

Wydano 31 grudnia 1941

2014, 5/04

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 30244

Kl. 29 b, 3/05

Antonio Ferretti, Mediolan

**Sposób wytwarzania kazeiny z mleka do wytwarzania włókien,
sposób sporządzania roztworu koloidalnego z tej kazeiny
oraz sposób wytwarzania włókien z tego roztworu**

Zgłoszone 26 sierpnia 1934

Udziałowe 12 grudnia 1941

Pierwszeństwo: 26 sierpnia 1935 (Włochy)

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu wytwarzania włókien sztucznych. Przeważnie włókna sztuczne są wytwarzane dotychczas na szeroką skalę z roztworów celulozy lub pochodnych celulozy, tak iż włókna te mają skład taki sam, jak skład włókien roślinnych, a zwłaszcza bawełny, złożonej z czystej celulozy.

Wskutek tego poza pewnymi różnicami w wyglądzie zewnętrznym te włókna sztuczne posiadają właściwości prawie identyczne z właściwościami włókien roślinnych, czyli że wymienione włókna sztuczne są zimne, podobnie jak włókna bawełniane są zapalne, nie dają się barwić barwnikami, stosowanymi do barwienia

włókien zwierzęcych, np. wełny i w ogóle sierści zwierzęcej, nie zawierają azotu itd.

Przedmiotem wynalazku niniejszego jest sposób wytwarzania z materiału pochodzenia zwierzęcego włókien sztucznych, zawierających substancję azotową, o składzie w przybliżeniu identycznym ze składem wełny naturalnej. Włókna sztuczne według wynalazku są ciepłe, podobnie jak wełna naturalna, są niepalne, dają się barwić tymi samymi barwnikami, co wełna naturalna, zawierają w przybliżeniu taki sam procent azotu itd. Wskutek tego też można to nowe sztuczne włókno prądzielnicze słusznie nazwać wełną syntetyczną, gdyż znajduje się ona w tym samym sto-

sunku do wełny naturalnej, co sztuczne celulozowe włókno przewodniczące do roślinnych włókien przewodniczących w ogóle, a do bawełny — w szczególności.

Przedmiotem wynalazku niniejszego jest również sposób wytwarzania włókien, zawierających substancje azotowe pochodzenia zwierzęcego oraz substancje pochodzenia roślinnego, ściśle ze sobą połączone, przy czym właściwości takich włókien są pośrednie między właściwościami włókien, złożonych z samej substancji roślinnej, a właściwościami wełny syntetycznej, złożonej z azotowej substancji organicznej pochodzenia zwierzęcego.

Sposób wytwarzania włókien sztucznych zgodnie z wynalazkiem niniejszym dzieli się na następujące zasadnicze fazy.

Pierwsza faza polega na wytwarzaniu substancji podstawowej, którą jest azotowa substancja organiczna pochodzenia zwierzęcego, a mianowicie kazeiny.

Kazeinę wytwarza się ze zbieranego mleka krowiego.

W poniższej tabeli podano zestawienie porównawcze składu elementarnego kazeiny i wełny naturalnej.

	Wełna naturalna	Kazeina
Węgla	49,25%,	53%,
Wodoru	7,57%,	7%,
Tlenu	23,66%,	23%,
Azotu	15,86%,	15%,
Siarki	3,66%,	0,70%,
Fosforu	—	0,80%,
	100%.	100%.

Jednakże różnego rodzaju kazeiny, wytwarzane obecnie w serowniach, są mało odpowiednie do racjonalnego wytwarzania włókien sztucznych.

Kazeinę, wytworzoną przez koagulację zbieranego mleka za pomocą podpuszczki, stosuje się do wytwarzania galalitu. Kazeina ta jest nierozpuszczalna w alkaliach

i wskutek tego nie można nawet próbować jej zastosowania do wyrobu włókien przewodniczących.

Inne kazeiny handlowe, otrzymywane przez koagulację kwasem mleka zbieranego (te kazeiny są mniej lub bardziej edyneralizowane), są rozpuszczalne w alkaliach i są odpowiednie do wytwarzania lepkich klejów do wyrobu dykty, gładzowanego papieru, klejonych tkanin itd.

Po wielu doświadczeniach stwierdzono, że kazeiny te można przerabiać na przędzę i włókna sposobami według wynalazku niniejszego, lecz na ogół są one zbyt lekkie, tak że prawidłowe prądzenie ich jest utrudnione. Oprócz tego wykryto, że włókienka, otrzymywane z tych kazein przez koagulację w kąpeli kwaśnej po wyprądzeniu z wielootworkowych dysz przewodniczących, trudno jest od siebie oddzielić, gdyż sklejają się one często ze sobą i w tym przypadku po wysuszeniu tworzą zwartą, twardą i łamliwą masę.

Trudności te napotyka się zarówno przy stosowaniu kazeiny mlecznej (to jest kazeiny otrzymanej przez koagulację zbieranego mleka za pomocą procesu samorzutnego kwaśnienia lub fermentacji we właściwych temperaturach), jak również przy zastosowaniu kazeiny, otrzymanej przez bezpośrednie zakwaszanie mleka przez dodawanie kwasów ogólnie znanymi sposobami. Wobec tego należało wynaleźć sposób otrzymywania kazeiny przewodniczącej, to jest kazeiny zupełnie odpowiedniej do prawidłowego wytwarzania włókien sztucznych.

Przy wytwarzaniu kazeiny mlecznej koagulację powoduje kwas mlekowy, wytwarzany stopniowo przez fermenty mleczne, znajdujące się w mleku. Koagulacja kazeiny zachodzi w ciągu pewnego czasu, zmiennego w zależności od temperatury oraz od ilości fermentów obecnych w mleku. Jeśli mleko utrzymuje się w temperaturze 25 — 30°C i jeśli zawiera ono nor-

małą ilość fermentów mlekowych, to koagulacja następuje zwykle po 12 — 24 godzinach od chwili rozpoczęcia fermentacji.

Po skończonej koagulacji wytwarzanie się kwasu mlekowego ustaje samorzutnie, gdyż powstały kwas mlekowy stopniowo hamuje, aż do całkowitego zatrzymania, działanie fermentów mlekowych, dzięki którym został wytworzony.

W tym stanie kazeinę ogrzewa się do 65°C, lecz nie wyżej, aby uniknąć koagulacji albuminy, znajdującej się w roztworze w serwatce. Następnie przemywa się kazeinę raz jeden albo kilka razy, odciąga od serwatki i odciska, aby usunąć możliwie dużą ilość cieczy, zawartej w kazeinie, którą ostatecznie suszy się i rozciera.

Obecnie odmineralizowaną kazeinę na ogół otrzymuje się sposobem wyżej opisanym, to jest za pomocą procesu samorzutnego kwaśnienia zbieranego mleka (kazeinę mleczną). W niektórych krajach w celu skrócenia czasu potrzebnego do koagulacji wytwarza się kazeinę przez dodawanie kwasu mineralnego lub organicznego do mleka zbieranego, przy czym następuje koagulacja natychmiastowa (otrzymuje się kazeinę kwasową). Ilość kwasu, którą należy dodać do zebranego mleka, jest zmienna w zależności od siły zobojętniającej tego kwasu oraz w zależności od temperatury mleka w chwili dodawania kwasu. Im wyższa jest temperatura mleka, tym mniej potrzeba kwasu, aby wywołać koagulację kazeiny. Oczywiście, jeżeli stosuje się mocny kwas mineralny, np. siarkowy, to potrzebna ilość kwasu jest znacznie mniejsza, niż przy użyciu słabego kwasu organicznego, np. mlekowego albo octowego.

Przy wytwarzaniu kazeiny kwasowej osiąga się w ciągu kilku minut ten sam wynik, jaki osiąga się w ciągu około jednego dnia przy stosowaniu kwaśnienia samorzutnego.

Obydwoma tymi sposobami koaguluje

się kazeinę za pomocą środków kwaśnych, wobec czego dotychczas ilość kwasu, dodawana do mleka lub samorzutnie wytwarzana w mleku przez fermentację kwaśną, jest umyślnie ograniczona do ilości ściśle potrzebnej do osiągnięcia koagulacji kazeiny w określonej temperaturze; nadmiaru kwasu starannie się unika, gdyż mógłby on spowodować tak zwane „ponowne rozpuszczenie się kazeiny w kwasie”, co potwierdzają wszyscy autorzy i technicy w przemyśle mleczarskim.

Kazeina mleczna z konieczności styka się przez pewien czas z kwasem w swej serwatce, co sprzyja wydaleniu z niej składników mineralnych, dzięki czemu otrzymuje się dobre lopkie kłaje. To też przy wytwarzaniu kazeiny kwaśnej niektórzy wytwórcy przedłużają czas zetknięcia koagulującej się kazeiny z kwasem, dodanym do mleka, a nieraz energicznie mieszają kazeinę w kwaśnej serwatce, zawsze jedynie w celu odciążenia lepszego odmineralizowania, lecz rzeczywiście traci się przy tym wiele czasu, znaczącego dzięki natychmiastowej koagulacji.

