

Warszawa, 14 kwietnia 1934 r.

DOLF 3/12

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 19693.

Kl. 29 b, 3/02.

Leon Lilienfeld
(Wiedeń, Austria).

Sposób otrzymywania sztucznych materiałów.

Patent dodatkowy do patentu Nr 15163.

Zgłoszono 14 marca 1931 r.

Udzielono 1 lutego 1934 r.

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

Najdłuższy czas trwania patentu do 2 grudnia 1946 r.

Sposób niniejszy jest odmianą sposobu, opisanego w patencie Nr 15163.

Sposób według patentu Nr 15163 otrzymywania sztucznych materiałów, np. sztucznych nici, polega na tem, że produktowi działania chlorowcowej pochodnej dwu- lub więcej wartościowego alkoholu na wiskozę nadaje się postać sztucznego materiału, poczem działa się środkiem koagulującym, który na świeżo skoagulowany sztuczny materiał działa uplastyczniająco. Zamiast chlorowcowej pochodnej dwu- lub więcej wartościowego alkoholu można stosować, jak podano w patencie Nr 19616, kwas chlorowcotłuszczowy, albo, jak opi-

sano w patencie Nr 14073, ester kwasu trójtiosiokarbonowego.

Według odmiany sposobu można działać na uformowany surowiec najprzód środkiem koagulującym, a następnie środkiem uplastyczniającym.

Dalsze próby wykazały, że zamiast odczynników, podanych w przytoczonych patentach, można stosować w sposobie, opisanym w patencie Nr 15163 i inne odczynniki, które przez reakcję z celulozą względnie alkaliceleulozą mogą dawać związki celulozy (np. etery lub związki z wiązaniem eterowym), w których jeden lub więcej atomów wodorowych grupy wodoro-

tlenowej cząsteczki celulozy jest podstawiony przez grupy lub rodniki. Działanie to występuje przy tak wielkiej ilości związków o tak różnym składzie chemicznym, zwłaszcza ze środkami eteryfikującymi lub estryfikującymi, że wynalazek niniejszy daje się scharakteryzować w następujący sposób.

Otrzymywanie sztucznych materiałów, np. sztucznych nici, polegające na tym, że produktowi działania jednego lub kilku odczynników (z wyjątkiem chlorowcowych pochodnych dwu- lub więcej wartościowych alkoholi, kwasu chlorowcotłuszczowego i estrów kwasu trójtłowego), które przez reakcję z celulozą albo alkalicelulozą mogą dawać związki celulozy (np. etery albo związki z wiązaniem eterowym), w których jeden albo kilka atomów wodorowych cząsteczki celulozy zostały podstawione przez grupy lub rodniki, na ksantogenian celulozy nadaje się odpowiednią postać, poczem działa się na ten produkt jednym lub kilkoma środkami, działającymi na uformowany produkt koagulujący, zaś na świeżo skoagulowany produkt uplastyczniająco albo też najprzód działa się jednym lub kilkoma środkami, działającymi na uformowany materiał koagulujący, a potem środkiem, działającym na świeżo skoagulowany materiał uplastyczniająco.

Poniżej podane są odczynniki, które mogą oddziaływać na celulozę w sposób według niniejszego sposobu.

Chlorowcoolefiny (chlorowcowe pochodne węglowodorów nienasyconych), dwu- lub wielochlorowcoparafiny, estry nieorganiczne alkoholów jednowartościowych albo pochodne chlorowcowe eterów jednowartościowych alkoholi albo pochodne chlorowcowe aldehydów albo ketonów, które można ująć jako pochodne jednowartościowych alkoholi, nieorganiczne estry albo organiczne estry dwu- lub więcej wartościowych alkoholi (poza estrami kwasów chlorowcowodorowych), etery cykliczne

dwu- lub więcej wartościowych alkoholi, chlorowcoalkiloaminy albo chlorowcoaryloalkiloaminy, chlorowcowe związki kwasów, np. haloidki benzoilu, sulfochlorki węglowodorów, jak orto- lub paratoluenosulfochlorek naftalenu i tym podobne, sulfochlorek chinoliny, pochodne chlorowcowe podstawionego benzoilochloroanizolu, pochodne chlorowcowe eterów aminofenoli, jak chloroanizydyna albo produkty podstawienia tejsze z grupami podstawnemi przy atomie tlenu lub azotu, pochodne chlorowcowe pseudofenoli, metylenochinonów i chinoli, np. chlorek orto-oksymetyzylu albo chlorek piperonylu, sulfochlorki amin trzeciorzędowych, sulfochlorki kwasu salicylowego i produktów chloro- lub nitro-podstawienia jej i sulfonamid, wszelkiego rodzaju estry kwasu ksantogenowego, np. estry alkilowe kwasu ksantogenowego, oksyalkilopseudotiomoczniki, chlorowcowe pochodne kwasów aromatycznych jednokarbonowych, chlorowcowe pochodne cyjanu, jak haloidki cyjanowe lub haloidki cyjanurowe (haloidki trójcyjanowe), chlorowcowe pochodne nitrobenzenu, sole dwuazonowe, haloidki fenyloamocznika i haloidki fenyloalkilomocznika, kwasy fenylochlorowcotłuszczowe, np. kwas fenylochlorooctowy albo fenylochloropropionowy albo fenylochloromlekowy albo fenylochlorooksypionowy i ich homologi, chlorowcowe pochodne jednoheteroatomowych sześcioczłonowych pierścieni z jednym członem azotowym, np. chlorowcowe pochodne pirydyny lub jej homologów albo chlorowcowe pochodne chinoliny lub jej homologów albo chlorowcowe pochodne izochinoliny lub jej homologów, chlorowcowe pochodne alkoholi fenyloolefinowych lub oksyfenyloolefinowych, np. dwubromek alkoholu cynamonowego, chlorowcowe pochodne benzolów olefinowych, np. ω -chlorostyrol albo dwuchlorostyrol, estry kwasów chlorowcowodorowych i fenyloglikoli albo fenylogliceryny, np. β -fenylopropylenoglikolo- α -chlorohydryna albo benzylo-

