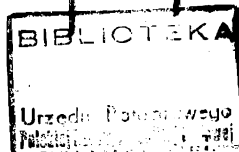


URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 20957.

Kl. 29 b, 3/02.

Leon Lilienfeld
(Wiedeń, Austria).

**Sposób wytwarzania materiałów do wyrobu sztucznych produktów, jak nici, filmów i t. d.
oraz wyrobu tych produktów z materiałów powyższych.**

Zgłoszono 2 lipca 1932 r.

Udzielono 21 stycznia 1935 r.

Pierwszeństwo: 4 lipca 1931 r. (Wielka Brytania).

Wynalazek niniejszy polega na zastosowaniu, jako materiałów wyjściowych do wyrobu materiałów sztucznych, produktów, otrzymywanych przez działanie na ksantogenian celulozy jednego lub kilku odpowiednich związków organicznych, które zawierają w cząsteczce przynajmniej jeden atom azotu, połączony z atomem węgla; przynajmniej jeden atom tlenu, połączony z atomem węgla, oraz przynajmniej jeden atom chlorowca (lub pozostałości kwasowej), połączony z atomem węgla, przyczem jeżeli każdy z tych trzech rozmaitych elementów jest tylko jeden w cząsteczce, wówczas nie więcej niż dwa z nich są połączo-

ne z jednym i tym samym atomem węgla, a jeżeli jeden, dwa lub wszystkie trzy z tych rozmaitych elementów znajdują się w większej liczbie w cząsteczce, wówczas znajduje się między nimi przynajmniej jeden atom azotu, przynajmniej jeden atom tlenu i przynajmniej jeden atom chlorowca (lub innej pozostałości kwasowej), które są rozmieszczone tak, że z jednym i tym samym atomem węgla jest połączonych nie więcej niż dwa z tych trzech rozmaitych atomów, podczas gdy trzeci jest połączony z innym atomem węgla.

Systematyczne doświadczenia, oparte na tej zasadzie, w których dość wielką

liczbą odczynników powyższych typów (nie wyczerpując oczywiście wszelkich możliwości) działano na wiskozę i produkty, otrzymane w ten sposób, przerabiano na materiały sztuczne, wykazały nie tylko, że pomysł ten jest wykonalny, lecz że prowadzi również do wyrobu sztucznych materiałów o niezwyklej wartości technicznej.

Jak zaznaczono powyżej, wynalazek niniejszy polega:

1. na działaniu na ksantogonian celulozy, najlepiej w postaci jego roztworu (wiskozy), jednym lub kilkoma odpowiednimi związkami organicznymi, określonymi na wstępie,

2. na przerabianiu w ten sposób otrzymanych produktów na materiały sztuczne, np. na sztuczne nici.

Z pomiędzy odczynników, któremi według niniejszego sposobu działa się na ksantogonian celulozy, najodpowiedniejsze są związki organiczne, w których cząsteczce przynajmniej jeden atom azotu jest połączony z atomem węgla, przynajmniej jeden atom tlenu jest połączony z drugim atomem węgla i przynajmniej jeden atom chlorowca (lub innej pozostałości kwasowej) jest połączony z trzecim atomem węgla.

Liczne pochodne chlorowcowe pochodnych azotowych lub aminowych, oksy- lub okso-związków, a między nimi pochodne chlorowcowe oksy-amin, to jest związki, które zawierają przynajmniej jedną podstawioną lub niepodstawioną grupę aminową, przynajmniej jedną podstawioną lub niepodstawioną grupę hydroksylową i przynajmniej jeden atom chlorowca (lub innej pozostałości kwasowej), okazały się odpowiednie do działania na ksantogonian celulozy (wiskozę) w myśl niniejszego wynalazku, a według dzisiejszego stanu wiedzy, z pomiędzy nich pochodne chlorowcowe pochodnych aminowych propanolów lub homologów propanolów dają przy niniejszym sposobie doskonałe wyniki.

Zamiast wyszczególnionych wyżej związków można również zastosować jako odczynniki do działania na ksantogonian celulozy, ich pochodne, np. estry lub etery, lub produkty *N*-podstawienia, lub (w razie związków nienasyconych) pochodne dodatkowe.

Oprócz azotu (lub grupy zawierającej azot), tlenu i chlorowca, odczynniki powyższe mogą zawierać siarkę (albo selen lub telur) lub grupę, zawierającą siarkę (lub selen albo telur).

Oprócz tego zamiast samych związków można użyć ciał lub mieszanin ciał, mogących utworzyć związki, mogące działać na ksantogonian celulozy (wiskozę).

Wykonanie niniejszego sposobu jest stosunkowo proste. Część wynalazku, która dotyczy przygotowywania materiałów wyjściowych, polega zasadniczo na połączeniu ksantogonianu celulozy, najlepiej w postaci jego roztworu (wiskozy), z jednym lub kilkoma odczynnikami wyżej wspomnianych typów lub z jedną albo kilkoma wszelkiego rodzaju pochodnymi jednego lub kilku odczynników wyżej wspomnianych typów. W razie potrzeby na ksantogonian celulozy można działać ciałami lub mieszaninami ciał, które albo przez reagowanie między sobą, albo z ciałami, zawartymi (np. dodanymi w tym celu do ksantogonianu celulozy lub wiskozy) w ksantogonianie celulozy lub w wiskozie, mogą wytworzyć jeden lub większą liczbę odczynników wyżej wspomnianych typów lub ich pochodnych.

Wybrany odczynnik lub odczynniki można dodawać do ksantogonianu celulozy podczas procesu siarkowania, np. po utworzeniu się już przynajmniej części ksantogonianu celulozy, albo po procesie siarkowania lecz przed rozpuszczeniem ksantogonianu celulozy, albo w każdym następnym okresie przed zamianą produktu na sztuczny materiał, np. przed przedzeniem.

W patencie polskim Nr 20890 opisany

został sposób, w którym na dwuchlorohydrynę (to jest α -dwuchlorohydrynę) działa się amonjakiem w temperaturze poniżej 100°C , przyczem temperaturę tę utrzymuje się w ciągu trwania wszystkich faz procesu (lub co najmniej w ciągu zasadniczej części trwania procesu łącznie z pierwszymi fazami), dzięki czemu powstają substancje, rozpuszczalne w alkoholu lub w wodzie, ale nierozpuszczalne w eterze. W odmianie opisanego procesu temperatura na początku reakcji i przez początkowy krótki czas może być wyższa od 100°C , jednakże przed rozpuszczeniem produktu temperaturę obniża się poniżej 100°C i utrzymuje ją na tym poziomie podczas wszystkich dalszych faz procesu łącznie z oczyszczaniem i wyodrębnianiem produktu.