Kazeina mleczna i kazeina kwasowa, wytworzone wyżej opisanymi sposobami, są dostatecznie odmineralizowane i zawierają zwykle tylko 2 — 3% popiołu.

Aby otrzymać kazeinę czystą, to jest zupełnie wolną od popiołu, rozpuszcza się kazeinę mleczną lub kazeinę kwasową ponownie w alkaliach, a następnie strąca kwasem. Zabieg ten można powtórzyć dwa lub trzy razy, otrzymując wreszcie kazeinę zasadniczo czystą. Jednakże koszt wyrobu takiej czystej kazeiny jest tak wysoki, iż sposób ten nie opłaca się w praktyce przemysłowej.

Badano, czy ta czysta kazeina byłaby odpowiednia do wytwarzania włókien sztucznych. Jednakże na podstawie licznych doświadczeń przekonano się, że również i ta czysta kazeina posiada takie sa-

me wady, jak wyżej opisane kaseiny handlowe.

Natomiast na podstawie wielu innych doświadczeń stwierdzono, że w celu otrzymania kaseiny (a nawet całego sseragu kazein) odpowiedniej do wytwarzania włókien sztucznych trzeba koniecznie wprowadzić do zbieranego mleka nadmiar kwasu w porównaniu z ilością ściśle potrzebną do spowodowania koagulacji.

Należy więc koagulację kwasową prowadzić w sposób, którego wytwórcy kazeiny handlowej starannie unikali i który autorzy zaś i technicy nazywali niewłaściwie „ponownym rozpuszczaniem kaseiny w kwasie”. Jednakże na podstawie licznych doświadczeń okazało się, że „ponowne rozpuszczanie kaseiny w kwasie” jest tylko pozorne, a w rzeczywistości wcale nie zachodzi.

Do wyjaśnienia powyższego służą przykłady następujące.

Przykład I. Do skoagulowania 100 litrów zbieranego mleka, ogrzanego do 40°C, wystarcza 110 cm³ kwasu siarkowego o 66°Bé, do którego uprzednio dodano 90 cm³ wody. Kwasowość serwatki w chwili koagulacji wynosi około 4,9 — 5 p_H. Tak wytworzona kazeina jest słabo odmineralizowana i jest zupełnie nieodpowiednia do prawidłowego i dogodnego wytwarzania włókien sztucznych.

Przykład II. Do skoagulowania 100 litrów zbieranego mleka, ogrzanego do 20°C, używa się mniej więcej 160 cm³ kwasu siarkowego o 66°Bé, do którego uprzednio dodano 1440 cm³ wody. Kwasowość serwatki w chwili koagulacji wynosi 4,6 — 4,7 p_H. Jest to minimalne p_H względnie maksymalna kwasowość stosowana przy koagulacji wszelkich handlowych kazein mlecznych i kwasowych.

Kazeina ta jest lepsza od otrzymanych według przykładu I, zwłaszcza jeśli idzie o demineralizację, lecz także i ta kazeina przy wytwarzaniu włókien sztucznych wy-

kazuje wady i niedogodności, spotykane przy stosowaniu handlowych kazein mlecznych i kwasowych.

Nie zmieniając ilości użytego kwasu siarkowego dokonano różnych zmian w powyższych przykładach, a mianowicie wprowadzano kwas siarkowy do zbieranego mleka różnymi porcjami i w różnych odstępach czasu; pozostawiano koagulującą się kazeinę w jej serwatce; ogrzewano koagulującą się kazeinę w jej serwatce do wszelkich temperatur, zawartych między 20° a 60°C, w ciągu okresów czasu, wahających się od 5 minut do 96 godzin; pozwalano tej kazeinie dojrzawać w najrozmaitszych temperaturach i w ciągu różnych okresów czasu, w stanie tylko stojczonym albo także po roztarciu, przemyciu lub bez przemycia; suszono kazeinę powoli lub szybko, zmieniając temperaturę i przewietrzanie. W niektórych przypadkach nastąpiło zniszczenie pożądaných właściwości, lecz w żadnym przypadku nie otrzymano kaseiny zmienionej w stopniu pozwalającym na uniknięcie wyszczególnionych niedogodności.

Przykład III. Okazało się jednak, że jeśli do tych samych 100 litrów zbieranego mleka i w tej samej temperaturze 20°C, jak i w przykładzie II, doda się (najlepiej) w dwóch porcjach 250 cm³ kwasu siarkowego o 66°Bé, do którego uprzednio dodano 2250 cm³ wody, to otrzymuje się kazeinę bardzo odpowiednią do przeróbki na włókna sztuczne. Kwasowość serwatki w chwili koagulacji p_H wynosi 2,9 — 3.

Ilość kwasu, użyta do koagulacji kazeiny w powyższym przykładzie, stanowi 50%owy nadmiar w porównaniu z ilością ściśle potrzebną do osiągnięcia koagulacji według poprzedniego przykładu II.

Koagulacja kaseiny zachodzi całkowicie w postaci drobnych kłaczków jeśli do 100 litrów zbieranego mleka ogrzanego do 20°C wprowadzi się 160 cm³ kwasu siarkowego o 66°Bé, jak wykazano w przykła-

dnie II. Jeżeli dodawanie kwasu doprowadzi się aż do 250 cm³, jak w przykładzie III, to skoagulowana kazeina wobec nadmiaru kwasu rozpущa się samorzutnie z powrotem, lecz tylko ponownie.

Wszyscy autorzy i technicy z dziedziny mleczarstwa potwierdzają to ponowne rozpущanie się kazeiny przy wprowadzaniu nadmiaru kwasu do zbieranego mleka. W przeciwieństwie do tego okazało się, że nie zachodzi właściwe ponowne rozpущanie się, lecz tylko nadzwyczaj miłąkie rodrobienie kłaczków skoagulowanej kazeiny. Koagulacja kazeiny pozostaje nie-naruszona nawet wobec nadmiaru kwasu, następuje jedynie nadzwyczaj miłąkie rodrobienie cząstek kazeiny w serwatce. Właściwie nic się nie zmienia nawet wtedy, gdy nadmiar kwasu jest bardzo duży, jak stwierdzono podczas wprowadzania do zbieranego mleka nadmiaru kwasu, przewyższającego kilkakrotnie ilość potrzebną do osiągnięcia normalnej koagulacji kazeiny. Ma się jedynie złudzenie ponownego rozpущenia, gdyż kazeina skoagulowana za pomocą kwasu nie rozpущa się z powrotem w środowisku kwaśnym, a tym samym może być wyciągnięta i wydzielona z serwatki, bez względu na to, jaką ilość kwasu użyto do koagulacji.

Na podstawie powyższego wyniku stwierdzono, że kazeinę specjalnie odpowiednią do prawidłowego wytwarzania włókien sztucznych wytworzono przez koagulację zbieranego mleka nadmiarem kwasu siarkowego w porównaniu z ilością potrzebną ściśle do skoagulowania kazeiny w temperaturze 20°C, to znaczy że p_H należy zmniejszyć poniżej wartości (4,7) stosowanej przy koagulowaniu handlowej kazeiny mlecznej i kwasowej.

Oczywiście procentowy nadmiar kwasu można zmieniać powyżej i poniżej 50%, podanych w przykładzie III, zależnie od pożądanego wyniku. Jeżeli np. nie zmieniając innych czynników skoaguluje się 100 li-

trów zbieranego mleka, ogrzanego do 20°C, za pomocą 250 cm³ kwasu siarkowego o 66°Bé, to otrzymuje się kazeinę przędzalniczą względnie kazeinę szklaną do wytwarzania włókien o doskonałej miękkości i wytrzymałości; jeżeli ilość kwasu użytego do koagulacji będzie zmniejszanie się stopniowo, to wytrzymałość włókien wzrasta, natomiast miękkość stopniowo maleje, aż otrzymane włókna zostaną ze sobą sklejone i staną się lamaliwe, a tym samym nieprzydatne do użytku, gdy ilość użytego kwasu siarkowego o 66°Bé stanie się równa ilości ściśle potrzebnej do koagulacji kazeiny, czyli ilości równej około 100 cm³ zamiast 250 cm³, i odwrotnie, jeżeli zastosuje się większe ilości kwasów, to miękkość nieco się polepsza, lecz kosztem wytrzymałości włókien, która maleje w miarę stosowania coraz większych ilości kwasu.

Aby otrzymać kazeinę odpowiednią do wytwarzania włókien przędzalniczych, można stosować wszystkie mocne kwasy mineralne (azotowy, solny itd.). Oczywiście zgodnie z wynalazkiem ilość tych kwasów zmienia się w zależności od ich stężenia oraz od ich mniejszej lub większej siły zobojętniania, rozumie się jednak, że koagulację należy uskutecznić nadmiarem kwasu, jak zaznaczono powyżej w związku ze stosowaniem kwasu siarkowego.

