

Warszawa, dnia 8 kwietnia 1953 r.



2014.5/08

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 32731

Kl. 29 b, 3/05

Antonio Ferretti

(Mediolan, Włochy)

Sposób nadawania nierozpuszczalności włóknom sztucznym z proteiny za pomocą soli chromowych

Zgłoszono 29 lutego 1940 r.

Udzielono patentu 30 marca 1944 r.

Pierwszeństwo: 30 marca 1939 r. (Włochy)

Przedmiotem wynalazku jest sposób nadawania nierozpuszczalności włóknom sztucznym z proteiny podczas ich wytwarzania.

Znane są sposoby nadawania nierozpuszczalności w wodzie włóknom sztucznym z proteiny przez poddawanie ich działaniu wodnych roztworów soli chromowych. A. Millar w swym patencie brytyjskim nr 6700 z roku 1898 proponował nadawanie włóknom proteinowym nierozpuszczalności w wodzie przez traktowanie ich 5%-owym wodnym roztworem alunu chromowego lub dwuchromianu potasu, lecz propozycje te nie znalazły praktycznego zastosowania, ponieważ przed datą zgłoszenia patentu nikomu nie udało się jeszcze wytworzyć włókien sztucznych z samej tylko proteiny, wobec czego produkt, który należy poddać w rzeczywistości działaniu wodnego roztworu soli chromowych, powinien był być dopiero otrzymany w celu stwierdzenia w rzeczywistości wyników działania soli chromowych.

Wskutek tego Millar i inni badacze nie byli

nawet w stanie zauważyć, że włókna proteinowe nie mogą być traktowane wodnymi roztworami, zawierającymi tylko sole chromu — z tego powodu, że świeżo skoagulowane włókna nadzwyczaj silnie pęcznieją w wymienionych roztworach wodnych i psują się w sposób nie do naprawienia, zanim sole chromowe mogą wywrzeć na nie swe działanie, nadając im nierozpuszczalność. Włókna z proteiny, potraktowane w taki sposób, tracą całkowicie swą wytrzymałość na rozciąganie, są łamliwe i wskutek tego nie nadają się do użytku w przemyśle włókienniczym.

W patencie nr 31241 podano, że również i traktowanie włókien z proteiny formaldehydem nie może być dokonywane przy użyciu roztworów wodnych, zawierających sam tylko formaldehyd, ponieważ również i w tym przypadku włókna psują się i niszczą całkowicie przed nadaniem im nierozpuszczalności.

W rzeczywistości nieliczni badacze, którzy przed zgłoszeniem powyższych patentów pró-

bowali bezskutecznie wytwarzać włókna z proteiny, nie osiągnęli celu, nie tylko z powodu wielu pomyłek, dokonanych w rozmaitych poszczególnych zabiegach sposobu, lecz również i z tego powodu, że wszyscy oni błędnie myśleli, iż w głównym zabiegu w celu czynienia włókien nierozpuszczalnymi wystarczy po prostu zanurzyć świeżo skoagulowane włókna w wodnym roztworze formaldehydu; próbowali oni po prostu zastosować do włókien z proteiny znany już sposób czynienia nierozpuszczalnym tak zwanego „galalitu“ przez traktowanie go wodnym roztworem formaldehydu.

W samej rzeczy „galalit“ staje się nierozpuszczalny przez zanurzenie go w wodnych kąpielach formaldehydu, lecz jest on wytwarzany z para-kazeiny, która jest nierozpuszczalna w zasadach i jest materiałem plastycznym, który podczas stłaczania go w rozmaitych formach jest obojętny i zawiera tylko niewielki odsetek wilgoci (20%); wskutek tego jest on wystarczająco twardy i stały po wyjściu z prasy, aby mógł pozostać bez zmiany w kąpeli z wodnego roztworu formaldehydu.

W przeciwieństwie do powyższego kazeina jest materiałem nieplastycznym; dopływa ona do dysz przędzalniczych w postaci wodnego roztworu zasadowego, w którym na każde 100 części kazeiny przypada około 500 części wody, włókna zaś kazeinowe świeżo skoagulowane zawierają jeszcze 300 części wody, kwasów i soli na każde 100 części kazeiny; włókna, te w powyższym stanie są tak delikatne, iż najmniejsze działanie zewnętrzne powoduje całkowite ich zniszczenie.

