14 cm³ na minutę, że prędkość wyciągania wynosiła 100 do 120 m na minutę oraz, że nie stosowano dodatkowego rozciągania nici.

Przykład III, punkty *a* — *g*.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów II, punkty *a* — *g*, z tą różnicą, że używana do wytwarzania wiskozy celuloza (linters bawełniany albo błonnik drzewny) posiadała takie własności, że w tych samych warunkach pracy dawała ona wiskożę, zawierającą 5% do 6% dającej się oznaczyć analitycznie celulozy, oraz posiadającą lepkość 4 — 15 w odniesieniu do gliceryny o ciężarze właściwym 1,26.

Przykład IV, punkty *a* — *g*.

a. Do wiskozy, sporządzonej według przykładu I patentu Nr 15163 i zawierającej około 6,5% dającej się oznaczyć analitycznie celulozy i 5% NaOH dodano jeden z odczynników, przytoczonych w patencie Nr 15163 lub w patencie Nr 19616 i patencie Nr 19693 w ilości, odpowiadającej przykładom przytoczonych patentów (np. 10 do 30 części α -dwuchlorohydryny na 100 części celulozy wyjściowej); po dokładnem przemieszaniu przedzono otrzymany roztwór na świeżo, lub też po dojrzewaniu, trwającym 24 albo 48 albo 72 godziny, przy czym przedzienie odbywało się, jak następuje: roztwór przedzalniczy przetłaczano z prędkością 6 do 6,5 cm³ na minutę przez

dyszę, posiadającą 100 otworów o średnicy 0,08 mm, do kąpieli o temperaturze 16°C, zawierającej 10% kwasu siarkowego, albo 10% kwasu siarkowego i 20% siarczanu sodowego; długość zanurzenia nici w kąpieli wynosiła 80 cm. Po przebyciu przez nią 165 cm w powietrzu nawijano ją na cewkę, obracającą się tak prędko, że szybkość wyciągu wynosiła około 40 m na minutę. Między kąpielą przedzalniczą a cewką ustawione były pod kątem do siebie trzy pałeczki szklane, po których przesuwaly się nici, ulegając w ten sposób dodatkowemu rozciąganiu. Dolna część cewki może się obracać w wodzie.

b. Sposób pracy, jak w punkcie *a*, z tą różnicą, że temperatura kąpieli przedzalniczej wynosiła 5°C.

c. Sposób pracy, jak w punktach *a* albo *b*, z tą różnicą, że na minutę przetłaczano 3 cm³ roztworu przedzalniczego oraz, że szybkość wyciągania wynosiła 30 m na minutę.

d. Sposób pracy, jak w punktach *a* albo *b*, z tą różnicą, że na minutę przetłaczano 1,6 cm³ roztworu przedzalniczego oraz, że szybkość wyciągania wynosiła 18 m na minutę.

e. Sposób pracy, jak w punktach *a* albo *b*, z tą różnicą, że dysza posiadała 54 otwory o średnicy 0,1 mm, że na minutę przetłaczano 3,3 cm³ roztworu przedzalniczego oraz, że szybkość wyciągania wynosiła 18 m na minutę.

f. Sposób pracy, jak w punktach *a* albo *b*, z tą różnicą, że dysza posiadała 24 otwory o średnicy 0,1 mm, że na minutę przetłaczano 3 cm³ roztworu przedzalniczego oraz, że szybkość wyciągania wynosiła 18 m na minutę.

g. Sposób pracy, jak w punktach *a* albo *b*, z tą różnicą, że na minutę przetłaczano 14 cm³ roztworu przedzalniczego, że szybkość wyciągania wynosiła 100 do 120 m na minutę oraz, że nici nie poddawano dodatkowemu rozciąganiu.

W powyższych przykładach można celem dodatkowego rozciągania stosować różnicowe wałki o różnych szybkościach obrotowych.

Przykłady na wytwarzanie nici pęczkowych wynikają same przez się z powyższych przykładów, zaś przykłady na wytwarzanie sztucznych materiałów, innych niż nici, wynikają same przez się z patentu Nr 15163 w związku z niniejszym sposobem.

Jeśli się myje nici lub inne produkty, można je ogrzewać albo (np. w 100 do 110°C) naparowywać przed suszeniem lub po suszeniu.

Odsiarkowywać i bielić nici można znany sposóbem, jak również można nici czyścić według sposobu, opisanego w patencie Nr 15421.

W razie potrzeby, można powiększyć ciągliwość materiałów sztucznych, wytworzonych zgodnie z wynalazkiem, zwłaszcza nici, przez to, że działa się na nie środkami, działającymi kurcząco, według jednego ze sposobów, opisanych w patentach Nr 17425, 19700, 13227 i w angielskim patencie Nr 323732.