Do tego celu mogą również służyć kwasy organiczne, lecz są one mniej odpowiednie, a prócz tego koszt kazeiny wzrósłby znacznie w skutek konieczności stosowania większej ilości tych kwasów, a także w skutek ich wysokiej ceny.

Wreszcie należy zaznaczyć, że koagulację kazeiny przędzalniczej można również osiągnąć za pomocą mieszaniny dwóch lub większej liczby kwasów mineralnych albo organicznych, pod warunkiem, że siła zobojętniania takiej mieszaniny kwasów odpowiada na każde 100 litrów zbieranego mleka 250 cm³ kwasu siarkowego o 66°Bé albo mniejszej lub większej ilości tego same-

go kwasu siarkowego, jaką trzeba znosić, aby zapewnić włóknom miękkość lub większą wytrzymałość albo miękkość, jak wyjaśnione powyżej.

Na każde 100 litrów zbieranego mleka w temperaturze 20°C można stosować 125 cm³ kwasu siarkowego o 66°Bé, i 250 cm³ stężonego kwasu azotowego. Wynik jest w przybliżeniu taki sam, jak przy użyciu 250 cm³ kwasu siarkowego o 66°Bé. Koszt jednakże jest kilkakrotnie wyższy, niż przy użyciu samego kwasu siarkowego.

Należy również zaznaczyć, że kazeiny handlowe można odpowiednio przetwarzać, aby je uczynić odpowiednimi do wyrobu włókien sztucznych. Przetwarzanie to polega na dodatkowej obróbce kwasem, aby uzupełnić ilość kwasu potrzebnego do koagulacji. W przypadku kazeiny mlecznej, uzupełniającą ilość kwasu — najlepiej mocnego kwasu mineralnego — można dodawać po koagulacji, spowodowanej przez samorzutną fermentację kazeiny przed albo podczas normalnego ogrzewania kazeiny w jej serwatce. Podczas dodawania kwasu masę energicznie się miesza w celu równomiernego rozprowadzenia kwasu. Dodatkową ilość kwasu można również dodawać do kazeiny po odciesnieniu jej od serwatki, najlepiej po wyciśnięciu i rozraru. Zabiegi te w praktyce stanowiłyby jedynie utrudnienie i byłyby niepewne, gdyż mierzenie kwasowości każdej porcji skoagulowanego mleka w celu oznaczenia potrzebnej ilości dodatkowego kwasu stanowiłoby pracę uciążliwą wymagającą ostrożności. W przypadku kazeiny kwaśnej praca byłaby łatwiejsza, gdyż ilość kwasu, użyta do skoagulowania normalnej kazeiny kwaśnej, byłaby znana, wobec czego łatwo byłoby oznaczyć dodatkową jego ilość potrzebną do przemiany tej kazeiny na kazeinę prażalniczą według wynalazku.

Należy również zaznaczyć, że istnieją

powne gatunki fermentów, które po dodaniu do zbieranego mleka w odpowiedniej temperaturze zdolne są do wytwarzania znacznej kwasowości, mogącej nieraz osiągnąć wartość p_H niezbędną przy otrzymywaniu kazeiny prażalniczej. Jednakże kazeina ta nie zawsze odpowiada warunkom niezbędnym do przetworzenia jej na włókno prażalnicze, gdyż kwasowość, wytwarzana przez drobnoustroje, może się wahać w szerokich granicach, co uniemożliwia nieraz prawidłowe prażenie; tę możliwość dodawania specjalnych fermentów, zdolnych do wytwarzania znacznych kwasowości, omówiono również po to, aby położyć nacisk na zasadniczą cechę wynalazku, polegającą na tym, że w celu otrzymania kazeiny włókienniczej z mleka należy je skoagulować nadmiarem kwasu zawartym w wyżej podanych granicach.

Serwatkę pozostałą po skoagulowaniu z pierwszej porcji mleka można również stosować do koagulacji następnej porcji mleka z dodatkiem potrzebnej ilości kwasu.

Po skoagulowaniu kazeiny ogrzewa się ją w jej serwatce, aby ułatwić odsączanie i następujące potem odciesnienie jej.

Temperatura, w której wykonywa się te zabiegi, może być różna, należy jednak unikać przekroczenia 65 — 68°C, ponieważ już w temperaturze 70° rozpoczyna się koagulacja albuminy mleka, która przeszkadza później podczas prażenia kazeiny.

Wystarczy np. stopniowo ogrzać kazeinę w jej serwatce aż do temperatury 61°C, a następnie od razu odciesnąć serwatkę. Kazeina może pozostać w serwatce w ciągu pół godziny lub dłużej, lecz jest to niekorzystne, gdyż zbyt długie przetrzymywanie kazeiny w serwatce w podanej temperaturze wpływa ujemnie na wytrzymałość wytworzonych z niej włókien.

Stwierdzono, że dobrze jest zatrzymywać kazeinę w jej serwatce w ciągu godziny w temperaturze 45°C.

Aby zwiększyć lepkość i gęstość wytwarzanych koloidalnych roztworów kazeiny, można się posługiwać zmianami temperatury albo zmianą długości okresu ogrzewania, lecz lepiej jest osiągać to za pomocą zmian temperatury podczas wytwarzania i następującego potem dojrzewania zasadowego koloidalnego roztworu kazeiny. Oczywiście, jeśli potądzana jest uprzednio zmiana lepkości i gęstości zasadowego koloidalnego roztworu kazeiny, to lepiej jest osiągać to przez zmniejszanie lub zwiększanie nadmiaru kwasu podczas koagulacji mleka zgodnie z zamierzonym celem.

Po skoagulowaniu kazeiny i ogrzaniu jej, jak już opisano, odciąga się ją od serwatki, a potem wyciska, aby zmniejszyć zawartość w niej serwatki.

Handlowa kazeina mleczna względnie kwasowa są na ogół przemywane raz lub kilka razy przed wyciśnięciem, a po wyciśnięciu są suszone w celu zmniejszenia o 10 — 12% ilości zawartej w nich wody, która po odcisnięciu wynosi na ogół 50 — 70%.

Kazeina przedzalnicza, wytworzona sposobem według wynalazku, zatrzymuje podczas zabiegów odsączenia i wyciskania większą ilość procentową serwatki niż normalne kazeiny handlowe, co w pewnym stopniu zależy od większego lub mniejszego nadmiaru kwasu, użytego do koagulacji mleka.

Do wytwarzania sztucznych włókien przedzalnicznych nie jest konieczne przemywanie kazeiny w celu uwolnienia jej od serwatki ani też nie jest konieczne suszenie jej. Okazało się bowiem, że do wytwarzania zasadowych roztworów koloidalnych, z których otrzymuje się włókna, można ją stosować bez dalszej obróbki po wyciśnięciu i roztarciu. Oczywiście, jak opisano poniżej, w tym przypadku procentową ilość kwaśnej serwatki, pozostałej w kaseinie, należy uwzględnić przy ustalaniu

ilości alkaliów, potrzebnej do zobojętnienia. Dobrze jest, jeśli procentowa ilość serwatki po wyciśnięciu nie przekracza 800% suchej wagi kazeiny, aby postawić miejsce na rozpuszczalnik, przeznaczony do wytworzenia koloidalnego roztworu spandowego.

Potądane jest, aby kazeina, przeznaczona do wytwarzania włókien przedzalnicznych, nie podlegała najbardziej fermentacji podczas zabiegów wykonywanych po koagulacji, dopóki kazeina ta jest jeszcze nie przemyta, a tym samym zawiera jeszcze określoną ilość procentową kwaśnej serwatki; można ją łatwo przechowywać w temperaturze pokojowej przez kilka dni, to jest w ciągu czasu potrzebnego do przeniesienia jej do przedzalni i do następującego potem wytwarzania z niej roztworu koloidalnego. Jeżeli kazeinę, zawierającą kwaśną serwatkę, wysuszy się w odpowiedniej suszarni w odpowiedniej temperaturze, to nie ma niebezpieczeństwa rozpoczęcia się fermentacji.

Przeciwnie natomiast, jeżeli kazeinę z jakiegokolwiek powodu przemywa się, to dobrze jest dodać do niej środka antyseptycznego lub wyjaławiającego, aby zapobiec fermentacji, która by mogła łatwo nastąpić, zwłaszcza na początku suszenia oraz podczas miesięcy letnich.

Odpowiedni środek wyjaławiający można zastosować we wszystkich przypadkach albo podczas koagulacji, albo po niej.

Poniżej opisano przykład urządzenia do wytwarzania kazeiny odpowiedniej do wyrobu włókien sztucznych według wynalazku niniejszego.

W pierwszym okresie przeprowadzania sposobu określoną ilość zbieranego mleka wprowadza się do odpowiedniego naczynia zaopatrzonego w miaradło oraz posiadającego podwójne dno i podwójne ścianki, między którymi krąży woda, służąca do regulowania temperatury podczas koagulacji.