Przykłady obejmują traktowanie 1000 części α -dwuchlorohydryny rozmaitymi ilościami roztworu 240 części amonjaku gazowego w alkoholu absolutnym (170, 340, 680, 1185, 1702, 2040 i 2720 części tego ostatniego stosuje się w rozmaitych przykładach), po którym powyższe produkty pozostawia się we wzajemnej reakcji przez pewną liczbę godzin lub nawet do 40 dni, w temperaturze pokojowej albo niższej, np. w 16 — 18°C , lub też przy ogrzaniu do 50°C , w autoklawie przy okresowym lub ciągłym potrząsaniu lub mieszaniu. Można stosować również bardziej rozcieńczony roztwór alkoholowy amonjaku (np. 4%).

W innej odmianie, opisanej w przykładzie 13 wspomnianego patentu Nr 20890, 1000 części 23%-owego wodnego roztworu amonjaku miesza się z 1000 częściami α -dwuchlorohydryny w kotle pod ciśnieniem bez doprowadzania ciepła z zewnątrz. Początkowo temperatura podnosi się do 60 — 70°C i osiąga po 1—2 godzinach 110 — 120°C . Po krótkim czasie gwałtowna reakcja ustaje i masa ochładza się, przyczem podczas ochładzania wydzielają się kryształy NH_4Cl . Ług macierzysty oddziela się przez filtrowanie i odparowuje w 30 —

40°C w próżni. Część pozostałej lepkiej masy, rozpuszczalna w alkoholu, stanowi pożądaný produkt.

Inny podobny sposób polega na rozpuszczaniu α -dwuchlorohydryny w wodzie i na wprowadzaniu gazowego amonjaku.

Inna odmiana polega na wprowadzaniu suchego amonjaku gazowego do ciekłej α -dwuchlorohydryny, oziębianej zapomocą płaszcza, zawierającego wodę z lodu, lub też w inny sposób. Odpowiednią ilość amonjaku wprowadza się bądź jednorazowo w jednej fazie procesu, bądź też w kolejnych fazach.

Z płynnego produktu reakcji może krystalizować chlorek amonu (jeżeli niema dostatecznej ilości wody, któraby go utrzymała w roztworze). Rozpuszczalniki (woda i (albo) alkohol) poddaje się odparowaniu najkorzystniej w temperaturze 30 — 40°C w próżni względnie surowy produkt oczyszcza się zapomocą alkoholu, strącając zapomocą eteru, przyczem eter rozpuszcza niektóre zanieczyszczenia. Otrzymane produkty są to płyny żółte, bardzo lepkie, podobne do gęstego miodu.

Produkty te stosuje się w procesie według niniejszego wynalazku, przyczem nadają się one do reagowania z ksantogenianem celulozy (wiskoza).

Ksantogenian celulozy (wiskoza), użyty w niniejszym wynalazku jako materiał wyjściowy do wyrobu produktów, które następnie mają być zamienione na materiał sztuczny, można przyrządzić jakimkolwiek znany w przemyśle sposobem wiskozowym z niedojrzałej alkalicelulozy lub z alkalicelulozy, która dojrzewała przez krótszy (np. 12—36 godzin) lub dłuższy (np. 48—96 godzin i dłużej) czas. Alkalicelulozę można przygotować albo przez zanurzenie celulozy w nadmiarze roztworu sody żrącej i usunięcie nadmiaru roztworu sody żrącej przez wyciśnięcie, odwirowanie lub w podobny sposób, albo przez zmieszanie celulozy z taką ilością roztworu sody żrą-

cej o takiej mocy, aby od początku nie zmieszać z celulozą ilości sody żrącej, większej od potrzebnej w procesie siarkowania i (lub) w ostatecznej wiskozie (roztworze ksantogenianu celulozy). Skoro ilość sody żrącej, pożądana właśnie w wiskozie została zmieszana z celulożą, nasiarkowaną masę można rozpuścić w samej wodzie, gdy tymczasem, jeżeli do celulozy wprowadzono pewną ilość sody żrącej (ługu), mniejszą od pożądaną w wiskozie, nasiarkowaną masę można rozpuścić w roztworze sody żrącej o takiej mocy, aby wraz z sodą żrącą i wodą, zawartą w nasiarkowanej masie, otrzymać wiskozę, zawierającą żądany procent celulozy i sody żrącej.

Jako sprawdzian zagadnienia, czy celuloza alkaliczna powinna lub nie powinna dojrzeć przed zmieszaniem z dwusiarczkiem węgla, może między innymi służyć pożądana lepkość roztworu, który ma być przerobiony na materiał sztuczny w ogólności, a na nici sztuczne w szczególności, a w związku z tem lepkość omawianej celulozy. W celu nadania roztworowi określonej lepkości alkalicelulozę, wytworzoną z celulozy omawianego rodzaju, poddaje się procesowi dojrzewania, jeśli bez tego dojrzewania ten rodzaj celulozy daje większą lepkość. Jeżeli jednak, jak wynika z pierwszego przypadku, to jest bez dojrzewania, otrzymuje się żądany stopień lepkości, to wówczas dojrzewanie jest zbędne. Ponieważ jednak lepkość rozmaitych znajdujących się na rynku rodzajów celulozy (włókno lniane i miazga drzewna) znacznie się różni, więc kwestja dojrzewania zależy po większej części z jednej strony od żądanej lepkości roztworu produktu, przeznaczonego do wyrobu materiału sztucznego, a z drugiej strony od lepkości danego rodzaju przerabianej celulozy.

Reakcja między wiskożą a jednym lub kilkoma odczynnikami wyżej wspomnianego typu może zachodzić w temperaturze pokojowej lub innej, nieróżniącej się znacz-

nie od temperatury pokojowej. W razie potrzeby jednak reakcja wiskozy z jednym lub kilkoma odczynnikami wyżej wspomnianych typów może być przeprowadzana również w temperaturze wyższej, np. przy 50—70°C.

Powyższe odczynniki można zmieszać z wiskożą w nieobecności lub obecności odpowiednich rozpuszczalników, np. bezwodnego lub wodnego acetonu, wody i t. d.

Stosownie do charakteru wybranego odczynnika lub odczynników wyżej wspomnianych typów i ilości odczynnika lub odczynników, użytych na pewną ilość traktowanego ksantogenianu celulozy, czas między okresem reakcji i przerobienia na materiały sztuczne może ulegać zmianom w stosunkowo szerokich granicach, np. czas potrzebny do filtrowania może wynosić 120 godzin i więcej.

Zamiast ksantogenianu celulozy (wiskozy) lub w domieszcze do niego można użyć jako materiału, na który działa się jednym lub kilkoma odczynnikami wyżej wspomnianych typów, jednego z innych związków celulozowych, zawierających jedną lub większą liczbę grup CSS, np. celulozowy kwas ksanto-tłuszczowy lub dwuksantogenian celulozowy, ester celulozowy kwasu ksantogenowego lub ksantogenian jakiegokolwiek związku celulozowego, np. ksantogenian, otrzymany sposobami według patentów Nr 15127, Nr 17575, Nr 15806, Nr 15788 lub według patentu angielskiego Nr 357167.