glikolochlorohydryna albo dwuchlorek styrolu, tlenki fenyloalkilenów, np. tlenek fenyloetylenu (tlenek styrolu) albo tlenek fenylopropyleny, fenyloacetylen.

Sposób wykonywa się jak w patencie Nr 15163, z tą różnicą, że zamiast pochodnych chlorowcowych dwu- lub więcej wartościowych alkoholi występuje tu jeden lub kilka wymienionych wyżej związków.

Ponieważ przeprowadzenie sposobu w praktyce odbywa się w podobny sposób, jak we wspomnianym patencie głównym, w którym jest on wyjaśniony licznymi przykładami, wydaje się zbędnym powtarzanie tutaj wszystkich szczegółów, dotyczących przeprowadzenia sposobu, jak również opisywanie modyfikowania sposobu zależnie od różnych warunków pracy i podawanie przykładów dla wszystkich możliwych postaci wykonania niniejszego wynalazku. W związku ze szczegółowym opisem i przykładami patentu Nr 15163 przytoczenie poniższych przykładów wydaje się wystarczające, aby jasno przedstawić przeprowadzenie wynalazku w praktyce, przyczem jednak wynalazek nie ogranicza się do tych przykładów.

Przykład I. a do h.

a. 100 części błonnika drzewnego (zawartość wody 8%) albo lintersu bawełnianego (zawartość wody 6 do 7%) wprowadzono do 2000 części 18%-owego ługu sodowego przy 15°C i pozostawiono w nim na przeciąg 3 godzin; alkalicelulozę odtłoczono następnie w przypadku błonnika drzewnego do 300 części, zaś w przypadku lintersu do 340 części, a potem rozwłókniano przez 2½ do 3 godzin przy 11 do 15°C. Następnie dodano w przypadku błonnika drzewnego 40 części, a w przypadku lintersu — 60 części siarczku węgla, który reagował przez 8 godzin przy 18 do 20°C, poczem oddmuchano nadmiar siarczku węgla w ciągu 10 do 15 minut i rozpuszczono ksantogenian w takiej ilości wody z ługiem sodowym, aby otrzymany roztwór zawierał około 6,5% dające

się oznaczyć analitycznie celulozy i 5% NaOH.

Po dokonaniem rozpuszczeniu dodano do wiskozy 100 części dwuchloru acetyleny (symetryczny dwuchloroetylen), przemieszano dokładnie i przesączono roztwór trzykrotnie przez bawełnę. Dwa pierwsze sączenia uskutecznilo wkrótce po otrzymaniu roztworu, trzecie bezpośrednio przed wyprzędem. Roztwór przedziałniczy poddano przed wyprzędem dojrzewaniu, trwającemu 96 do 100 godzin (licząc od procesu rozpuszczania się) przy 15°C, przyczem w ciągu tego czasu mieszano go energicznie (np. po 4 godziny dziennie). Następnie roztwór przedzono w następujący sposób.

Roztwór przedziałniczy przetłaczano z prędkością 3,3 cm³ na minutę przez dyszę platynową, zawierającą 54 otwory o średnicy 0,1 mm do kąpieli, zawierającej 65 do 70% H₂SO₄ i posiadającej temperaturę 16°C, przyczem długość zanurzenia nici w kwasie siarkowym wynosiła 20 cm; nie przebywała następnie drogę 120 cm w powietrzu i nawijała się na szpulę, obracając się z taką szybkością, że szybkość wyciągu wynosiła 18 m na minutę. Trzy pałeczki szklane, przez które przesuwaly się nici, były ustawione pod kątem w stosunku do siebie pomiędzy kąpielą a cewką, w wyniku czego nici podlegały dodatkowemu rozciąganiu, względnie napinaniu. Dolna część cewki obracała się w wodzie, przez co usuwano, względnie znacznie rozcieńczano kwas siarkowy, skoro tylko nie dochodziła do cewki. Nici następnie przemylano, oczyszczano, skręcano i wykańczano w zwykły sposób.