Mleko ogrzewa się do 20°C.

W osobnym naczyniu wytwarza się na każde 100 litrów mleka zbieranego roztwór 250 cm³ kwasu siarkowego o 66°Bé w 9-ciekrotnej objętości wody. Kwaśny ten roztwór ogrzewa się również do 20°C. Rozumie się, że ilość wody dodawana do kwasu nie jest stała, lecz może być zmieniana w szerokich granicach.

Puszczą się w ruch mieszadło, aby wprowadzić w ruch mleko, w celu ułatwienia równomiernego i prawidłowego rozprowadzania kwaśnego roztworu w mleku.

Polowę przygotowanego kwaśnego roztworu wprowadza się obecnie do mleka, najlepiej kilkoma rurami, rozmieszczonymi w jednakowych odstępach w masie mleka, i w dalszym ciągu porusza płynną masę.

Po około półgodzinnym mieszaniu mleka z pierwszą porcją kwasu, dodaje się w ten sam sposób pozostałą część przygotowanego kwasu.

Po skończonym dodawaniu kwasu rozpoczyna się od razu ogrzewanie do pożądanej temperatury utrzymując mieszadło w ruchu, aby kazeina mogła w dalszym ciągu pozostać zmieszana ze swą serwatką. Jak zaznaczono powyżej, pomiędzy rozpoczęciem ogrzewania, a zakończeniem koagulacji może upłynąć pewien przeciąg czasu.

Po skończonym ogrzewaniu kazeinę wyciąga się z serwatki za pomocą odpowiednich środków, a następnie wyciąka ją w celu zmniejszenia w niej zawartości wody, po czym kazeinę się rościara, aby ułatwić przeprowadzenie jej potem do roztworu koloidalnego.

Kazeina, przygotowana w wyżej opisanym sposobie, jest odpowiednia do wytwarzania włókien przędzalniczych o doskonałej wytrzymałości i miękkości.

Jeżeli jednakże z jakiegokolwiek powodu pożądana jest wytwarzanie włókien o większej wytrzymałości, a mniejszej miękkości, to ilość kwasu siarkowego należy zmniejszyć aż do dolnej granicy, to jest do 170 cm³ na każde 100 litrów mleka, otrzy-

mując w ten sposób włókna stopniowo coraz mocniejsze, lecz coraz mniej miękkie, w miarę stosowania coraz mniejszych ilości kwasu.

Po osiągnięciu tej dolnej granicy istnieje jednak zawsze niebezpieczeństwo nieregularnego przędzenia, a przede wszystkim pogorszenia jakości produktu ostatecznego.

Na odwrót, chcąc zwiększyć miękkość stosuje się większą ilość kwasu ze szkodą dla wytrzymałości włókna.

Podczas koagulacji temperatura może być również nieco niższa od 20°C, podanych w przykładzie powyższym, lub nieco wyższa.

Drugi okres przeprowadzania sposobu polega na wytwarzaniu roztworu koloidalnego, rościęczeniu i umożliwieniu dojrzewania kazeiny.

Wszystkie kazeiny z mleczną i kwasową właściwością, a także kazeiny według niniejszego wynalazku, jeżeli tylko zostały dostatecznie odmineralizowane, rozpuszczają się we wszystkich alkaliach i w połączeniu z nimi tworzą roztwory koloidalne mniej lub bardziej lepkie.

Do wytwarzania koloidalnego roztworu kazeiny, nadającego się do przędzenia, nadają się jedynie wodorotlenek sodowy i wodorotlenek potasowy. Wszelkie inne środki zasadowe, nawet zestawione ze sobą w najrozmaitszych stosunkach, dają koloidalne roztwory kazeiny nie nadające się do przędzenia. Fakt ten, stwierdzony podczas licznych doświadczeń, dotyczy nie tylko kazeiny przędzalniczej według wynalazku niniejszego, lecz także wszelkich kazein handlowych, czy to mlecznych, czy to kwasowych.

W praktyce zaleca się, jako rozpuszczalnik zasadowy stosować jedynie wodorotlenek sodowy, ponieważ jest on tańszy od wodorotlenku potasowego, a wyniki daje takie same. Wykryte również, że można stosować mieszaninę wodorotlenku

sodowego i potasowego w najrozszerzonych stosunkach, a różnica polega jedynie na zwiększeniu kosztów w miarę zastępowania części wodorotlenku sodowego — potasowym.

Można również stosować drobne ilości innych środków zasadowych, których dodaje się albo bezpośrednio do wodnego roztworu wodorotlenku sodowego lub potasowego, albo do mieszaniny obu tych wodorotlenków, albo też do koloidalnego roztworu kazeiny, uprzednio wytworzonego przy pomocy wodorotlenku sodowego albo potasowego albo ich mieszaniny. Dodatki te stosuje się w celu zmiany nieco właściwości koloidalnego roztworu kazeiny. Ilość tych dodatków należy zresztą ściśle ograniczyć, gdyż w przeciwnym razie koloidalny roztwór kazeiny utraciłby swe wartości przędzalnicze.

Innymi słowy czynnik zasadowy, stosowany do wytwarzania koloidalnego roztworu kazeiny, powinien składać się przeważnie z wodorotlenku sodowego albo potasowego, przy czym ta przewaga dotyczy nie objętości roztworu rozpuszczalnika, lecz jego mocy zobojętniania.

Ilość wodorotlenku sodowego, jaką należy stosować w celu otrzymania koloidalnego roztworu kazeiny odpowiedniego do wytwarzania włókien sztucznych, oznacza się przyjmując 24°C jako podstawową temperaturę, stosowaną podczas rozpuszczania kazeiny i podczas jej późniejszego dojrzewania. Zresztą ilość wodorotlenku sodowego można nieco zmniejszyć, jeśli zastosowana temperatura jest wyższa od podanej powyżej, i na odwrót ilość wodorotlenku należy nieco zwiększyć przy niższej temperaturze. Nie ma jednakże odwrotnej proporcjonalności między ilościami alkaliów a temperaturą, gdyż głównie ilość alkaliów wpływa na rozpuszczalność kazeiny, podczas gdy temperatura wywiera wpływ głównie na lepkość, gęstość, objętość i dojrzewanie roztworu koloidalnego.

Przy stałej ilości użytego wodorotlenku sodowego wyższej temperaturze odpowiada większa objętość i gęstość, jak również mniejsza lepkość i szybsze dojrzewanie koloidalnego roztworu.

Wskutek tego też nie należy się zmuszać wykraczać poza średnią temperaturę 24°C.

Jeżeli np. stopniowo przekroczymy się temperaturę 35°C, to gęstość staje się nadmierna, a lepkość niepotrzebnie duża w porównaniu z lepkością potrzebną do przędzania, a przede wszystkim nadejdzie niebezpieczeństwo pogorszenia się jakości produktu ostatecznego. I na odwrót w temperaturze poniżej 14°C najniepotrzebniej przedłuża się bardzo czas dojrzewania i trudno jest, a nawet zupełnie nie można otrzymać żądanej objętości roztworów koloidalnych.

Stosując specjalne rościeliszaliki, opisane poniżej, można zwiększyć gęstość koloidalnego roztworu kazeiny nie zmieniając jego właściwości przędzalnych, (a nawet je polepszając). Rościeliszaliki te wpływają zawsze na gęstość i na objętość roztworu w jednakowym stopniu bez względu na to, jaką temperaturę stosowano podczas wytwarzania i dojrzewania, tak iż różnice gęstości i objętości między koloidalnymi roztworami kazeiny przędzalniczej pozostają praktycznie biorąc niezmienione w stosunku do siebie w różnych temperaturach.

Poniżej dla lepszego wyjaśnienia tej części wynalazku podano różne przykłady wytwarzania koloidalnych roztworów kazeiny przędzalniczej.

Przykład A. Zastosowanie wysuszonej kazeiny, nie przemytaj po koagulacji.

Określoną ilość wysuszonej i restartaj kazeiny umieszcza się w odpowiednim naczyniu, zaopatrzonym w mieszadło, podwójne dno i podwójne ścianki, między którymi krąży woda, służąca do regulowa-

nia temperatury podczas rozpuszczania, rozciekania i dojrzewania koloidalnego roztworu kazeiny.

Na każde 100 kg wysuszonej kazeiny, zawierającej normalną procentową ilość wody, wlewa się do naczynia 200 litrów wody, uprzednio ogrzanej do 24°C, i miesza równomiernie z kazeiną w naczyniu. Można również najpierw wlać wodę do naczynia, a potem wprowadzić kazeinę.