Wobec tego w opisie i w zastrzeżeniach wyrażenie „ksantogenian celulozy” lub „wiskoza” oznacza ksantogenian celulozy (wiskozę) oraz wszelkie inne pochodne celulozowe, zawierające przynajmniej jedną grupę CSS.

Ciekawe pod względem technicznym wyniki otrzymuje się, gdy ksantogeniany, otrzymane według jednego z wynalazków, opisanych w patencie Nr 15127 lub w patentach Nr 15806, Nr 15788, Nr. 17575 lub

w patencie angielskim Nr 357167, wprowadza się w zetknięcie z jednym lub kilkoma odczynnikami, których użycie stanowi istotę niniejszego wynalazku.

W razie potrzeby do roztworów produktów, otrzymanych przez działanie wiskozy na jeden lub kilka odczynników wyżej wspomnianych typów, albo do wiskozy przed procesem stykania jej z powyższymi odczynnikami można dodać jednej lub kilku odpowiednich nieorganicznych lub organicznych substancji, używanych w przemyśle jedwabiu wiskozowego, np. gliceryny, glukozy, siarczanu sodu, siarczku sodu, dwusiarczku sodu, siarczanu amonu, krzemianu alkalicznego, glinianu alkalicznego, amonjaku, fosforanu alkalicznego, barwnika niebieskiego, czynnika utleniającego (np. nadtlenku) sulfonowanego oleju tłuszczowego (np. oleju tureckiego), dokładnie rozdrobnionej siarki, proteiny, proteid, fenolu, naftolu, aldehydu lub ketonu. Substancji tych można dodawać w każdym okresie wyrobu, to jest albo do ksantoganianu celulozy przed jego rozpuszczeniem, albo do wiskozy, albo do produktu, otrzymanego wskutek reakcji wiskozy z jednym lub kilkoma odczynnikami wyżej wspomnianych typów.

Drugą część sposobu, mianowicie wytwarzanie materiałów sztucznych, np. sztucznych nici, filmów, taśm i podobnych wyrobów, przeprowadza się tak, że jeden z produktów, otrzymanych w wyniku reakcji wiskozy z jednym lub kilkoma odczynnikami wyżej wspomnianych typów, doprowadza się do postaci materiału sztucznego, a potem traktuje się tak, aby spowodować oddzielenie się od niego części stałych. Najprostszym i najlepszym sposobem jest wprowadzenie produktu zetknięcia wiskozy z jednym lub kilkoma odczynnikami wyżej wspomnianych typów przez odpowiednio ukształtowane otwory do kąpieli koagulacyjnej, np. jakiegokolwiek kąpieli koagulacyjnej, znanej w przemyśle wiskozowym

lub w wyrobie sztucznych materiałów, utworzonej z jakiegokolwiek innych rozpuszczalnych w ługach pochodnych celulozowych, związków celulozowych lub produktów przemiany celulozy.

Kąpiel może wywierać wpływ tylko koagulujący na utworzony roztwór, albo jednocześnie i wpływ uplastyczniający na materiał sztuczny podczas lub po jego skrzepnięciu.

Do przeprowadzania ostatniej odmiany drugiej części niniejszego wynalazku szczególnie odpowiednie są kąpiele koagulacyjne i uplastyczniające, zawierające nie mniej niż 20—30%, najlepiej nie mniej niż 45% H_2SO_4 lub równoważną ilość innego kwasu mineralnego. Jednakże można użyć innych czynników, wywierających podobny wpływ, np. kąpieli, składających się lub zawierających, same przez się lub w domieszcze, jedną lub więcej substancji organicznych, znaczną zawartość jednego lub kilku następujących ciał:

estrów kwaśnych, powstałych z wielozasadowego kwasu nieorganicznego i jednowodorowego lub wielowodorowego alkoholu alifatycznego lub aromatycznego (np. kwasu metylosiarkowego lub etylosiarkowego albo mieszaniny alkoholu metylowego lub etylowego lub jednego z ich wodziałów ze stężonym kwasem siarkowym), albo

kwasu glicerofosforowego, kwasu glicerosiarkowego lub mieszaniny gliceryny ze stężonym kwasem siarkowym, albo

kwasów sulfonowych węglowodorów alifatycznych lub aromatycznych (np. kwasu oksy- (hydroksy) - metylosulfonowego, kwasu metionowego, kwasu metylo- lub etylosulfonowego, kwasu sulfonowego oleju mineralnego, kwasu benzenosulfonowego, kwasu fenolosulfonowego, samego lub w mieszaninie z kwasem siarkowym), albo

kwasów karboksy-organiczno - mineralnych (np. kwasu sulfonodwuoctowego lub kwasu sulfooctowego, samego lub zmieszanego z kwasem siarkowym), albo

aromatycznych sulfokwasów, zawierających azot, samych lub zmieszanych z kwasem siarkowym, albo

kąpieli, w których stosuje się kwas siarkowy, zawierający mniej niż 55% H_2SO_4 , w połączeniu z solami kwaśnymi, np. dwusiarczanem amonu, albo

silnego kwasu siarkowego, zawierającego formaldehyd lub pirydynę, albo inną substancję organiczną, albo

roztworów chlorowców cynku, samych lub zmieszanych z kwasem, albo z inną solą, lub z kwasem i z solą, albo

jakiegokolwiek innego czynnika uplastyczniającego lub równoważnika silnego kwasu mineralnego.

Silny kwas siarkowy, inne kwasy mineralne lub inne czynniki uplastyczniające wspomniane wyżej, można stosować same lub (zależnie od warunków reakcji) zmieszane z jedną lub z kilkoma substancjami nieorganicznymi, np. z jednym lub z kilkoma innymi silnymi kwasami mineralnymi, np. z kwasem chlorowodorowym, kwasem azotowym lub kwasem fosforowym, z solą obojętną lub kwaśną, np. z siarczanem sodu, dwusiarczanem sodu, dwusiarczanem amonu, siarczanem amonu, siarczanem magnezu, siarczanem cynku, dwusiarczkiem sodu, siarczkiem sodu, azotanem sodu lub kwasem borowym. Do czynników uplastyczniających (takich, jak silny kwas octowy, inny kwas mineralny albo inne czynniki uplastyczniające, wspomniane wyżej) lub do mieszaniny tych czynników z innym silnym kwasem lub z jedną albo kilkoma z wyżej wspomnianych substancji nieorganicznych, można dodać (zależnie od warunków, w jakich stosuje się kwasy mineralne lub inne czynniki uplastyczniające) odpowiednią ilość jednej lub kilku substancji organicznych, jak np. gliceryny albo cukru, glukozy albo alkoholu lub soli zasady organicznej, np. soli anilinowej, pirydyny lub soli pirydynowej, aldehydu, kwasu organicznego, np. kwasu octowego, kwa-

su mrówkowego, kwasu mlekowego lub kwasu szczawiowego.