Otrzymane w ten sposób nici składały się z poszczególnych włókien o grubości około 2 do 2,5 deniera.

b. Sposób pracy, jak w punkcie a, z tą jednak różnicą, że temperatura kąpieli, w której się otrzymuje nici, wynosiła 5°C.

c. Sposób pracy, jak w punkcie a, z tą jednak różnicą, że na minutę przetłaczano

3 cm³ roztworu, przetwarzanego na nici, dalej, że dysze posiadały po 24 otwory o średnicy 0,1 mm, że kąpiel strącająca zawierała 60 do 66% H₂SO₄ i posiadała temperaturę 0°C oraz, że długość zanurzenia nici w kąpeli strącającej wynosiła 80 cm.

Grubość pojedynczych włókien wynosiła mniej więcej 4 do 5,5 deniera.

d. Sposób pracy, jak w punktach a lub b, z tą jednak różnicą, że na minutę przetłaczano 6,2 cm³ roztworu przędzalniczego, że dysze posiadały po 100 otworów o średnicy 0,08 mm, że szybkość wyciągu wynosiła 40 m na minutę oraz, że moc kwasu w kąpeli wynosiła 65 do 70% H₂SO₄.

Grubość pojedynczych włókien wynosiła mniej więcej 1 do 1,4 deniera.

e. Sposób pracy, jak w punktach a lub b, z tą jednak różnicą, że na minutę przetłaczano 3 cm³ roztworu przędzalniczego, że dysze posiadały po 100 otworów o średnicy 0,08 mm, że prędkość wyciągu wynosiła 30 m na minutę oraz, że moc kwasu siarkowego wynosiła 62 do 66% H₂SO₄.

f. Sposób pracy, jak w punktach a lub b, z tą jednak różnicą, że na minutę przetłaczano tylko 1,6 cm³ roztworu przędzalniczego, że dysze posiadały po 100 otworów o średnicy 0,08 mm oraz, że moc kwasu siarkowego wynosiła 62 do 66% H₂SO₄.

g. Sposób pracy, jak w punkcie d, z tą jednak różnicą, że na minutę przetłaczano 14 cm³ roztworu przędzalniczego, że szybkość wyciągu wynosiła około 100 do 120 m na minutę, że nici nie poddawano dodatkowemu wyciąganiu oraz, że długość zanurzenia wynosiła 80 do 100 cm.

h. Sposób pracy, jak w punktach a do g, z tą jednak różnicą, że kąpiel strącająca zawierała 40% H₂SO₄.

Przykład II. a do h.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów I a do h, z tą jednak różnicą, że zamiast dwuchloru acetyleny stosowano 125 części trójchloroetyleny.

Przykład III. a do h.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów I a do h, z tą jednak różnicą, że zamiast dwuchloru acetyleny dodawano do wiskozy 80 części chlorku winylu.

Kwasy w kąpielach przędzalniczych posiadały następującą moc:

w	przypadku a lub b	62 do 69%	H ₂ SO ₄ ,
w	" c	58 do 65%	" "
w	" d i g	60 do 68%	" "
w	" e	58 do 64%	" "
w	" f	59 do 66%	" "
w	" h	40%	" "

Przykład IV. a do h.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów I. a do h, z tą jednak różnicą, że rozpuszczano ksantogenian celulozy po procesie siarczowania w takiej ilości wody z ługiem sodowym, że otrzymywano wiskożę, zawierającą około 6,5% dającej się oznaczyć analitycznie celulozy i 8% NaOH oraz, że do wiskozy dodawano 150 części dwuchloru acetyleny.

Przykład V. a do h.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów I a do h, z tą jednak różnicą, że zamiast dwuchloru acetyleny dodawano do wiskozy 120 części czterochloroetyleny.

Przykład VI. a do h.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów I a do h, z tą jednak różnicą, że zamiast dwuchloru acetyleny użyto 80 części chlorku allilu (γ-chloropropylenu).

Przykład VII. a do h.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów I a do h lub IV a do h, z tą jednak różnicą, że zamiast dwuchloru acetyleny dodawano do wiskozy 100 części α-γ-dwuchloropropylenu (β-epidwuchlorohydryny).

Przykład VIII. a do i.

Do wiskozy, otrzymanej dokładnie według przykładu I a patentu Nr. 15163, dodano natychmiast po rozpuszczeniu 100 części chlorku etylenu, przyczem mieszano mechanicznie lub ugniatano podczas dodawania i potem przez 4 godziny. Tak otrzy-

many roztwór poddano przed wyprzędem dojrzewaniu, trwającemu 100 do 110 godzin, i w ciągu tego czasu mieszano przez około 4 godziny codziennie. W przeddzień wyprzędu przesączono roztwór trzykrotnie przez bawełnę i następnie wyprzędzono według jednego z przykładów patentu Nr. 15163. Kwas w kąpeli przędzalniczej miał następującą moc:

w przypadku <i>a</i> i <i>b</i>	68 do 71%	H_2SO_4	
w " <i>d</i>	61 do 64%	"	
w " <i>e</i>	62 do 66%	"	
w " <i>f</i> i <i>h</i>	65 do 70%	"	
w " <i>g</i>	62 do 66%	"	
w " <i>i</i>	40%	"	

Przykład IX. *a* do *i*.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów VIII *a* do *i*, z tą jednak różnicą, że zamiast 100 części użyto 50 części chlorku etylenu.