Włókna takie przy zanurzeniu ich w wodnym roztworze formaldehydu silnie pęcznią, a nawet całkowicie rozpuszczają się, zanim formaldehyd zdąży uczynić je nierozpuszczalnymi. Zjawisko powyższe zachodzi w podany sposób niezależnie od niszczącego działania znacznej ilości kwasu obecnego we włóknach podczas zabiegu nadawania im nierozpuszczalności. Ilość kwasu powinna być zmniejszona lub nawet kwas winien być usunięty całkowicie przez płukanie, czego nie można zastosować, ponieważ włókna niezwłocznie rozpuszczają się w wodzie.

We wzmiankowanych patentach wcześniejszych główny ten zabieg procesu został rozwiązany w sposób następujący: skoro tylko włókna zostaną skoagulowane, przeprowadza się je, zanim obecny w nich kwas wyrzuci swe niszczące działanie, przez kąpiel z chlorku sodu, w której pozbywają się one nadmiaru kwasu bez dalszego pęcznienia, to jest włókna zachowują ten

stopień spęcznienia, jaki osiągnęły w chwili swej koagulacji. Niezwłocznie potem włókna przepuszcza się przez kąpiel z soli glinowych i chlorku sodu, ewentualnie z dodatkiem formaldehydu. W kąpeli tej włókna zostają naprężone i poddane wstępnemu utwardzeniu przez działanie soli glinowych. Działanie to zostaje wzmożone i przyspieszone przez obecność chlorku sodu, który reguluje również działanie soli glinowych. Działa on mianowicie jako czynnik regulujący stopień pęcznienia włókien i umożliwia przenikanie soli glinowych aż do najgłębszych wewnętrznych części włókien. Bez takiego działania osiągnięto by jedynie powierzchniowe utwardzanie, które spowodowałoby kruchość włókien po ich wysuszeniu.

Następnie włókna traktuje się trzecią kąpielą, utworzoną z formaldehydu, soli glinowych i chlorku sodu. Składniki te utrzymują włókna w stanie pewnego spęcznienia, potrzebnego do szybkiego i doskonałego uczynienia ich nierozpuszczalnymi.

Oczywiście świeżo skoagulowane włókna mogą być uczynione nierozpuszczalnymi już w trzeciej ze wzmiankowanych powyżej kąpeli, ponieważ wiążące działanie soli glinowych i regulujące działanie chlorku sodu są natychmiastowe. Zabieg nadawania włóknom nierozpuszczalności może rozpocząć się niezwłocznie, lecz zabieg taki szybko zanieczyściłby kąpiel kwasem, co wymagałoby częstego zubożniania dość kosztownej kąpeli, usuwanie zaś nadmiaru kwasu za pomocą chlorku sodu jest zabiegiem tanim ze względu na taniość soli kuchennej, której obecność jest zresztą również ważna w następnym zabiegu nadawania nierozpuszczalności. Wobec tego jest rzeczą korzystną wprowadzanie soli kuchennej już przedtem do włókien, wyzyskując do tego celu pierwszy zabieg, mianowicie wypłukiwanie kwasu za pomocą roztworu chlorku sodu.

Z powyższego wynika jasno, że nadawanie nierozpuszczalności włóknom kazeinowym nie jest zabiegiem tak prostym, jak to myśleli badacze, którzy próbowali bezskutecznie wytwarzać włókna proteinowe.

Obecnie stwierdzono, że te same zasady podstawowe, wymienione powyżej, powinny być stosowane przy wyrobie włókien proteinowych, również w razie czynienia ich nierozpuszczalnymi za pomocą soli chromowych, zarówno w celu uniknięcia zniszczenia włókien, jak i w celu osiągnięcia produktu ostatecznego, nadającego się do użytku w przemyśle włókienniczym.