Rozumie się, że w odmianie sposobu według wynalazku, w której stosuje się kąpiele koagulujące, wywierające tylko mały wpływ lub zgoła niewywierające wpływu uplastyczniającego na świeżo skrzepnięty materiał sztuczny, wszystkie odpowiednie kąpiele, znane w przemyśle wiskozowym i wogóle przy wyrobie materiałów sztucznych, zwłaszcza nici, z dowolnych, rozpuszczalnych w ługach pochodnych lub produktów przemiany celulozy i z alkalicznych roztworów celulozy, określone są wyrażeniem „kąpiele koagulacyjne” lub „czynniki koagulacyjne”. Wskutek tego nie tylko tak zwana kąpiel Müllera lub wszelka jej odmiana i (lub) kąpiele, wyszczególnione w odnośnych przykładach, wchodzi w rachubę jako kąpiele koagulacyjne w niniejszym procesie, lecz wszystkie kąpiele, znane w przemyśle wiskozowym, bez względu na to, czy w dodatku do składników czysto koagulujących, jak np. kwasy i (lub) sole kwaśne lub obojętne, zawierają inną organiczną lub nieorganiczną (płynną, oleistą, krystaliczną lub koloidalną) substancję lub substancje, czy też jej nie zawierają.

Odmianę wynalazku, w której stosuje się czynniki uplastyczniające, można również przeprowadzić tak, że przedewszystkiem roztwór wprowadza się przez odpowiednio ukształtowane otwory do kąpeli, która posiada na roztwór wpływ koagulujący oraz mały wpływ uplastyczniający lub nie posiada zupełnie żadnego wpływu uplastyczniającego na świeżo skrzepnięty materiał sztuczny, a potem materiał sztuczny, wstępnie skrzepnięty, traktuje się czynnikiem, który wywiera wpływ uplastyczniający, np. kąpielą, posiadającą znaczną zawartość silnego kwasu mineralnego, zwłaszcza przynajmniej 20—40% monohydratu kwasu siarkowego, lub jakąkolwiek inną kąpielą uplastyczniającą, np. jedną z

wyżej wspomnianych kąpiele uplastyczniających. Wskutek tego też ten ostatni sposób przeprowadzania procesu wymaga zastosowania dwóch kolejnych kąpiele. Druga kąpiel służy do uplastyczniania. Pierwsza kąpiel może być tego rodzaju, że roztwór materiału wyjściowego krzepnie w postaci rozpuszczalnej lub nierozpuszczalnej w wodzie; np. może to być roztwór siarczamu amonu, dwusiarczamu sodu lub rozcieńczonego kwasu siarkowego; albo ciecz, zawierająca siarczan amonu i kwas siarkowy, albo jedna z rozmaitych kąpiele, znanych w przemyśle sztucznego jedwabiu, np. kąpiel Müllera lub podobna. Po przeprowadzeniu na pewnej przestrzeni przez taką kąpiel materiał sztuczny wprowadza się do drugiej kąpiele, działającej uplastyczniająco na skrzepnięty materiał sztuczny, np. do kąpiele, składającej się z jednego lub kilku silnych kwasów mineralnych, lub zawierającej jeden lub kilka silnych kwasów mineralnych, np. nie mniej niż 20—40% H_2SO_4 lub równoważną ilość innego silnego kwasu.

Bez względu na to, czy uplastycznianie przeprowadza się w jednej lub dwóch kąpielach, działanie czynnika uplastyczniającego w kąpiele lub nazewnątrz kąpiele nie może być przeciągane tak długo, aby spowodowało poważne uszkodzenie (lub nawet zniszczenie) skrzepniętego materiału sztucznego. Wskutek tego w przypadkach, w których stosuje się takie kąpiele koagulacyjne i uplastyczniające lub tylko uplastyczniające, które mogą zepsuć skrzepnięty materiał sztuczny, jest rzeczą ważną przerwanie działania na materiał sztuczny, np. nie, czynnika uplastyczniającego w ogólności, a silnego kwasu w szczególności, przez rozpoczęcie procesu opłókiwania w odpowiednim czasie lub przez użycie innych środków, np. przez wystawienie materiałów sztucznych, np. nici, na działanie niskiej temperatury. Sprawdzanie działania czynnika uplastyczniającego w ogólności, a

działanie silnego kwasu w szczególności, przeprowadza się najlepiej przed lub podczas zbliżania się materiału sztucznego lub nici do przyrządu zbiorczego, np. cewek, motowideł, wirówek lub tym podobnych urządzeń. Jedynie wtedy, gdy materiały sztuczne, zwłaszcza nici, zbiera się w bardzo cienkich warstwach, przerwanie działania czynnika uplastyczniającego, a zwłaszcza silnego kwasu mineralnego, można odłożyć na krótki czas. Jednakże ze względów praktycznych zbieranie materiału sztucznego w cienkich warstwach jest niekorzystne.

W razie potrzeby materiały sztuczne, np. nici sztuczne, można poddać dodatkowemu wyciąganiu podczas każdego okresu ich wyrobu, np. między dyszą przędzalniczą i przyrządem zbiorczym, to jest przez poddanie go wyciąganiu, większemu od koniecznego do utworzenia sztucznego materiału lub nici. Wyciąganie to można uskutecznić każdym ze znanych sposobów w kąpiele koagulującej, albo w kąpiele koagulującej i uplastyczniającej, albo między kąpielą koagulującą lub koagulującą i uplastyczniającą i przyrządem zbiorczym, albo wreszcie w obu miejscach. Odległość między przyrządem zbiorczym i kąpielą może być znaczna, przyczem materiał sztuczny lub nie można przeprowadzać dookoła drążków, haczyków, walców zwykłych lub walców różnicowych, umieszczonych w kąpiele koagulacyjnej lub koagulacyjnej i uplastyczniającej, albo między kąpielą koagulacyjną lub koagulacyjną i uplastyczniającą oraz przyrządem zbiorczym, albo w kąpiele koagulacyjnej lub koagulacyjnej i uplastyczniającej, wreszcie między kąpielą koagulacyjną lub koagulacyjną i uplastyczniającą oraz przyrządem zbiorczym. Wyciąganie można również uskutecznić przez zastosowanie bardzo dużej szybkości wyciągania lub przędzenia, np. 100—120 m/min. Znaczną szybkość wyciągania lub przędzenia poleca się wogóle wtedy, gdy

pożądane jest dodatkowe wyciąganie, lecz nie stosuje się specjalnych środków w celu wyciągania materiału sztucznego lub nici.