Po 2 — 3 godzinnym mieszaniu wody z kazeiną wprowadza się do naczynia roztwór zawierający na każde 100 kg wysuszonej kazeiny 23 litry ługu sodowego o 35°Bé i 77 litrów wody uprzednio ogrzanych do 24°C, przy czym masę energicznie się miesza w celu szybkiego i równomiernego rozprowadzenia ługu sodowego w roztworze kazeiny. Gdy mieszanina stanie się jednorodna, mieszanie można osłabić lub też mieszać jedynie z przerwami. Temperaturę najlepiej utrzymywać stałą, to jest 24°C. Należy zaznaczyć, że zamiast ługu sodowego o 35°Bé można oczywiście użyć odpowiednią ilość suchego wodorotlenku sodowego, uprzednio rozpuszczonego w wodzie. Tak samo postępuje się przy użyciu wodorotlenku potasowego zamiast sodowego biorąc pod uwagę, że w niezmienionej temperaturze 24°C ilość użytego wodorotlenku potasowego musi odpowiadać zasadowości czyli sile zobojętniania 23 litrów ługu sodowego o 35°Bé na każde 100 kg suchej kazeiny, zawierającej 10% wody. Jeżeli procentowa ilość wody w użytej kazeinie jest większa albo mniejsza, to należy odpowiednio zmienić ilość wody i alkaliów dodawanych do kazeiny.

Po rozpuszczeniu kazeiny i stopniowym zwiększeniu się gęstości i lepkości masy (następuje to w ciągu kilku godzin, zależnie od rodzaju użytej kazeiny względnie od tego, czy do koagulacji była użyta mniejsza lub większa ilość kwasu w niezmienionej temperaturze 24°C) uskutecznia się stopniowe rozpuszczanie, tak żeby

wyrównać wzrost gęstości koloidalnego roztworu podczas jego dojrzewania.

Dodawanie rozciekań alkaliów uprzednio ogrzanych do 24°C uskutecznia się małymi porcjami, aby uniknąć niekorzystnego zbyt mocnego rozciekania od razu, co by zakłóciło prawidłowy i stopniowy wzrost gęstości, niezbędny do umożliwienia późniejszego dodawania rozciekań alkali, aż do osiągnięcia żądanej objętości koloidalnego roztworu bez utraty prądu właściwości prądniczych.

Po osiągnięciu żądanej objętości i gęstości koloidalnego roztworu zatrzymuje się wzrost gęstości obniżając nieco temperaturę roztworu, dzięki czemu roztwór zostaje utrwalony na pewien czas tak, iż można go przenieść do prądzarek bez utraty przezeń uprzednio nabytych charakterystycznych właściwości. Jest to bardzo ważne dla prawidłowego prądu, co by inaczej trudno było osiągnąć.

Współdziałanie wyżej wspomnianych czynników i czas potrzebny do rozpuszczenia, dojrzewania i zwiększenia objętości koloidalnego roztworu kazeiny mogą podlegać zmianom w dość szerokich granicach, ponieważ czas ten zależy nie tylko od żądanej objętości i gęstości, lecz także od rodzaju użytej kazeiny, od rodzaju rozciekań alkaliów oraz od temperatury, stosowanej podczas rozpuszczania kazeiny w alkaliach i podczas następującego potem dojrzewania.

Kazeina, otrzymana przy stosowaniu na każde 100 litrów zbieranego mleka 250 cm³ kwasu siarkowego o 66°Bé w sposób wyżej opisany, rozpuszczona jak podano powyżej w stałej temperaturze 24°C i rozcieczona wodą wodociągową, wymaga zwykle 48 godzin do dojrzewania, aby osiągnąć gęstość i lepkość odpowiednią do prądu oraz objętość 550 — 600 litrów na każde 100 kg użytej suchej kazeiny. Jeżeli potądzana jest mniejsza objętość, to nie zmieniając pozostałych czynników, czas

dojrzwiania można nieco skrócić. Jeżeli pożądana jest większa objętość, to czas dojrzwiania można przedłużyć, lecz tylko do pewnej granicy, gdyż okazało się, że np. po 96 godzinach zachodzi niebezpieczeństwo pogorszenia właściwości otrzymywanych włókien przędzalniczych.

Również ilość kwasu, użyta do koagulacji kazeiny, a w słabszym stopniu także rodzaj użytego kwasu odgrywają ważną rolę, o ile chodzi o lepkość, gęstość i objętość zasadowego roztworu kazeiny. Im większa jest ilość kwasu, użyta do koagulacji kazeiny, tym wolniej i tym mniejszą osiąga się lepkość, gęstość i objętość zasadowego roztworu koloidalnego. I odwrotnie: stopniowo coraz mniejszej ilości kwasu odpowiada stopniowo coraz szybciej osiągnięta i coraz większa lepkość, gęstość i objętość roztworu. Przesadzając w jednym lub drugim kierunku można otrzymać roztwory trudne do przedzenia i dające gorsze włókna.

A zatem przy użyciu kazein o różnych właściwościach, wskazanych powyżej, zaleca się, a w wymienionych przypadkach trzeba koniecznie zmienić również początkową objętość kazeiny. W wyżej podanym przykładzie objętość początkowa po dodaniu roztworu wodorotlenku sodowego wynosi 400 litrów na każde 100 kg użytej kazeiny. Tę objętość można nieco zwiększyć lub zmniejszyć, lecz zaledwie w wąskich granicach, ponieważ przez zwiększenie objętości za pomocą większego dodatku wody, przy pozostałych czynnościach niezmiennych, zostaje opóźnione dobre rozpuszczenie kazeiny i wytworzenie lepkości i gęstości ze względu na późniejsze dodatki rozcieńczalników. Jeżeli zastosuje się zbyt wielką objętość początkową, to regularny przebieg procesu może być bezprowrotnie zakłócony. Z drugiej strony zmniejszenie objętości początkowej utrudnia (a nawet zupełnie uniemożliwia, jeśli objętość początkowa jest zbyt mała) pra-

widlowe wprowadzanie alkaliów do kazeiny, a tym samym dobre rozpuszczenie.

Objętość, podana powyżej, jest normalna dla wskazanego typu kazeiny. Przy wytwarzaniu kazeiny skoagulowanej większą ilością kwasu zaleca się nieco zmniejszyć objętość roztworu początkowego i na odwrót zwiększyć ją przy wytwarzaniu kazein, koagulowanych mniejszą ilością kwasu.

Kazeinę, która była przemylwana przed wysuszeniem, rozpuszcza się w taki sam sposób, jak kazeinę nieprzemyltą, z tą różnicą, że ilość użytych alkaliów zmniejsza się odpowiednio do mniejszej ilości kwasu pozostałego w kazeinie dzięki przemylciu.

Przykład B. Rozpuszczanie kazeiny nie suszonej, to jest zawierającej pewną ilość procentową kwaśnej serwatki, prowadzi się jak następuje.

Kazeinę skoagulowaną i ogrzaną w jej serwatce, jak wskazano powyżej, oraz odsączoną stłacza się, aby zmniejszyć zawartość w niej serwatki do ilości nie większej od 200% wagowych suchej kazeiny, w celu ułatwienia późniejszego rozcierania wyściągniętej kazeiny.

Kazeinę umieszcza się w naczyniu, jak opisano powyżej, bez dodawania wody, którą w tym przypadku zastępuje serwatka, pozostała w kazeinie. Następnie dodaje się roztworu wodorotlenku sodowego o 35°Bé, do którego uprzednio dodano ilość wody potrzebną, jak wskazano powyżej, do osiągnięcia 400 litrów na każde 100 kg kazeiny, zawsze w stosunku do suchej wagi kazeiny, zawierającej normalny procent wody, to jest 10%. Później postępowanie jest takie samo jak w przykładzie A.

Do rozcierania koloidalnego roztworu kazeiny podczas jego dojrzwiania można stosować wiele rozcieńczalników. Woda jest oczywiście najtańszym z nich. Przy czym można stosować wodę wodociągową lub oczyszczoną. Woda destylowana nie da-

je korzyści równoważących jej koszt. Serwatkę, pozostałą w kaseinie po jej koagulacji i wyosobnieniu, można również zastosować po zobojętnieniu. W tym przypadku gęstość i objętość otrzymanego roztworu koloidalnego są nieco większe od gęstości otrzymywanej przy użyciu wody jako rozcieńczalnika.

Wodę albo serwatkę, stosowane jako rozcieńczalniki można również bardzo słabo zalkalizować, lecz uprzednio należy odjąć odpowiednią ilość alkaliów od zasadowego roztworu wodorotlenku sodowego, przeznaczonego do rozpuszczania kazeiny.

Jeżeli jako rozpuszczalnik stosuje się niezobojętnioną serwatkę, częściowo zobojętnioną serwatkę lub słabo zakwaszoną wodę, to przydatność produktu ostatecznego do przedzenia zostaje obniżona, zato nieco wzrasta zdolność do koagulowania się koloidalnego roztworu kazeiny.

Jako rozcieńczalnik można również stosować (zależnie od pożądanego wyniku) roztwory obojętne, słabo zasadowe albo kwaśne, wytworzone z soli potasowcowych kwasów mrówkowego, mlekowego itd.