Przykład X. *a* do *i*.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów VIII *a* do *i*, z tą jednak różnicą, że zamiast 100 części chlorku etylenu użyto 112 części chlorku propylenu.

Przykład XI. *a* do *i*.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów VIII *a* do *i*, z tą jednak różnicą, że zamiast 100 części chlorku etylenu użyto 100 do 150 części chlorku trójmetylenu.

Przykład XII. *a* do *i*.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów VIII *a* do *i*, z tą jednak różnicą, że zamiast 100 części chlorku etylenu użyto 120 części chlorku metylenu.

Przykład XIII. *a* do *i*.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów VIII *a* do *i*, z tą jednak różnicą, że zamiast 100 części chlorku etylenu użyto 100 części chlorku etylidenu.

Przykład XIV. *a* do *i*.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów XIII *a* do *i*, z tą jednak różnicą, że zamiast chlorku etylidenu użyto 15 części chlorku propylidenu.

Przykład XV. *a* do *i*.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów XIII *a* do *i*, z tą jednak różnicą, że zamiast chlorku etylidenu użyto 120 części chlorku izopropylidenu.

Przykład XVI. *a* do *i*.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów XIII *a* do *i*, z tą jednak różnicą, że zamiast chlorku etylidenu użyto 160 części czterochloroetanu (czterochlorku acetyleny).

Przykład XVII. *a* do *i*.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów XIII *a* do *i*, z tą jednak różnicą, że zamiast chlorku etylidenu użyto 200 części pięciochloroetanu.

Przykład XVIII. *a* do *i*.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów poprzednich, z tą jednak różnicą, że przed dodaniem pochodnej chlorowcowej dodawano do wiskozy, mieszając, roztwór 2 części octanu miedzi lub octanu cynku w 5 częściach wody.

Przykład XIX. *a* do *h*.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów I *a* do *h*, z tą jednak różnicą, że zamiast dwuchlorku acetyleny dodawano do wiskozy 70 części siarczanu dwuetylowego.

Kwas w kąpeli przędzalniczej posiadał następującą moc:

w przypadku <i>a</i> i <i>b</i>	61 do 64%	H_2SO_4	
w " <i>c</i>	58 do 62%	"	
w " <i>d</i>	61 do 64%	"	
w " <i>e</i>	58 do 61%	"	
w " <i>f</i>	58 do 60%	"	
w " <i>g</i>	61 do 64%	"	
w " <i>h</i>	40%	"	

Przykład XX. *a* do *h*.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów XIX *a* do *h*, z tą jednak różnicą, że zamiast 70 części dodano do wiskozy 100 części siarczanu dwuetylowego oraz, że przed wyprzędem mieszanie reakcyjnej pozwolono dojrzewać w ciągu 60 godzin. Po upływie około 2 do 3 godzin, licząc od

chwili dodania siarczanu dwuetylowego, mieszanina reakcyjna galareciała, jednak upłynniała się zpowrotem w ciągu następnych mniej więcej 12 godzin.

Kwas w kąpieli przedzalniczej posiadał następującą moc:

w przypadku <i>a</i> lub <i>b</i>	57 do 61%	H_2SO_4	,
w " <i>c</i>	55 do 59%	"	,
w " <i>d</i> i <i>g</i>	57 do 61%	"	,
w " <i>e</i>	54 do 57%	"	,
w " <i>f</i>	51 do 54%	"	,
w " <i>h</i>	40%	"	,

Przykład XXI. *a* do *h*.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów XIX *a* do *h*, z tą jednak różnicą, że ksantogenian celulozy rozpuszczano po procesie siarczowania w takiej ilości wody z ługiem sodowym, aby otrzymać wiskożę, zawierającą około 6,5% dającej się oznaczyć analitycznie celulozy i 5% $NaOH$ oraz, że do wiskozy dodawano tylko 40 do 50 części siarczanu dwuetylowego.

Przykład XXII. *a* do *h*.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów XIX *a* do *h*, z tą jednak różnicą, że zamiast 70 części siarczanu dwuetylowego dodawano do wiskozy 60 części siarczanu dwumetylowego.

Przykład XXIII. *a* do *h*.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów XIX *a* do *h*, z tą jednak różnicą, że zamiast siarczanu dwuetylowego dodawano 40 części siarczanu dwumetylowego.