Inne warunki pracy podczas drugiego okresu procesu, to jest podczas wyrobu sztucznego materiału, np. temperatura kąpieli koagulacyjnej lub kagulacyjnej i uplastyczniającej, czas zanurzenia materiału sztucznego, np. nici, w kąpieli koagulacyjnej lub koagulacyjnej i uplastyczniającej, szybkość wyciągania lub przedzenia, długość przejścia materiału sztucznego, np. nici, przez powietrze między kąpielą koagulacyjną lub koagulacyjną i uplastyczniającą oraz przyrządem zbiorczym, oraz, jeżeli wywiera się dodatkowe wyciąganie, stopień dodatkowego wyciągania można zmieniać w szerokich granicach.

Odsiarkowywanie i (lub) oczyszczanie materiałów sztucznych, otrzymanych według niniejszego wynalazku, można uskutecznić w jakikolwiek znany sposób, włącznie ze sposobem, opisanym w patencie Nr 15421.

Po opłókanii materiały sztuczne, np. nici, można poddać działaniu pary lub ogrzewać przed lub po procesie suszenia.

W razie potrzeby można jeszcze bardziej zwiększyć wyciąganie materiałów sztucznych, zwłaszcza nici, wytworzonych według niniejszego wynalazku, przez traktowanie ich czynnikami kurozącymi, np. według sposobów, opisanych w patentach Nr 17425, Nr 19700, Nr 13227 i w patencie angielskim Nr 323732.

Jest rzeczą niemożliwą określić każdą okoliczność, przyczyniającą się do otrzymania pomyślnego wyniku w każdym poszczególnym przypadku, i rozumie się, że nie można uniknąć następnych doświadczeń w celu stwierdzenia, jakie okoliczności są konieczne do osiągnięcia pomyślnych wyników przy użyciu danej szczególnej celulozy, szczególnej postaci alkalicelulozy, szczególnego sposobu ksantogenowania, szczególnej postaci wiskozy, szczególnego

odczynnika lub mieszaniny odczynników wyżej wspomnianych typów, szczególnych stosunków ilościowych, szczególnych warunków pracy, jak temperatura, czas lub tym podobne w okresie działania na wiskozę wybranym odczynnikiem lub odczynnikami, oraz specjalnych szczegółów czynności, połączonych z drugim okresem wynalazku, t. j. z wytwarzaniem materiałów sztucznych, np. z czynnością przedzenia.

Produkty działania na ksantogenu celulozy (wiskozę) odczynników według niniejszego wynalazku tak w postaci ksantogenu, to jest jeżeli jest w nich obecna grupa CSS lub po rozszczepieniu całkowitej użytej ilości grupy CSS (w tym ostatnim przypadku najlepiej w postaci spókanego osadu, otrzymanego np. przez zakwaszenie roztworu) otrzymanej z reakcji wiskozy z jednym lub kilkoma odczynnikami według niniejszego wynalazku, (lub w postaci materiałów sztucznych, np. sztucznego jedwabiu lub odpadków sztucznego jedwabiu, otrzymanego według niniejszego wynalazku), można zamienić na rozmaite pochodne, np. etery, estry, etery oksykwaśne i podobne związki przez traktowanie ich w znany sposób czynnikami alkilującymi, aralkilującymi, oksy-alkilującymi lub acylującymi, albo chlorowcowymi kwasami tłuszczowymi lub podobnymi. Dopóki grupa lub grupy CSS są zawarte w częściach produktów, stanowiących istotę wynalazku, można w znany sposób zamienić je na ich estry kwasu ksantogenowego, kwasów ksantogeno-tłuszczowych, lub niepodstawionych albo *N*-podstawionych tiouretanów (tiomoczników) lub podobnych.

Niżej podane przykłady wyjaśniają praktycznie istotę niniejszego wynalazku, która jednakże nie jest temi przykładami ograniczona; tak samo nie ograniczają jej warunki, podane w powyższych przykładach, np. temperatury, długość okresów reakcji, lepkość, otrzymywana podczas przygotowywania materiałów wyjściowych, jak

również samo przygotowywanie materiałów wyjściowych, skład kąpieli przedzalniczych i t. d. Części są podane w stosunku wagowym.

Przykład 1 (*a* do *p*). 100 części miazgi drzewnej lub włókien bawełnianych wprowadza się do 2000 części roztworu sody żrącej 18%-owej o temperaturze 15°C, poczem pozostawia się je w tym roztworze przez 3 godziny. Następnie alkaliceleulozę prasuje się aż nabierze ciężaru 300—400 części, a potem pozostawia się ją w temperaturze 11—15°C w ciągu 2½ do 3 godzin, poczem dodaje się 60 części dwusiarczku węgla, który działa w ciągu około 8 godzin w temperaturze 18—20°C.

Jeżeli użyta celuloza bez dojrzewania alkaliceleulozy daje wiskozę, posiadającą pożądaną stopień lepkości, to dodawanie dwusiarczku węgla uskutecznia się natychmiast lub krótko po ścięciu. Jeżeli jednak lepkość wiskozy, otrzymanej z użytej celulozy, jest bez dojrzewania alkaliceleulozy większa od pożądaney, to dwusiarczku węgla dodaje się po dojrzewaniu alkaliceleulozy w znany sposób tak długo, aby wiskoza miała pożądaną lepkość.

Skoro reakcja z dwusiarczkiem węgla zostanie ukończona, wydmuchuje się w ciągu 10—15 minut nadmiar dwusiarczku węgla, a ksantogonian, otrzymany w ten sposób, rozpuszcza się w takiej ilości roztworu sody żrącej o odpowiedniej mocy, aby otrzymać wiskozę, zawierającą około 6,5% celulozy, analitycznie określanej przez strącanie, oraz 8% NaOH.

Natychmiast po rozpuszczeniu dodaje się 50—75 części surowego (to jest poprostu uwolnionego od alkoholu i amonjaku przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem i w niskiej temperaturze, np. 30—40°C i wskutek tego często zawierającego jeszcze nieco α -dwuchlorohydryny) lub oczyszczonego produktu według jednego z przykładów 1—16 patentu Nr 20890 (np. wytworzonego sposobem, opisanym w przy-

kładzie 1 patentu Nr 20890), który to produkt, jeżeli jest bardzo gęsty, może być rozpuszczony w 100—250 częściach wody, dodawanych w małych dawkach do wiskozy przy jednoczesnem mieszaniu.

Roztwór, otrzymany w ten sposób, dojrzewa przed przedzeniem w ciągu 72—80 godzin w temperaturze 15—20°C. W tym okresie roztwór filtruje się 3—4 razy przez bawełnę, przyczem ostatnie przefiltrowanie uskutecznia się na krótko przed rozpoczęciem czynności przedzenia.