Roztwory, zawierające małe ilości siarczanów albo dwusiarczynu sodowego lub podobnych, użyte jako rozcieńczalniki, zwiększają gęstość, a tym samym objętość koloidalnego roztworu kazeiny i mogą być stosowane, o ile wynik taki jest pożądanym. Roztwory mydła działają w taki sam sposób i można je z powodzeniem stosować w celu otrzymania większej gęstości oraz wprowadzać jednocześnie do roztworu kazeiny zmydlony tłuszcz.

Nieraz ważne jest wprowadzanie do koloidalnych roztworów kazeiny przyspieszaczy koagulacji, aby spowodować dokładniejszą i szybszą koagulację włókienek bez zmiany kwaśnej kąpieli koagulującej.

Niektóre z wyżej wskazanych rozcieńczalników są odpowiednie również do zwiększania nieco zdolności koloidalnego roztworu kazeiny do koagulowania się; tak

więc, jeżeli pożądana jest szybka i energiczniejsza koagulacja włókien, to można się wprowadzać do koloidalnego roztworu kazeiny siarczek węgla za pomocą najbardziej odpowiednich środków i w najbardziej odpowiedniej chwili.

Można np. potraktować mydło siarczkiem węgla w obecności wodorotlenku sodowego i małej ilości wody i ogrzewać masę do umiarkowanej temperatury; po skończonej reakcji dodaje się więcej wody, aby osiągnąć żądaną objętość roztworu mydła, który przybiera odcień pomarańczowy, jeśli zabieg wykonuje się prawidłowo.

Do koloidalnego roztworu kazeiny dodaje się określoną ilość tego roztworu mydła, najlepiej na kilka godzin przed przedzeniem.

W ten sposób osiąga się jednocześnie trzy wyniki: zwiększa się objętość koloidalnego roztworu kazeiny bez obniżania jego gęstości, przyspiesza się koagulację wbrew opóźniającemu działaniu mydła oraz zwiększa się miękkość włókien przędzalniczych (do tego samego celu można również stosować inne substancje, np. glicerynę itd., jednak zawsze przy obróbce siarczkiem węgla).

Natomiast, jeżeli wprowadzanie zmydlonego tłuszczu do koloidalnego roztworu kazeiny nie jest pożądanym, to roztwór wodorotlenku sodowego można potraktować siarczkiem węgla i ten roztwór można stosować zamiast powyższego, biorąc pod uwagę ilość użytego wodorotlenku sodowego, którą co najmniej częściowo należy odjąć od ilości alkaliów, jakiej należy użyć do uprzedniego rozpuszczania kazeiny.

Siarczek węgla można również wprowadzać bezpośrednio do koloidalnego roztworu kazeiny najlepiej w postaci pary albo w jakiegokolwiek innej postaci, odpowiedniej do zamierzonego celu.

Do koloidalnego roztworu kazeiny, najlepiej na kilka godzin przed rozpoczęciem przedzenia, można np. dodać określoną

ilość procentową koloidalnego lepkiego roztworu wiskozy. W tym przypadku jednak otrzymane włókna przędzalnicze nie składają się już z samej substancji organicznej pochodzenia zwierzęcego, ponieważ zawierają pewną ilość procentową celulozy, dodaną do roztworu kazeiny. Wskutek tego ilość procentowa azotu jest mniejsza, a właściwości produktu ostatecznego ulegają zmianie, tak iż produktu takiego nie można już nazywać wełną syntetyczną.

Dzięki wprowadzaniu do koloidalnego roztworu kazeiny różnych ilości procentowych celulozy w postaci roztworu wiskozowego otrzymuje się specjalnego typu włókna sztuczne, posiadające właściwości pośrednie między właściwościami włókien złożonych z samej celulozy a właściwościami syntetycznej wełny złożonej z samej kazeiny. Nowe te produkty można określić w następujący sposób:

a. „syntetyczna wełna jedwabna” albo wełna „serynowa” powstaje, gdy ilość procentowa kazeiny jest większa od ilości procentowej celulozy, ponieważ otrzymane włókna przędzalnicze zawierają azot w ilości przewyższającej 7%, a termiczne właściwości tych włókien są zbliżone do właściwości naturalnego jedwabiu i naturalnej wełny.

b. „Wełna bawełniana” powstaje, gdy ilość procentowa kazeiny jest mniejsza od ilości procentowej celulozy, ponieważ otrzymane włókna przędzalnicze zawierają azot w ilości mniejszej niż 7%, a właściwości termiczne tych włókien odpowiadają właściwościom „zimności” roślinnych włókien przędzalniczych.

Ważna cecha wynalazku niniejszego polega na tym, że do wytwarzania tych włókien mieszanych z kazeiny i celulozy, chociaż z większymi trudnościami, jednak można stosować kazeinę mleczną i kwasową, koagulowane bez nadmiaru kwasu. Jest to możliwe dzięki temu, że dodatek wiskozy celulozowej do roztworu kazeiny zmie-

nia jego właściwości. Istotnie, roztwory zasadowe tych kazein są tym odpowiedniejsze, im większa jest ilość procentowa wiskozy celulozowej, dodana do roztworu kazeiny.

Wreszcie, dodając do zasadowych roztworów kazeiny roztwory krzemianów potasowych, najlepiej krzemianów potasowego i sodowego, albo zasadowych lub obojętnych roztworów rozpuszczalnych metali, otrzymuje się mineralizowaną wełnę syntetyczną.

Wszystkie koloidalne roztwory czystej kazeiny albo kazeiny zmieszanej z innymi substancjami, jak opisano powyżej, należy przed przyrządzeniem przespęczyć raz albo kilkakrotnie za pomocą odpowiednich środków.

Jak opisano powyżej, pierwszy zabieg sposobu według wynalazku polega na wytwarzaniu podstawowego materiału kazeinowego, a drugi zabieg — na wytwarzaniu koloidalnego roztworu kazeiny. Poniżej opisano trzeci zabieg sposobu, polegający na przedzeniu zasadowego koloidalnego roztworu kazeiny samego lub roztworów kazeiny i wiskozy z dodatkiem lub bez dodatku rozpuszczalnych substancji mineralnych oraz na koagulowaniu nitki.

Przędzenie roztworu samej kazeiny można przeprowadzać za pomocą tych samych urządzeń, jakie się już stosuje do wytwarzania włókien wiskozowych, zmieniając nieco naczynie do kąpieli koagulacyjnej, dysze przędzalnicze itd. Przędzenie mieszanych roztworów kazeiny i wiskozy, jeśli ilość procentowa wiskozy w roztworze przewyższa 35%, nie wymaga zmian urządzenia.

Wykryto, że szybkość przędzenia, to jest szybkość, z jaką nitki wysuwają się z otworów przędzarki, zanurzonej w kąpieli koagulacyjnej, może się wahać od 80 do 120 m/min, zależnie od stopnia lepkości koloidalnego roztworu kazeiny. Szybkość ta jest prawie dwa razy większą od szyb-

kości zwykle stosowanej przy wytwarzaniu włókien wiśniowych, wobec czego konieczne jest stale zwiększenie drogi różnych nitczek w kwaśnej kąpeli koagulującej, po ich wyjściu z otworów prądnarki. Nitki wytworzone z roztworów kazeiny koagulują się wolniej i trudniej, niż nitki wiśniowe. Wskutek tego ta kwasowość kąpeli koagulującej musi być większa, tak iż stężenie kwasu w kąpeli koagulującej musi prawie dwukrotnie przewyższać stężenie kąpeli koagulującej, stosowanej przy wytwarzaniu włókien wiśniowych. Również i temperatura musi być wyższa, a mianowicie winna wynosić 48 do 58°C. Można z dobrym wynikiem stosować temperaturę 52 — 53°C.

Zaleca się stosować mniejszą kwasowość i ewentualnie także niższą temperaturę kąpeli, a natomiast zwiększyć długość przejścia, a tym samym czas zanurzania nitki w kwaśnej kąpeli koagulującej. Jeżeli np. zamiast prądzenia na cewki połączone jest wytwarzanie luźnych pasm wełny syntetycznej, to długość przejścia nitki przez kwaśną kąpiel koagulującą można łatwo zwiększyć, przy czym otrzymuje się produkt lepszy i gładziej oraz unika się wytwarzania odpadków albo otrzymuje się ich bardzo mało.

Przy prądzeniu z dużą szybkością i bezpośrednio na cewki zaleca się, a czasem trzeba przeprowadzać nitki, opuszczające kąpiel koagulacyjną, po przecie szklanym lub z innego odpowiedniego materiału, aby usunąć z nich część środka koagulującego.

Poniżej podano przykłady odpowiednich do użytku kąpeli koagulujących.

Przykład I. Przygotowuje się wodny roztwór kwasu siarkowego i siarczanu sodowego, przy czym kąpiel zawiera 140 cm³ kwasu siarkowego o 66°Bé i 460 g siarczanu sodowego na każdy litr kąpeli. Roztwór może zawierać sole glinowe, najlepiej siarczan glinowy albo alun potasowy. Do-

brane jest również dodawać małe ilości soli cynowych, np. octanu cyny.