Inni badacze wykryli ostatnio, że włókna kazeinowe, wytworzone według podanych wyżej patentów i uczynione już nierozpuszczalnymi za pomocą formaldehydu, mogą być następnie traktowane wodnymi roztworami soli chromowych, przez co unika się zniszczenia włókien. Wzmiankowane traktowanie solami chromu, zastosowane do włókien uczynionych poprzednio nierozpuszczalnymi za pomocą formaldehydu, znacznie polepsza odporność tychże włókien na działanie barwników we wrzącej kąpieli kwaśnej; umożliwia to również osiąganie bardziej głębokich odcieni zarówno przy użyciu barwników kwaśnych, jak i barwników chromowych, a w ogólności zwiększenie odporności włókien na działanie zasad oraz innych odczynników chemicznych lub czynników fizycznych.

Włókna kazeinowe traktowane solami chromu tracą przy tym swą białość i przybierają odcień zielonkawo-niebieski, tak iż nie nadają się do barwienia na odcienie jasne.

Osiągnięcie dobrych wyników jest powodowane tym, że włókna kazeinowe, już uczynione nierozpuszczalnymi za pomocą formaldehydu i najlepiej już wysuszone, pęcznieją w razie następnego zanurzenia ich w wodnym roztworze soli chromowych zaledwie nieznacznie, i to w stopniu, niezbędnym do umożliwienia przenikania soli chromowych w głąb włókien, po czym tlenek chromu wiąże się nie uszkadzając włókien.

Wynalazek dotyczy nie tylko traktowania solami chromu włókien proteinowych, które uczyniono uprzednio nierozpuszczalnymi za pomocą formaldehydu i innych chemikaliów, lecz dotyczy również rozwiązywania zagadnienia traktowania solami chromu włókien proteinowych podczas ich wytwarzania.

Należy zaznaczyć, że traktowanie solami chromu świeżo skoagulowanych włókien proteinowych powinno być dokonywane za pomocą wodnych roztworów, zawierających nie tylko sole chromu, lecz również jedną lub kilka innych soli rozpuszczalnych, najlepiej obojętnych lub kwaśnych, np. chlorki, siarczany, octany lub mrówczany, z pomiędzy zaś tych wszystkich soli najlepiej nadają się chlorek sodu i siarczan glinu.

Według wynalazku niepożądaną rzeczą jest dodawanie soli chromu do kąpeli koagulacyjnej zawierającej kwas siarkowy, siarczan sodu lub inne sole, ponieważ podczas płukania włókien uskutecznianego niezwłocznie po zakwaszeniu zaszyby duże straty w nie związanych solach chromowych; ponadto najlepiej jest unikać ob-

róbki solami chromu w obecności dużej ilości kwasu zawartego we włóknie, nawet w tym przypadku, gdy kwas ten nie zdąży uszkodzić włókna w ciągu krótkiego czasu pomiędzy koagulacją a następującym po niej płukaniem.

Z tych samych powodów najlepiej jest unikać traktowania włókien solami chromu w kąpeli płuczącej zawierającej chlorek sodu lub inne sole.

Pasma włókien skoagulowanych w kąpeli i uwolnione od kwasu przez przeprowadzanie go przez kąpiel płuczącą prowadzi się stosując dostateczne wyciąganie przez wodny roztwór siarczanu glinu, chlorku sodu lub innych soli, np. przez kąpiel zawierającą w litrze:

180 — 200 g siarczanu glinu i

150 — 160 g chlorku sodu.

Do takiej kąpeli ewentualnie dodaje się rozpuszczalnych zasadowych soli chromu, najlepiej siarczanu chromu, w ilości 50 g na litr kąpeli zamiast 50 g siarczanu glinu.

W razie obecności w kąpeli soli chromowych zawartość w niej siarczanu glinu może być jeszcze bardziej zmniejszona przez zastąpienie jej dalszą ilością siarczanu chromu, lecz podraża to tylko koszty produkcji.

Można również całkowicie zastąpić w kąpeli chromującej siarczan glinu siarczanem chromu wziętym w ilości 100 — 150 g na litr przy równoczesnym zwiększeniu zawartości chlorku sodu, który powinien być obecny (najlepiej) w kąpeli w ilości większej od ilości siarczanu chromu; w tym przypadku jednak kąpiel wywiera słabsze działanie wiążące na włókna dzięki nieobecności siarczanu glinu, wobec czego tej odmiany postępowania nie zaleca się również i z tego powodu, że powiększa ona koszty produkcji.