Przedzenie odbywa się w następujący sposób.

a. Roztwór przedzalniczy przeciska się z szybkością 3 cm³ na minutę przez dyszę platynową, posiadającą 100 otworków o średnicy 0,08 mm każdy, do kąpieli, zawierającej 55—64% H_2SO_4 i posiadającej temperaturę 16°C, przyczem długość nici, zanurzonej w kwasie siarkowym, wynosi 20 lub 80 cm. Następnie nić odbywa przez powietrze drogę o długości 70—120 cm, poczem zostaje nawinięta na cewkę, obracającą się tak szybko, iż szybkość przedzenia wynosi około 30 m na minutę. Dolna część cewki obraca się w wodzie, wskutek czego kwas siarkowy zostaje rozcieńczony, skoro tylko nić zbliża się do cewki. Następnie nici płóce się, skręca i oczyszcza, np. według sposobu, opisanego w patencie Nr 15421, albo zapomocą gorącej pirydyny, alkoholowego lub wodnego roztworu fenolu lub podobnego związku, poczem je się bieli, a następnie wykończa w zwykły sposób.

b. Postępuje się tak samo, jak w punkcie *a*, z tą tylko różnicą, że nić podczas jej przechodzenia między kąpielą przedzalniczą i cewką poddaje się w jakikolwiek znany sposób dodatkowemu wyciąganiu.

c. Postępuje się tak samo, jak w punktach *a* lub *b*, z tą tylko różnicą, że temperatura kąpieli wynosi 0°C.

d. Postępuje się tak samo jak w punktach *a* lub *b*, z tą tylko różnicą, że temperatura kąpieli wynosi 30—40°C.

e. Sposób postępowania jak w punktach *a, b, c* lub *d*, z tą tylko różnicą, że na minutę przetłacza się 6,2 cm³ roztworu przedzalniczego, a szybkość przedzenia wynosi 40 m na minutę, przyczem kapiel przedzalnicza zawiera 55—65% H_2SO_4 .

f. Sposób postępowania jak w punktach *a, b, c* lub *d*, z tą tylko różnicą, że na minutę przetłacza się 3,3 cm³ roztworu przedzalniczego, a dysza platynowa posiada 54 otworki o średnicy 0,1 mm, szybkość przedzenia wynosi 18 m na minutę, kapiel zaś przedzalnicza zawiera 58 — 66% H_2SO_4 .

g. Sposób postępowania jak w punktach *a, b, c* lub *d*, z tą tylko różnicą, że dysza platynowa posiada 24 otworki o średnicy 0,1 mm, szybkość przedzenia wynosi 18 m na minutę, a kapiel przedzalnicza zawiera 58—64% H_2SO_4 .

h. Sposób postępowania jak w punkcie *a*, z tą tylko różnicą, że roztwór przedzalniczy przetłacza się w ilości około 14 cm³ na minutę, a szybkość przedzenia wynosi około 100—120 m na minutę.

i. Sposób postępowania jak w punktach *a* do *h*, z tą tylko różnicą, że roztwór kwasu siarkowego jest nasycony siarczanem sodu lub dwusiarczanem amonu.

k. Sposób postępowania jak w punkcie *i*, z tą tylko różnicą, że stężenie kwasu siarkowego jest nieco większe (mniej więcej 2—6% H_2SO_4).

l. Sposób postępowania jak w punktach *d* do *h*, z tą tylko różnicą, że kapiel koagulująca zawiera 20—40% H_2SO_4 .

m. Sposób postępowania jak w punkcie *l*, z tą tylko różnicą, że kapiel koagulująca jest nasycona siarczanem sodu, dwusiarczanem sodu lub dwusiarczanem amonu.

n. Sposób postępowania jak w punktach *a, b, c, d, e, f, g* lub *h*, z tą tylko różnicą, że kapiel przedzalnicza zawiera 10—15% kwasu siarkowego.

o. Sposób postępowania jak w punktach

a, b, c, d, e, f, g lub *h*, z tą tylko różnicą, że kapiel przedzalnicza zawiera 15—20% H_2SO_4 i 15—20% siarczanu sodu.

p. Sposób postępowania jak w punktach *a, b, c, d, e, f, g* lub *h*, z tą tylko różnicą, że kapiel przedzalnicza zawiera 8—12% H_2SO_4 i 28% Na_2SO_4 , przyczem temperatura kapieli przedzalniczej wynosi albo 16° albo 40—45°C.

Przykład 2 (*a* do *p*). Sposób przeprowadza się jak w jednym z przykładów 1 (*a* do *p*), z tą tylko różnicą, że zamiast 50—75 części, miesza się z wiskozą 40 części surowego lub oczyszczonego produktu, otrzymanego sposobem według jednego z przykładów 1—16 patentu Nr 20890, a roztwór przedzalniczy, otrzymany w ten sposób, dojrzewa około 48 godzin lub około 90—100 godzin w temperaturze 15°C.

Stężenie kapieli przedzalniczych w punktach *a* do *i* jest nieco większe, niż w przykładzie 1 *a* do *i*.

Przykład 3 (*a* do *p*). Sposób postępowania jak w jednym z przykładów 1 (*a* do *p*) lub 2 (*a* do *p*), z tą tylko różnicą, że roztwór przedzalniczy dojrzewa około 48 godzin lub około 96 godzin.

Przykład 4 (*a* do *p*). Sposób przeprowadza się jak w jednym z przykładów 1 (*a* do *p*), z tą różnicą, że miesza się z wiskozą zamiast 50—75 części 30 części surowego lub oczyszczonego produktu, otrzymanego sposobem według jednego z przykładów 1—16 patentu Nr 20890, i roztwór przedzalniczy, otrzymany w ten sposób, dojrzewa przez 72 lub 96 — 100 godzin.

Stężenie kwasów przedzalniczych w punktach *a* do *i* jest większe (np. o 3—6% H_2SO_4), niż w przykładzie 1 (*a* do *i*).

Przykład 5 (*a* do *p*). Sposób przeprowadza się jak w jednym z przykładów 2 (*a* do *p*) lub 4 (*a* do *p*), z tą tylko różnicą, że ksantogonian celulozy rozpuszcza się w takiej ilości roztworu sody żrącej o odpowiedniej mocy, aby otrzymać wiskozę, za-

wierającą około 6,5% celulozy, określanej analitycznie przez strącanie, oraz 5% NaOH.

Przykład 6 (*a* do *p*). Wiskozę przygotowuje się jak w przykładzie 1, z tą tylko różnicą, że jako celulozę stosuje się miazgę drzewną lub włókna bawełniane, aby w jednakowych zresztą warunkach otrzymać wiskozę o odpowiednio wielkiej lepkości, w celu zaś rozpuszczenia ksantogenu bierze się taką ilość sody żrącej i wody, aby otrzymać wiskozę, zawierającą około 3% określanej analitycznie celulozy i około 5% NaOH, przyczem lepkość tak przyrządzonej wiskozy wynosi około 1—2 w porównaniu z gliceryną o 31°Bé (ciężar właściwy 1,26).

Natychmiast po rozpuszczeniu ksantogenu celulozy na wiskozę działa się 50—75 częściami surowego lub oczyszczonego produktu, otrzymanego według jednego z przykładów 1—16 patentu Nr 20890, poczem w ten sposób otrzymany roztwór dojrzewa przez 48—96 godzin w temperaturze 15°C.