Przykład II. Przygotowuje się roztwór kwasu siarkowego, siarczanu glinowego (albo alunu potasowego) i chlorku sodowego tak, iż kąpiel zawiera w litrze 180 g kwasu siarkowego o 60°Bé, 180 — 200 g siarczanu glinowego i 75 g chlorku sodowego. Ilość siarczanu glinowego i chlorku sodowego można zmieniać odpowiednio do zamierzonego celu, biorąc pod uwagę, że działanie soli glinowych przyspiesza twerdnienie nitki natychmiast po skoagulowaniu, obecność zaś chlorku sodowego w kąpeli ułatwia nadawanie nierozpuszczalności przez sole glinowe. Podczas przygotowywania takich roztworów należy unikać ogrzewania ich, aby uniknąć przemiany części kwasu siarkowego w sole. Do tego roztworu można również dodawać małe ilości innych soli.

Jeżeli koloidalny roztwór kazeiny zawiera siarczki węgla, to dobrze jest stosować jako czynnik koagulujący pierwszą z kąpeli wskazanych powyżej.

Przy prądzeniu mieszanych roztworów kazeiny i wiakoz pierwszą kąpiel jest również najlepsza, a ilość użytego kwasu siarkowego można stopniowo zmniejszać do 55% ilości podanej powyżej, odpowiednio do większej lub mniejszej ilości procentowej wiakoz dodawanej do roztworu kazeiny. Im większa jest ilość procentowa wiakoz, tym mniejsza może być ilość kwasu w kąpeli koagulującej. Również i temperatura kąpeli może być nieco niższa.

Czwarty okres sposobu wytwarzania włókien przędzalniczych według wynalazku polega na obróbce potrzebnej do nadania nierozpuszczalności otrzymanym nitkom oraz do odkwaszenia ich.

Nitki otrzymane po koagulacji wykazują mocny odczyn kwaśny. Wskutek tego też niezbędne jest usunięcie z nich kwasu, który pogarszałby właściwości produktu ostatecznego po wysuszeniu. Aby to

zakutecznić, nitki wytworzone z samej kaseiny przemyna się w wodzie białej, co wymaga kilku godzin, jeśli produkt jest w pasmach, natomiast jeżeli nitki są nawinięte na cewki, to przemynanie trwa 16 -- 24 godzin. Mieszane nitki kaseinowo-celulozowe, nawinięte na cewki, wymagają przemynania kilkodniowego.

Przemynania nie można wykonywać bezpośrednio po skoagulowaniu nitek, ponieważ nitki złożone z samej kaseiny rozpuściłyby się, nitki zaś mieszane, złożone z kaseiny i celulozy, zostałyby mocno uszkodzone. Wobec tego też należy nitki uprzednio poddać obróbce mającej na celu nadanie im nierozpuszczalności.

W tym celu stosuje się wodne roztwory aldehydu mrówkowego, najlepiej z dodatkiem chlorku sodowego, mającego regulować lub w ogóle zapobiegać pęcznieniu włókien w pierwszym okresie przeprowadzania sposobu.

Wodny roztwór chlorku sodowego, mniej niż 10%-owy, powoduje pęcznienie włókien kaseinowych. Natomiast roztwory o stężeniu powyżej 10% działają ściągająco. Wskutek tego jest bardzo dobrze regulować pęcznienie włókien w kąpeli nadającej nierozpuszczalność stosując odpowiednią ilość chlorku sodowego, który współdziała przy nadawaniu nierozpuszczalności za pomocą soli glinowych, jeżeli sole te stosuje się wraz z aldehydem mrówkowym.

Można stosować roztwór o jednym tylko stężeniu, a mianowicie 90 części 12%-owego wodnego roztworu chlorku sodowego i 10 części 40%-owego roztworu aldehydu mrówkowego z dodatkiem lub bez dodatku soli glinowych. Zresztą zaleca się, a nawet jest bardzo ważne, stosowanie rozmaitych roztworów o stopniowo wzrastających stężeniach rozpoczynając obróbkę nitek roztworami o słabych stężeniach, np. roztworem zawierającym 99 części wodnego roztworu chlorku sodowego i 1 część 40%-

owego aldehydu mrówkowego, i stopniowo stosując roztwory coraz bardziej stężące.

Postępowanie jest takie same przy ewentualnym dodawaniu soli glinowych, podczas gdy przy utyciu chlorku sodowego zaleca się nie obniżać stężenia roztworu poniżej 10%, aby uniknąć nadmiernej szkodliwego pęcznienia włókien.

Roztwór, nadający nierozpuszczalność i przygotowany w wyżej opisany sposób, można lekko zakwasić, najlepiej kwasem siarkowym. Z drugiej strony ciągłe samorzutne kwaśnych włókien w roztworze nadającym nierozpuszczalność zwiększa stale kwasowość tego ostatniego roztworu tak, że po przekroczeniu żądanej kwasowości, należy od czasu do czasu zobojętniać alkaliem nadmiar kwasu w kąpeli nadającej nierozpuszczalność.

Jeżeli zasadowych roztworów samej kaseiny albo kaseiny zmieszanej z celulozą nie przedzie się bezpośrednio na cewki albo w wirówkach, jak w przypadku wytwarzania włókien w pasmach, to zaleca się wprowadzać luźne włókna po wyjściu z kąpeli koagulującej do kąpeli złożonej z więcej niż 10%-owego wodnego roztworu chlorku sodowego. Jeżeli do tego roztworu doda się małe ilości soli glinowych, nawet bez dodatku aldehydu mrówkowego, to włókna dostaną się do doskonalej przygotowanej kąpeli nadającej nierozpuszczalność i pooddzielają się lepiej jedne od drugich, niż gdyby były wprowadzone do pustego naczynia i zatrzymane w nim przez pewien czas przed wprowadzeniem do właściwej kąpeli nadającej nierozpuszczalność.

Włókna złożone z samej kaseiny, o ile nie podlegają naprężaniu na cewkach, skraca się w kąpeli nadającej nierozpuszczalność, zwłaszcza jeżeli po koagulacji zanurzy się je do bardzo stężonej kąpeli nadającej nierozpuszczalność. Skręcaniu ulegają włókna luźne albo w pasmach, które stają się kędzierzawe dzięki temu, że nie są naprężone, lecz tracą nieco na cienkości.

jaką osiągnęły podczas przepłukania. Już zanurzenie tych luźnych włókien najpierw do słabo stężonej kąpieli nadającej nierozpuszczalność osłabia znacznie skracanie się włókien, aby jednak całkowicie znieść to skrócenie, nitki nie powinny znajdować się zewnątrz kąpieli bezpośrednio po koagulacji. Należy natomiast nawinąć masę nitki na motowidła, które się następnie zanurza w słabo stężonej kąpieli nadającej nierozpuszczalność, a następnie wprowadzić je do dalszej kąpieli o większym stężeniu i wreszcie do kąpieli o średnim stężeniu. Pasma nitki można obecnie pociąć na kawałki żądanej długości, a następnie wprowadzić do dalszej kąpieli nadającej nierozpuszczalność. W ten sposób otrzymuje się włókna zaledwie słabo skrócone i równo skądziejrzawione.

Po nadaniu nitkom nierozpuszczalności, przemycia się je w wodzie bieżącej, aż do zupełnego odkwaszenia.

Po przemyciu najlepiej potraktować je ostatecznie obojętną kąpielą nadającą nierozpuszczalność.

Wytwarzanie nici przędzalniczych według wynalazku niniejszego można zakończyć w piątym okresie polegającym na obróbce, która ma na celu zmniejszanie włókien.

Włókna przędzalnicze, otrzymane, jak opisano powyżej, są doskonale pod każdym względem, okazała się jednak potrzebna obróbka ich w kąpieli zmniejszającej w odpowiednich temperaturach.

Do tego celu można stosować wodne roztwory sulfonowanego oleju rycynowego, nawet zmieszane z mydłami, emulgującymi się olejami mineralnymi, gliceryną itd. albo z olejami lub tłuszczami zemułgowanymi znanymi sposobami. Ilość procentową olejów lub tłuszczów można zmieniać zależnie od pożądanego wyniku.

Dobrze jest poddawać włókna działaniu kąpieli zmniejszającej jeszcze przed wysuszeniem ich, oczywiście, po zupełnym od-

kwaszenia. Temperatura kąpieli może wynosić 45 — 60°C. Oczywiście, jeżeli warunki zmniejszające właściwe już do kąpieli dalszego roztworu przed przepłukaniem, to obróbka włókien w specjalnej kąpieli zmniejszającej jest zbędna.