Przykład XXIV. *a* do *h*.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów XIX *a* do *h* albo XXI *a* do *h*, z tą jednak różnicą, że zamiast siarczanu dwuetylowego dodawano do wiskozy 50 do 100 części jodku etylu lub jodku metylu.

Przykład XXV. *a* do *h*.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów XIX *a* do *h* albo XXI *a* do *h*, z tą jednak różnicą, że zamiast siarczanu dwuetylowego dodawano do wiskozy 60 do 100 części chlorku benzylu oraz, że przed do-

daniem chlorku benzylu dodawano, mieszając, do wiskozy dwie części octanu miedzi, rozpuszczone w 30 cm³ wody.

Przykład XXVI. *a* do *h*.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów XIX *a* do *h*, z tą jednak różnicą, że zamiast siarczanu dwuetylowego dodawano do wiskozy 30 części 1,2-dwuchloroeteru; moc kwasów w kąpielach przedzalniczych w przypadkach *a* do *e* wynosiła 60 do 70% H_2SO_4 .

Przykład XXVII. *a* do *h*.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów XXVI *a* do *h*, z tą jednak różnicą, że zamiast 30 części użyto 40 części 1,2-dwuchloroeteru.

Przykład XXVIII. *a* do *h*.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów XXVI *a* do *h*, z tą jednak różnicą, że zamiast 30 części użyto 80 części 1,2-dwuchloroeteru.

Przykład XXIX. *a* do *h*.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów XXI *a* do *h*, z tą jednak różnicą, że zamiast siarczanu dwuetylowego użyto 30 części 1,2-dwuchloroeteru oraz, że roztworowi przedzalniczemu pozwolono dojrzewać w ciągu 48 godzin; moc kwasu w kąpielach przedzalniczych w przypadkach *a* do *e* wynosiła 69 do 73% H_2SO_4 .

Przykład XXX. *a* do *h*.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów XXI *a* do *h*, z tą jednak różnicą, że zamiast siarczanu dwuetylowego użyto 20 do 30 części dwuchloroacetaldehydu.

Przykład XXXI. *a* do *h*.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów XXVI *a* do *h*, z tą jednak różnicą, że zamiast 1,2-dwuchloroeteru użyto 20 do 30 części chloroacetonu.

Przykład XXXII. *a* do *h*.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów XXVI *a* do *h*, z tą jednak różnicą, że zamiast 1,2-dwuchloroeteru użyto 20 do 30 części bromopinakoliny.

Bromopinakolina posiada tendencję do

wytwarzania w wiskozie kłaczkowatego osadu. Dlatego należy mieszaninę energicznie mieszać.

Przykład XXXIII. a do h.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów XIX a do h, z tą jednak różnicą, że zamiast siarczuanu dwuetylowego dodawano do wiskozy 40 do 60 części rodanku etylu; moc kwasu w kąpielach przedzalniczych była o mniej więcej 3 do 5% H_2SO_4 wyższa.

Przykład XXXIV. a do h.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów I a do h, z tą jednak różnicą, że zamiast dwuchloru acetyleny dodawano do wiskozy 40 do 50 części kwasu glicerynofosforowego.

Kwas w kąpielach przedzalniczych posiadał moc następującą:

w przypadku a i b	62 do 68%	H_2SO_4
w " c	60 do 64%	" "
w " d	62 do 68%	" "
w " e	58 do 64%	" "
w " f	58 do 62%	" "
w " g	62 do 68%	" "
w " h	40%	" "

Przykład XXXV. a do h.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów XXXIV a do h, z tą jednak różnicą, że ksantogenian celulozy rozpuszczano po procesie siarczowania w takiej ilości wody z ługiem sodowym, że otrzymywano wiskożę, zawierającą około 6,5% dającej się oznaczyć analitycznie celulozy i 5% $NaOH$, oraz, że do wiskozy dodawano tylko 30 części kwasu glicerynofosforowego.

Przykład XXXVI. a do h.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów XXXIV a do h, z tą jednak różnicą, że zamiast 40 do 50 części kwasu glicerynofosforowego do wiskozy dodawano 40 części kwasu glicerynosiarowego.

Moc kwasu w kąpielach przedzalniczych była o mniej więcej 4 do 5% H_2SO_4 wyższa.

Przykład XXXVII. a do h.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów XXXIV a do h, z tą jednak różnicą, że zamiast kwasu glicerynofosforowego użyto 40 części kwasu glikolosiarkowego.

Przykład XXXVIII. a do h.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów XXV a do h, z tą jednak różnicą, że zamiast kwasu glicerynofosforowego dodawano do wiskozy 30 części dwuacetyny.

Kwas w kąpielach przedzalniczych posiadał moc:

w przypadku a i b	70 do 74%	H_2SO_4
w " c	61 do 65%	" "
w " d	63 do 67%	" "
w " e	62 do 66%	" "
w " f	62 do 66%	" "

Przykład XXXIX. a do h.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów XXXIV a do h, z tą jednak różnicą, że zamiast kwasu glicerynofosforowego dodawano do wiskozy 40 części dwuacetyny.