Roztwór przedzalniczy przedzie się jak w przykładach 1 (*a* do *h*), z tą tylko różnicą, że ilości roztworu przedzalniczego, przetłaczane na minutę, i stężenia kąpieli przedzalniczych są następujące.

Sposoby przedzenia roztworów według punktów *a*, *b*, *c* i *d*.

Ilość roztworu przedzalniczego, przetłaczana na minutę: około 6,8 cm³.

Kąpiel przedzalnicza zawiera 54—65% H₂SO₄.

Sposób przedzenia roztworu według punktu *e*.

Ilość roztworu przedzalniczego, przetłaczana na minutę: około 14,3 cm³.

Kąpiel przedzalnicza zawiera 56—67% H₂SO₄.

Sposób przedzenia roztworu według punktu *f*.

Ilość roztworu przedzalniczego, przetłaczana na minutę: około 7,6 cm³.

Kąpiel przedzalnicza zawiera 55—67% H₂SO₄.

Sposób przedzenia roztworu według punktu *g*.

Ilość roztworu przedzalniczego, przetłaczana na minutę: około 6,8 cm³.

Kąpiel przedzalnicza zawiera 54—66% H₂SO₄.

Sposób przedzenia roztworu według punktu *h*.

Ilość roztworu przedzalniczego, przetłaczana na minutę: około 32 cm³.

Kąpiel przedzalnicza zawiera 57—67% H₂SO₄.

Sposób przedzenia roztworu według punktu *i* roztworów według punktów *a* do *h*, z tą tylko różnicą, że roztwór kwasu siarkowego jest nasycony siarczanem sodu lub siarczanem magnezu.

Sposób przedzenia roztworu według punktu *k* jak roztworu według punktu *i*, z tą tylko różnicą, że stężenie kwasu siarkowego jest nieco większe, przeciętnie o 2—6% H₂SO₄.

Sposób przedzenia roztworu według punktu *l* jak roztworu według punktów *a* do *h*, z tą tylko różnicą, że kąpiel koagulująca zawiera 40% H₂SO₄.

Sposób przedzenia roztworu według punktu *m* jak roztworu według punktu *l*, z tą tylko różnicą, że kąpiel koagulująca jest nasycona siarczanem sodu, dwusiarczanem sodu lub dwusiarczanem amonu.

Sposób przedzenia roztworu według punktu *n* jak roztworów według punktów *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*, *g* lub *h*, z tą tylko różnicą, że kąpiel przedzalnicza zawiera 10—15% H₂SO₄.

Sposób przedzenia roztworu według punktu *o* jak roztworów według punktów *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*, *g* lub *h*, z tą tylko różnicą, że kąpiel przedzalnicza zawiera 15% H₂SO₄ i 15% — 20% siarczanu sodu.

Sposób przedzenia roztworu według punktu *p* jak roztworów według punktów *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*, *g* lub *h*, z tą tylko różnicą, że

kąpiel przedzalnicza zawiera 8 — 12% H_2SO_4 i 28% Na_2SO_4 , przyczem temperatura kąpeli przedzalniczej wynosi albo 16, albo 40 — 45°C.

Przykład 7. (*a* do *p*). Sposób przeprowadza się, jak w przykładzie 6 *a* do *p*, z tą tylko różnicą, że bierze się tylko 30 części surowego lub oczyszczonego produktu, otrzymanego sposobem według jednego z przykładów 1 — 16 patentu Nr 20890, przyczem stężenie kwasów przedzalniczych w sposobach *a* do *i* jest nieco większe (przeciętnie o 2 — 5%) niż w przykładzie 1*a* do *h*.

Przykład 8. (*a* do *p*). Sposób przeprowadza się, jak w jednym z przykładów 1 *a* do *p* do 7 *a* do *p*, z tą tylko różnicą, że bierze się zamiast produktów, otrzymanych sposobem według jednego z przykładów 1 — 16 patentu Nr 20890, rozpuszczalną w alkoholu część produktu według przykładu 13 tego patentu.

Przykład 9 (*a* do *p*). Sposób przeprowadza się, jak w jednym z przykładów 1 *a* do *p* do 7 *a* do *p*, z tą tylko różnicą, że bierze się zamiast produktu, otrzymanego sposobem według jednego z przykładów 1 — 16 patentu Nr 20890, epichloroaminy [3 - chloro - 1 - amino - propanol - (2) lub 3 - chloro - 2 - amino - propanol - (2)].

Przykład 10 (*a* do *p*). Sposób przeprowadza się, jak w jednym z przykładów 1 (*a* do *p*) do 7 (*a* do *p*), z tą tylko różnicą, że zamiast produktów, otrzymanych sposobem według przykładów 1 — 16 patentu Nr 20890, bierze się szczawian epichloroaminy, rozpuszczony w letniej wodzie, lub chlorowodorek epichloroaminy, rozpuszczony w wodzie, przyczem wiskoza zawiera tyle $NaOH$, aby po zobojętnieniu kwasu szczawiowego lub wodorochlorowego posiadała taką ilość $NaOH$, jaka winna się znajdować w ostatecznych roztworach przedzalniczych według przykładów 1—7.

Przykład 11 (*a* do *p*). Sposób przeprowadza się, jak w jednym z przykładów 1

(*a* do *p*) do 7 (*a* do *p*), z tą tylko różnicą, że zamiast produktów, otrzymanych sposobem według przykładów 1 — 16 patentu Nr 20890, bierze się trójchlorooksypropyloaminę.

Przykład 12 (*a* do *p*). Sposób przeprowadza się, jak w jednym z przykładów 1 (*a* do *p*) do 7 (*a* do *p*), z tą tylko różnicą, że zamiast produktów, otrzymanych sposobem według przykładów 1 — 16 patentu Nr 20890, bierze się chlorowodorek trójchlorooksypropyloaminy, przyczem wiskoza zawiera tyle $NaOH$, aby po zobojętnieniu HCl posiadała ilość $NaOH$, wymaganą w ostatecznych roztworach przedzalniczych według przykładów 1 — 7.

Przykład 13 (*a* do *p*). Sposób przeprowadza się, jak w jednym z przykładów 11 (*a* do *p*), z tą tylko różnicą, że zamiast skryształizowanej zasady bierze się jej postać syropową, która się tworzy, gdy skryształizowaną zasadę, rozpuszczoną w wodzie, ogrzewać w kąpeli wodnej.

Przykład 14. (*a* do *p*). Sposób przeprowadza się, jak w jednym z przykładów 1 (*a* do *p*) do 7 (*a* do *p*), z tą tylko różnicą, że zamiast produktów, otrzymanych sposobem według przykładów 1 — 16 patentu Nr 20890, bierze się zasadę, wytworzoną przez Reboul'a (Annales de Chimie et de Physique (3) tom LX) przez działanie wodnym amonjakiem na epichlorohydrynę, w postaci jego chlorowodoru.