Rozumie się, że szczegóły wykonania wynalazku w praktyce nie ograniczają się do szczegółów zawartych w niniejszym opisie podanych jedynie tytułem przykładu i mogących podlegać odpowiednim zmianom i przystosowaniom bez przekraczania zakresu wynalazku, a także rozumie się, że wynalazek niniejszy dotyczy nie tylko opisanego sposobu wytwarzania oraz odmian tego sposobu wytwarzania, lecz także produktów otrzymywanych tym sposobem.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania kaseiny z mleka do wytwarzania włókien, znamienny tym, że do mleka dodaje się nadmiar kwasu w porównaniu z ilością ściśle potrzebną do skoagulowania tak, aby osiągnąć p_H poniżej 4,7.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że w celu koagulacji kaseiny na każde 100 litrów zbieranego mleka dodaje się 160 — 250 cm³ kwasu siarkowego o 66° Bé lub równoważną ilość innego kwasu albo dwóch lub większej liczby kwasów, przy czym kwasu tego lub kwasów dodaje się w dwóch porcjach.

3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że zbierane mleko koaguluje się w temperaturze mniej więcej 20°C.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że kaseinę, otrzymaną z mleka za pomocą kwaśnej koagulacji przy wartości p_H powyżej 4,5, poddaje się dalszej obróbce kwasem.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że do substancji podstawowej albo do substancji podstawowych wprowadza się dodatki substancji mineralnych,

aby otrzymać mineralizowane sztuczne witkine prądnaliczne.

6. Sposób według zastr. 1 — 5, znamieny tym, że kazeinę podczas koagulacji albo po niej obrabia się środkami antyseptycznymi albo wyjaławiającymi, aby zapobiec fermentacji przed suszeniem kazeiny albo podczas niej.

7. Sposób sporządzania koloidalnego roztworu kazeiny wytworzonej sposobem według zastr. 1 — 6, znamieny tym, że kazeinę rozpuszcza się w roztworze wodorotlenku sodowego albo potasowego, użytych osobno lub zmieszanych ze sobą, ewentualnie z małym dodatkiem innych środków zasadowych.

8. Sposób według zastr. 7, znamieny tym, że na 100 kg suchej nieprzemytej kazeiny, zawierającej normalną ilość wilgoci, stosuje się jako rozpuszczalnik mniej więcej 23 litry wodorotlenku sodowego o 35° Bé lub wodorotlenku potasowego o mocy, niezbędnej do otrzymania odpowiedniej zasadowości, przy czym dopuszczalne jest użycie ilości wodorotlenku sodowego o 20% większej lub mniejszej od ilości podanej.

9. Sposób według zastr. 7, znamieny tym, że na każde 100 kg suchej kazeiny dodaje się 400 litrów roztworu zasadowego, przy czym dopuszczalne są 20% odstępstwa w dół i w górę od podanej ilości roztworu.

10. Sposób według zastr. 7 i 8, znamieny tym, że rozpuszczanie i następujące potem dojrzewanie alkalicznego koloidalnego roztworu kazeiny uskutecznia się w temperaturze między 14°C — 34°C, a najlepiej w temperaturze 24°C.

11. Sposób według zastr. 7 — 10, znamieny tym, że temperaturę koloidalnego roztworu kazeiny obniża się po skończonym jego dojrzewaniu, aby utrwalić na pewien czas lepkość i objętość roztworu koloidalnego.

12. Sposób według zastr. 8, znamieny tym, że zasadowy koloidalny roztwór kazeiny poddaje się dojrzewaniu stosując

niższe lub wyższe temperatury w podanych granicach, aby grzydlony albo upiśdł dojrzewanie i zmniejsić lepkość i objętość roztworu.

13. Sposób według zastr. 8, znamieny tym, że zasadowy roztwór kazeiny podczas jego dojrzewania powoli i stopniowo rozcieńcza się w celu zwiększenia objętości, przy utrzymywaniu stałej lepkości.

14. Sposób według zastr. 8 i 13, znamieny tym, że koloidalny roztwór kazeiny rozcieńcza się specjalnymi rozcieńczalnikami w celu zwiększenia objętości roztworu kazeiny nie obniżając jego lepkości.

15. Sposób według zastr. 7 — 14, znamieny tym, że roztwór koloidalny kazeiny rozcieńcza się serwatką, otrzymaną przy koagulacji kazeiny, zubożoną albo niezubożoną lub zalkalinowaną, lub roztworem mleczanu sodowego, mrówczanu sodowego, roztworem siarczanów, dwusiarczanu sodowego albo roztworem mydła.

16. Sposób według zastr. 7 — 14, znamieny tym, że do zasadowych koloidalnych roztworów kazeiny dodaje się siarczku węgla w celu przyspieszenia koagulacji kazeiny.

17. Sposób według zastr. 16, znamieny tym, że dodawanie siarczku węgla uskutecznia się za pośrednictwem innej substancji, potraktowanej uprzednio siarczkiem węgla w obecności wodorotlenku sodowego, np. mydła, gliceryny itd. lub wiakoz.

18. Sposób według zastr. 7 — 17, znamieny tym, że zasadowy koloidalny roztwór kazeiny mlecznej lub kwasowej miesza się z mniejszą lub większą ilością procentową koloidalnego roztworu wiakoz celulozowej, używanego do wytwarzania rayonu wiakozowego.

19. Sposób według zastr. 18, znamieny tym, że mieszanie roztworów kazeiny i wiakoz uskutecznia się na więcej niż 24 godziny przed zastosowaniem wytworzonej mieszaniny do prądnienia.

20. Sposób według zastrz. 7 — 19, znamieny tym, że do zasadowego roztworu kazeiny samej albo do jego mieszaniny z roztworem wiskozowym, dodaje się roztworu krzemianów potasowców albo zasadowych lub obojętnych roztworów rozpuszczalnych metali w celu otrzymania mineralizowanych włókien przewodzących.

21. Sposób wytwarzania włókien sztucznych z roztworu kazeiny, wytworzonego sposobem według zastrz. 17 — 20, znamieny tym, że niteczki albo włókna otrzymane z zasadowych roztworów samej kazeiny przez przelaczanie tego roztworu przez otworki przedzarki, koaguluje się kwaśnym wodnym roztworem ewentualnie z dodatkiem innych soli o stężeniu nie niższym od stężenia, odpowiadającego 9 litrom kwasu siarkowego o 66° Bé na każde 100 litrów roztworu kwaśnego.

22. Sposób według zastrz. 21, znamieny tym, że do kwaśnej kąpeli koagulującej dodaje się soli glinu albo cyny, użytych osobno albo w połączeniu ze sobą, ewentualnie z dodatkiem siarczanu sodowego, chlorku sodowego albo aldehydu mrówkowego.

23. Sposób według zastrz. 21, znamieny tym, że do kwaśnej kąpeli koagulującej dodaje się chlorku sodowego, ewentualnie z dodatkiem soli glinu albo cyny, siarczanu sodowego lub aldehydu mrówkowego.

24. Odmiana sposobu według zastrz. 21, w zastosowaniu do wytwarzania włókien sztucznych z roztworu zawierającego kazeinę i wiskozę, znamienna tym, że stosuje się kąpiel koagulującą, zawierającą mniej niż 9 litrów kwasu siarkowego o 66° Bé na każde 100 litrów kąpeli.

25. Sposób według zastrz. 24, znamieny tym, że włókna podczas koagulacji wyciąga się.

26. Sposób według zastrz. 21 — 25,

znamieny tym, że włókna po osiągnięciu zanurza się w kąpeli nadającej im nierozpuszczalność.

27. Sposób według zastrz. 26, znamieny tym, że włókna zanurza się do roztworu, zawierającego aldehyd mrówkowy, chlorek sodu, sole glinowe lub kwas.

28. Sposób według zastrz. 26 i 27, znamieny tym, że częściowe nadawanie nierozpuszczalności włóknom, utrzymywanym w stanie naprężonym, uskutecznia się najpierw słabo stężoną kąpielą, aby zapobiec kurczeniu się włókien, a obróbkę uzupełnia się za pomocą kąpeli, nadających nierozpuszczalność, o powyższym stężeniu po poczęciu nitczek na kawałki podługnej długości, aby osiągnąć skądierzawienie włókien.

29. Sposób według zastrz. 26 i 27, znamieny tym, że nadawanie włóknom nierozpuszczalności uskutecznia się rozpoczynając obróbkę kąpielą, nadającą nierozpuszczalność, o słabym stężeniu aldehydu mrówkowego, soli glinowych lub kwasu oraz przechodząc stopniowo do kąpeli o coraz większym stężeniu.

30. Sposób według zastrz. 7 — 15, znamieny tym, że do koloidalnego roztworu kazeiny albo jego mieszaniny z roztworem wiskozowym podczas ich dojrzewania albo w pewnej chwili przed przedzieleniem roztworu dodaje się środków zmiękczających.

31. Sposób według zastrz. 16 — 24, znamieny tym, że włókna, otrzymane z koloidalnego roztworu lub koloidalnych roztworów, po odkwaszeniu, lecz przed wysuszeniem, obrabia się w kąpeli zawierającej środek zmiękczający.

Antonio Ferretti

Zastępca: inż. B. Müller
rzeszki patentowy