Kwas w kąpielach przedzalniczych posiadał moc:

w przypadku a i b	66 do 68%	H_2SO_4
w " c	64 do 66%	" "
w " d	66 do 68%	" "
w " e	62 do 64%	" "
w " f	61 do 63%	" "

Przykład XL. a do h.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów XXXVIII a do h, z tą jednak różnicą, że zamiast 30 części dodawano 60 części dwuacetyny.

Kwas w kąpielach przedzalniczych posiadał moc:

w przypadku a i b	63 do 65%	H_2SO_4
w " c	61 do 64%	" "
w " d	64 do 66%	" "
w " e i f	59 do 62%	" "

Przykład XLI. a do h.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów XXXVIII a do h, z tą jednak różnicą,

że zamiast 30 części dodawano do wiskozy 80 części dwuacetyny oraz, że dojrzewanie roztworu trwało 48 do 50 godzin.

Przykład XLII. *a* do *h*.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów XXXV *a* do *h*, z tą jednak różnicą, że zamiast kwasu glicerynofosforowego użyto 40 części dwuacetyny oraz, że dojrzewanie roztworu trwało 26 do 30 godzin. Moc kwasu w kąpielach przedzalniczych była mniej więcej o 3 do 5% H_2SO_4 wyższa.

Przykład XLIII. *a* do *h*.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów XXXIV *a* do *h*, z tą jednak różnicą, że zamiast kwasu glicerynofosforowego użyto 50 części monoacetyny; kwas w kąpielach przedzalniczych posiadał moc:

w przypadku <i>a</i> i <i>b</i>	64 do 69%	H_2SO_4 ,
w " <i>c</i>	60 do 64%	" "
w " <i>d</i>	63 do 68%	" "
w " <i>e</i> i <i>f</i>	58 do 63%	" "

Przykład XLIV. *a* do *h*.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów XLIII *a* do *h*, z tą jednak różnicą, że zamiast 50 części dodawano 30 części monoacetyny.

Kwas w kąpielach przedzalniczych posiadał moc:
w przypadkach

<i>a</i> , <i>b</i> , <i>d</i> , <i>e</i> i <i>f</i>	64 do 71%	H_2SO_4 ,
w przypadkach <i>c</i>	61 do 64%	" "

Przykład XLV. *a* do *h*.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów I *a* do *h*, z tą jednak różnicą, że zamiast dwuchloru acetyleny dodawano do wiskozy 30 do 40 części tlenu etylenu.

Kwas w kąpielach przedzalniczych posiadał moc:

w przypadku <i>a</i> i <i>b</i>	66 do 70%	H_2SO_4 ,
w " <i>c</i>	63 do 67%	" "
w " <i>d</i>	66 do 70%	" "
w " <i>e</i>	62 do 67%	" "
w " <i>f</i>	61 do 66%	" "
w " <i>g</i>	66 do 70%	" "
w " <i>h</i>	40%	" "

Przykład XLVI. *a* do *h*.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów XLV *a* do *h*, z tą jednak różnicą, że ksantogenian celulozy rozpuszczano po procesie siarczowania w takiej ilości wody z ługiem sodowym, że powstawała wiskoza, zawierająca około 6,5% dającej się oznaczyć analitycznie celulozy i 5% $NaOH$, oraz, że do wiskozy dodawano tylko 17 części tlenu etylenu.

Kwas w kąpielach przedzalniczych posiadał moc:

w przypadku <i>a</i> i <i>b</i>	58 do 62%	H_2SO_4 ,
w " <i>c</i>	55 do 58%	" "
w " <i>d</i>	54 do 59%	" "
w " <i>e</i> i <i>f</i>	46 do 54%	" "

Przykład XLVII. *a* do *h*.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów XLV *a* do *h*, z tą jednak różnicą, że zamiast tlenu etylenu dodawano do wiskozy 30 do 40 części glicydu.

Przykład XLVIII. *a* do *h*.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów I *a* do *h*, z tą jednak różnicą, że zamiast dwuchloru acetyleny dodawano do wiskozy 50 do 60 części bromowodoru β -bromopropylaminy.

Kwas w kąpielach przedzalniczych posiadał moc:

w przypadku <i>a</i> i <i>b</i>	60 do 70%	H_2SO_4 ,
w " <i>c</i>	58 do 65%	" "
w " <i>d</i>	60 do 70%	" "
w " <i>e</i>	56 do 66%	" "
w " <i>f</i>	55 do 64%	" "
w " <i>g</i>	60 do 70%	" "
w " <i>h</i>	40%	" "

Przykład XLIX. *a* do *h*.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów XLVIII *a* do *h*, z tą jednak różnicą, że zamiast 50 do 60 części dodawano do wiskozy 100 części bromowodoru β -bromopropylaminy oraz, że mieszanina reakcyjna przed wyprzedem dojrzewała w ciągu tylko około 40 godzin.