Według wyżej przytoczonych przykładów można uzyskać błyszczący jedwab sztuczny, posiadający wytrzymałość na sucho powyżej 2 g na denier i pomimo tego ciągliwość przynajmniej o 7%, a w wielu przypadkach o 15% wyższą.

W przytoczonych powyżej przykładach można przy wytwarzaniu wiskozy zamiast celulozy siarczynowej lub lintersu używać bawełny lub błonnika drzewnego, potraktowanych uprzednio zimnym lub gorącym rozcienionym kwasem, np. kwasem solnym lub siarkowym, krótko mówiąc, można używać wszelkich rodzajów celulozy, używanych dotychczas w technice wiskozowej.

Przytoczone powyżej przykłady mogą ulec zmianom, np. przed potraktowaniem alkalicelulozy siarczkiem węgla, pozwala jej się dojrzewać przez krótszy przeciąg czasu, np. 24 lub 36 lub 48 godzin, albo

przez dłuższy przeciąg czasu, np. 60 albo 72 godziny w temperaturze 15 do 20°C.

W kwestji, czy alkaliceluloza winna dojrzewać, czy też nie, przed potraktowaniem siarczkiem węgla, może służyć między innymi za wskazówkę pożądana lepkość roztworu, który ma być przerobiony na sztuczne materiały, zwłaszcza na nici, a w związku z tem lepkość przeznaczonego do fabrykacji gatunku celulozy. Jeśli roztwór ma osiągnąć pewną określoną lepkość, wtedy trzeba poddać alkalicelulozę, otrzymaną z przeznaczonego do fabrykacji gatunku celulozy, procesowi dojrzewania, o ile bez tego dojrzewania dany gatunek celulozy daje roztwory o większej lepkości. Dojrzewanie jest jednak zbędne, jeśli zgóry, a więc bez dojrzewania, osiąga się pożądaną stopień lepkości. Ponieważ różne handlowe gatunki celulozy (linters albo błonnik drzewny) wykazują znacznie różniące się stopnie lepkości, kwestja dojrzewania zależy w większości przypadków z jednej strony od pożądaney lepkości roztworu wyjściowego, z którego ma być wytwarzany sztuczny materiał, a z drugiej strony — od lepkości użytego gatunku celulozy.

Termin „wiskoza” lub „ksantogenian celulozy” obejmuje, gdzie na to pozwala sens, ksantogeniany celulozy albo ich roztwory albo ich pochodne albo roztwory pochodnych ksantogenianów celulozy.

Termin „sztuczne nici” oznacza sztuczne nici i przędzy wszelkiego rodzaju, np. sztuczny jedwab, nici pęczkowe, sztuczną bawełnę, sztuczną wełnę, sztuczny włos i sztuczną słomę wszelkiego rodzaju.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania materiałów sztucznych, zwłaszcza sztucznych nici, posiadających wytrzymałość na sucho powyżej 2 g na denier, bez zastosowania kąpieli strącających, działających uplastyczniająco na świeżo skoagulowany materiał sztuczny, np. bez stosowania kąpieli, zawierają-

cych nie mniej niż 35% monohydratu kwasu siarkowego, albo nie mniej niż 38% kwasu solnego, albo nie mniej niż 66% kwasu azotowego, albo nie mniej niż 45% kwasu fosforowego (H_3PO_4), albo nie mniej niż 60% kwasu arsenowego, znamienny tem, że jako produkt wyjściowy do wytwarzania materiałów sztucznych, zwłaszcza nici, stosuje się produkty, które się otrzymuje, działając na ksantogenian celulozy chlorowcą pochodną albo innym estrem dwu lub więcej wartościowego alkoholu, albo eterem cyklicznym dwu- lub więcej wartościowego alkoholu, albo estrem nieorganicznym jednowartościowego alkoholu, albo chlorowcą pochodną eteru jednowartościowego alkoholu, albo chlorowcą pochodną aldehydu lub ketonu, wyprowadzającego się z jednowartościowego alkoholu, albo chlorowcoolefiną albo kwasem chlorowcotłuszczowym, względnie jego solą, albo dwu- lub wielochlorowcoparafina albo chlorowcoalkilaminą albo chlorowcoaryloalkilaminą lub jej solą lub pochodną.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że do wytwarzania produktu wyjściowego używa się celulozy o dużej płynności.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że do wytwarzania produktu wyjściowego używa się celulozy o wysokiej zawartości α -celulozy.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tem, że stosuje się kąpiel strącającą, zawierającą mniej niż 35% kwasu siarkowego.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tem, że stosuje się dużą szybkość przędzenia, np. przynajmniej 80 m na minutę.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tem, że materiały sztuczne, w szczególności sztuczne nici, traktuje się środkami, powodującymi kurczenie się.

Leon Lilienfeld.
Zastępca: Inż. M. Brokman,
rzecznik patentowy.