Temperatura kąpeli powinna być wyższa od 25°C, najlepiej powinna wynosić 55—65°C.

Soli chromu można dodawać do kąpeli, w której gromadzone są świeżo pocięte włókna i która może posiadać skład następujący (w litrze kąpeli):

130 — 140 g siarczanu glinu,

140 — 150 g chlorku sodu i

50 — 60 g siarczanu chromu.

Kąpiel powinna posiadać temperaturę utrzymywaną powyżej 25°C, najlepiej 35—40°C, w ciągu jednej godziny, po czym podnosi się ją do 60—70° i utrzymuje na tym poziomie przez 6 — 9 godzin.

W razie potrzeby do którejkolwiek z kąpeli podanych powyżej można dodawać formaldehy-

du, najlepiej w ilości 40-g 100%-owego formaldehydu na litr kąpeli.

Należy zauważyć, że najlepsze wyniki pod względem jakości włókien proteinowych osiąga się w razie dokonywania zabiegu nadawania im nierozpuszczalności jednocześnie z traktowaniem ich solami chromu i formaldehydem. Najprostszym i najtańszym sposobem osiąga się pożądane wyniki przez traktowanie włókien w wanniku próżniowym kąpielą zawierającą w 1 litrze:

- 40 — 50 g siarczanu glinu,
- 50 — 60 g siarczanu chromu,
- 180 — 200 g chlorku sodu i
- 30 — 40 g formaldehydu 100%-owego.

Temperatura kąpeli powinna być wyższa od 25°C, najlepiej powinna wynosić 70°C i musi być utrzymywana na tym poziomie przez 6 — 9 godzin.

W tym przypadku sposób postępowania przy wytwarzaniu włókien proteinowych nie różni się od opisanego we wzmiankowanych wyżej patentach aż do przedostatniego zabiegu procesu; w ostatnim zabiegu do kąpeli nadającej nierozpuszczalność dodaje się soli chromowych w celu osiągnięcia składu kąpeli, podanego wyżej tytułem przykładu.

Włókna poddane obróbce solami chromu, oprócz tego, że wymagają płukania, powinny być zubożniane, w celu uwolnienia ich kwasów od śladów kwasu, które mogły zatrzymać się we włóknach; do tego celu można użyć boranu sodu, dwuwęglanu sodu, wodorotlenku amonowego lub innej odpowiedniej zasady.

Sposób według wynalazku ma zastosowanie przy wyrobie włókien proteinowych pochodzenia zwierzęcego lub roślinnego, a zwłaszcza z kazeiny otrzymywanej z mleka, z ziarn soi lub też z mieszaniny tych dwóch rodzajów kazeiny w dowolnym stosunku wzajemnym.

Siarczan chromu dodawany do kąpeli chromującej został wymieniony jedynie tytułem przykładu, albowiem można używać również alunu chromowego, chlorku chromu i innych soli odszczepiających tlenek chromu, względnie garbników, zawierających sole chromowe. Odczyn zasadowy roztworów soli chromowych może być uczyniony bardziej zasadowym za pomocą dowolnych znanych środków.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób nadawania nierozpuszczalności włóknom sztucznym z proteiny za pomocą soli chromowych, znamieny tym, że włókna sztuczne po kwaśnej kąpeli koagulacyjnej przepuszcza się przez roztwór zawierający oprócz soli chromowej co najmniej jedną inną sól.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że włókna z proteiny przepuszcza się przez kąpiel zawierającą roztwór soli chromu i formaldehydu.
3. Sposób według zastrz. 2, znamieny tym, że włókna proteinowe przepuszcza się przez roztwór zawierający oprócz soli chromowych i formaldehydu co najmniej jedną inną sól.
4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tym, że jako sól dodawaną do kąpeli soli chromowej stosuje się najlepiej chlorek sodu ewentualnie z dodatkiem siarczanu glinu.
5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamieny tym, że obróbkę przeprowadza się w temperaturze powyżej 25°C.
6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamieny tym, że włókna proteinowe po traktowaniu ich solami chromowymi i ewentualnie formaldehydem zubożnia się, najlepiej przed ich suszeniem.

Antonio Ferretti
Zastępca: mgr J. Schoeppingk
rzecznik patentowy