Przykład *L. a do h.*

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów *XLVIII a do h*, z tą jednak różnicą, że ksantogienian celulozy rozpuszczano po procesie siarczowania w takiej ilości wody z ługiem sodowym, że powstawała wiskoza, zawierająca około 6,5% dającej się oznaczyć analitycznie celulozy i 5% *NaOH* oraz, że do wiskozy dodawano 30 części bromowodorku α -bromopropyloaminy.

Przykład *LI. a do h.*

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów *XLVIII a do h*, z tą jednak różnicą, że zamiast bromowodorku β -bromopropyloaminy dodawano do wiskozy 40 do 50 części bromowodorku bromoetyloaminy.

Przykład *LII. a do h.*

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów *L a do h*, z tą jednak różnicą, że zamiast bromowodorku α -bromopropyloaminy użyto 30 części bromowodorku bromoetyloaminy.

Przykład *LIII. a do h.*

Sposób pracy, jak w jednym z poprzednich przykładów, z tą jednak różnicą, że pęk włókien roztworu przedziałniczego, zanim wchodził do mocnego kwasu siarkowego, był przeprowadzany przez jedną z następujących kąpiel:

1. 25 — 30%-owy roztwór siarczanu amonowego albo

2. kąpiel, składającą się z 500 części kwaśnego siarczanu sodowego, 76 części kwasu siarkowego 66° Bé i 587 części wody i utrzymywaną bądź w temperaturze pokojowej, bądź w wyższej temperaturze, np. 50°C, albo

3. kąpiel, składającą się z 982 części wody, 180 części siarczanu sodowego, 60 części siarczanu amonowego, 15 części siarczanu cynkowego, 135 części glukozy i 128 części kwasu siarkowego o mocy 66° Bé.

Przykład *LIV.*

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów *I a do i* albo *V a do l* albo *IX a do i*

patentu Nr. 15163, jednak z tą różnicą, że zamiast α -dwuchlorohydryny użyto 50 do 70 części estru glicerynowego kwasu etyloksantogenowego (żółtawy olej, otrzymany z przereagowania α -dwuchlorohydryny z ksantogienianem etylowym lub z kwasem etyloksantogenowym).

Przykład *LV.*

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów *I a do i* albo *V a do l* albo *IX a do i* patentu Nr 15163, z tą jednak różnicą, że zamiast α -dwuchlorohydryny użyto 30 do 50 części estru glicerynowego kwasu węglowego.

Przykład *LVI.*

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów *I a do i* albo *V a do l* albo *IX a do i* patentu Nr. 15163, z tą jednak różnicą, że zamiast α -dwuchlorohydryny użyto 50 do 80 części chlorowodorku chloroetylodwuetloaminy, rozpuszczonego w małej ilości wody.

Przykład *LVII.*

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów *I a do i* albo *V a do l* albo *IX a do i* patentu Nr 15163, z tą jednak różnicą, że zamiast α -dwuchlorohydryny użyto 50 do 90 części chlorowodorku β -chloropropyloaminy; moc kwasu w kąpielach przedziałniczych była tu o mniej więcej 2 do 5% niższa niż w przykładach *I a do i* patentu głównego.

Przykład *LVIII.*

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów *I a do i* albo *V a do l* albo *IX a do i* patentu Nr 15163, z tą jednak różnicą, że zamiast α -dwuchlorohydryny użyto 20 do 50 części α -oksyalkilopseudotiomocznika, otrzymywanego przez działanie na gorąco α -dwuchlorohydryny na tiomocznik, przyczem powstawał albo gęsty syrop albo produkt żywcowaty.

Przykład *LIX.*

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów *I a do i* albo *V a do l* albo *IX a do i* patentu Nr 15163, z tą jednak różnicą, że

zamiast α -dwuchlorohydryny użyto 40 do 60 części kwasu orto-chlorobenzoesowego pod postacią soli sodowej (rozpuszczonej w małej ilości wody).

Przykład LX.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów I a do i albo V a do l albo IX a do i patentu Nr 15163, z tą jednak różnicą, że zamiast α -dwuchlorohydryny użyto

50 do 120 części chlorku cyjanu albo
60 „ 150 „ bromku cyjanu albo
3 „ 100 „ chlorku cyjanurowego.

Przykład LXI.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów I a do i albo V a do l albo IX a do i patentu Nr 15163, z tą jednak różnicą, że zamiast α -dwuchlorohydryny użyto 40 do 100 części orto-chloronitrobenzenu.

Przykład LXII.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów I a do i albo V a do l albo IX a do i patentu Nr 15163, z tą jednak różnicą, że zamiast α -dwuchlorohydryny użyto 20 do 60 części chlorku dwuazobenzenu.

Przykład LXIII.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów I a do i albo V a do l albo IX a do i patentu Nr 15163, z tą jednak różnicą, że zamiast α -dwuchlorohydryny użyto 40 do 120 części chlorku feniloetylomocznika.

Przykład LXIV.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów I a do i albo V a do l albo IX a do i patentu Nr 15163, z tą jednak różnicą, że zamiast α -dwuchlorohydryny użyto 60 do 150 części dwubromku alkoholu cynamonowego (dwubromku styrolu), rozpuszczonego w małej ilości alkoholu.

Przykład LXV.

Sposób pracy, jak w jednym z przykładów I a do i patentu Nr 15163, z tą jednak różnicą, że zamiast α -dwuchlorohydryny użyto 30 części dwuchloroacetonu.

Przykład LXVI.

Roztwór, mający być przetworzony na nici, otrzymany według postaci wykonania, opisanej w jednym z poprzednich przykładów, wpuszczano w znany sposób przez lejek lub szczelinę do którejkolwiek z zastosowanych w poprzednich przykładach kąpieli uplastyczniających, poczem myto i suszono w zwykły sposób skoagulowaną wstęgę błony po przejściu przez kąpiel.

Przykład LXVII.

Przesycano albo wypełniano albo powlekano jeden raz lub kilkakrotnie materiał bawełniany roztworem, mającym być przerobionym na nici, przygotowanym według któregośkolwiek z poprzednich przykładów, na odpowiedniej maszynie, do roztworu tego można było dodać wypełniacza, np. talku, kaoliny (np. 100 do 200 części w przeliczeniu na ciężar celulozy) albo barwnika albo pigmentu (np. miki albo sadzy), poczem przesuwano materiał, po suszeniu lub bez suszenia, w razie potrzeby w stanie naciągniętym, przez kąpiel, posiadającą skład jednej ze wspomnianych wyżej kąpieli uplastyczniających. Wykończoną lub powleczoneą tkaninę myto następnie i suszono.

W poprzednich przykładach zamiast pochodnych chlorowych, mogą być używane w równoważnych ilościach pochodne bromowe lub jodowe.

W przykładach IX do XXIII, zamiast estrów alkilowych kwasu siarkowego mogą być użyte estry kwasu fosforowego lub azotowego.

W przykładach XLVIII do LII, zamiast soli mogą być użyte wolne zasady, zaś zamiast bromoalkiloamin — chloroalkiloaminy albo jodoalkiloaminy.

Wszystkie inne szczegóły, dotyczące przeprowadzenia sposobu i najważniejszych postaci wykonania, np. różnych gatunków celulozy, które mogą być użyte zamiast błonnika drzewnego albo lintersu bawełnianego, albo różnych środków uplastyczniających, które mogą być użyte za-

miast mocnego kwasu siarkowego, są opisane w patencie Nr 15163.

Terminy: wiskoza, materiały sztuczne, sztuczne nici, mocne kwasy mineralne, mocny kwas siarkowy, — mają to samo znaczenie, co w patencie Nr 15163.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania sztucznych materiałów, np. sztucznych nici, według patentu Nr 15163, znamieny tem, że produktowi działania jednego lub więcej odczynników (z wyjątkiem chlorowcowych pochodnych dwu- lub więcej wartościowych alkoholi, kwasów chlorowcotłuszczowych i estrów kwasu trójtłowego) które przez reakcję z celulozą lub alkalicelulozą mogą dawać związki celulozy (np. etery albo związki z wiązaniem eterowem), w których jeden lub więcej atomów wodorowych cząsteczki celulozy zostały podstawione przez grupy lub rodniki na ksantogenian celulozy, nadaje się odpowiedni kształt, poczem działa się na ten produkt jednym lub więcej środkami, działającymi koagulującą na uformowany materiał, uplastyczniającą zaś na świeżo skoagulowany materiał, albo też najprzód działa się jednym lub kilkoma środkami, działającymi koagulującą na uformowany materiał, a potem jednym lub kilkoma środkami, działającymi uplastyczniającą na świeżo skoagulowany materiał.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-

ny tem, że produktowi działania jednego lub więcej środków eteryfikujących (z wyjątkiem pochodnych chlorowcowych dwu- lub więcej wartościowych alkoholi, kwasów chlorowcotłuszczowych i estrów kwasu trójtłowego) na wiskożę nadaje się odpowiedni kształt, poczem działa się na ten produkt jednym lub więcej środkami, działającymi na uformowany materiał koagulującą, zaś na świeżo skoagulowany materiał uplastyczniającą, albo też najprzód działa się jednym lub kilkoma środkami, działającymi na uformowany materiał koagulującą, a potem jednym lub kilkoma środkami, działającymi na świeżo skoagulowany materiał uplastyczniającą.

3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że produktowi działania jednego lub kilku środków estryfikujących na wiskożę nadaje się odpowiedni kształt, poczem na otrzymany materiał działa się jednym lub kilkoma środkami, działającymi koagulującą na uformowany materiał i uplastyczniającą na świeżo skoagulowany materiał, albo też najprzód działa się jednym lub kilkoma środkami, działającymi koagulującą na uformowany materiał, a potem jednym lub kilkoma środkami, działającymi uplastyczniającą na świeżo skoagulowany materiał.

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