Przykład 15 (*a* do *p*). Sposób przeprowadza się, jak w jednym z przykładów 1 (*a* do *p*), z tą tylko różnicą, że zamiast produktów, otrzymanych sposobem według przykładów 1 — 16 patentu Nr 20890, bierze się 130 części wodnego roztworu amonjaku 23% -owego, które natychmiast miesza się z wiskozą i 30 częściami *a* - dwuchlorohydryny.

Przykład 16 (*a* do *p*). Sposób przeprowadza się, jak w jednym z przykładów 6 (*a* do *p*), z tą tylko różnicą, że zamiast produktów, otrzymanych sposobem według

przykładów 1 — 16 patentu Nr 20890, bierze się 218 części wodnego roztworu amoniaku 23% -owego, które natychmiast miesza się z wiskożą i 30 częściami α - dwuchlorohydryny.

Przykład 17. Jeden z roztworów przedzalnicznych, wytworzonych według jednego z poprzednich przykładów, przędzie się w znany sposób w jednej z następujących kąpieli:

1. roztworze siarczanu amonu 25 — 30% -owym,

2. kąpieli, składającej się z 500 części dwusiarczanu sodu, 76 części kwasu siarkowego o stężeniu 66°Bé i 587 części wody, która to kąpiel może być utrzymywana w temperaturze pokojowej lub podwyższonej, np. 45°C,

3. kąpieli, składającej się z 982 części wody, 180 części siarczanu sodu, 60 części siarczanu amonu, 15 części siarczanu cynku, 135 części glukozy i 128 części kwasu siarkowego o stężeniu 66°Bé.

Skrzepniętą nitkę wprowadza się z jednej z powyższych kąpieli do jednej z kąpieli, zawierającej:

1. kwas siarkowy o zawartości 70% H_2SO_4 ,

2. kwas siarkowy o zawartości 60 — 65% H_2SO_4 ,

3. kwas siarkowy o zawartości 55% H_2SO_4 ,

4. roztwór 13,3 części siarczanu amonu w 120 częściach kwasu siarkowego o zawartości 55 — 70% H_2SO_4 .

Druga kąpiel może być utrzymywana w temperaturze niższej od pokojowej, np. w temperaturze 0 — 10°C, lub w temperaturze pokojowej, albo nawet w temperaturze wyższej od pokojowej, np. w temperaturze 25 — 45°C.

Długość nici, zanurzonej w drugiej kąpieli, może być mała, np. 20 cm, duża, np. 30 — 120 cm lub nawet większa.

W razie potrzeby nici można wyciągać

w jakikolwiek znany sposób albo w drugiej kąpieli, albo po jej opuszczeniu.

Nici nawija się a kwas siarkowy usuwa się lub rozpuszcza przez płókanie, jak poprzednio opisano, a potem płócze się i wykończy w sposób, opisany w przykładzie pierwszym.

Przykład 18. Sposób przeprowadza się, jak w jednym z poprzednich przykładów, z tą tylko różnicą, że przy przygotowywaniu alkalicelulozy, służącej do wyrobu wiskozy, celulozy nie zanurza się w nadmiarze roztworu sody żrącej, a nadmiaru tego ostatniego nie usuwa się przez prasowanie, odwirowywanie lub podobnie, lecz od samego początku miesza się z pewną ilością roztworu sody żrącej (np. 18 — 20% -owego), zawierającego tyle $NaOH$ (lub mniej), ile potrzeba do otrzymania ostatecznej wiskozy, np. przez zmieszanie w mieszalnicy lub tak zwanej maszynie próżniowej do ksantogenowania (Wernera-Pfleiderera, 100 części celulozy z 400 — 600 częściami 18 — 20% -owego roztworu sody żrącej, aż masa stanie się jednolita, a następnie przez dodanie 60 części dwusiarczku węgla, pozwalając mu działać przez kilka godzin, i rozpuszczeniu odpowiednio do stosunku $NaOH$, żądanego w wiskozie ksantogenowanej masy, w wodzie lub w rozcienionym roztworze sody żrącej można łatwo otrzymać wiskozy, których skład jest taki sam lub podobny do składu wiskoz, użytych w poprzednich przykładach, przy czym następne czynności są oczywiście takie same, jak w przykładach poprzednich.

We wszystkich przykładach poprzednich, o ile dotyczą silnego kwasu lub innego czynnika uplastyczniającego, który, zbyt długo działając na nić, mógłby ją uszkodzić, działanie kwasu można również przerwać przez oziębienie nici, opuszczających kąpiel, składającą się z silnych kwasów lub zawierającą silne kwasy, do —5 do —15°C przed płókaniami ich, co np. można

uskutecznić przez nawijanie ich na wydrążoną cewkę, zawierającą czynnik chłodzący, np. stały dwutlenek węgla, mieszaninę oziębiającą albo lód.

Przykłady wyrobu włókna pęczkowego wynikają bezpośrednio z poprzednich przykładów.

Po wymyciu nici można ogrzewać lub poddawać działaniu pary w wysokiej temperaturze (np. 100 — 110°C) przed lub po suszeniu.

Przykład 19. Roztwór przędzalniczy, wytworzony jednym ze sposobów, opisanych w poprzednich przykładach, wprowadza się w znany sposób do jednej z kąpiel koagulacyjnych lub koagulacyjnych i uplastyczniających, wyszczególnionych w poprzednich przykładach, przez odpowiedni lejek lub szczelinę, a skrzepniętą taśmę filmową po przejściu przez tę kąpiel myje się i wykończy w dowolny znany sposób.

Przykład 20. Tkaninę bawełnianą nasyca się, wypełnia lub powleka, raz lub kilka razy, w odpowiedniej maszynie, np. w nanośnicy, maszynie do powlekania lub rozpościerania, roztworem przędzalniczym, wytworzonym w sposób, opisany w jednym z poprzednich przykładów, do którego to roztworu można dodać materiału wypełniającego, np. talku lub glinki porcelanowej (np. 100 — 200%, licząc w stosunku wagowym do celulozy), barwnika lub pigmentu, np. miki lub sadzy, poczem tkaninę bawełnianą, niesuszoną lub po osuszeniu, w razie potrzeby naciągniętą, przeprowadza się przez kąpiel, posiadającą skład jednej z kąpiel koagulacyjnych lub koagulacyjnych i uplastyczniających, wspomnianych w poprzednich przykładach. Następnie powleczone lub pokrytą tkaninę myje się i wykończy w dowolny znany sposób.

Przykład 21. Ksantogenu celulozy, otrzymany sposobem według przykładu 1a, rozpuszcza się w takiej ilości sody żrącej i wody, aby otrzymać wiskozę, zawierającą około 15 — 20% analitycznie określonej

celulozy i 8 — 10% sody żrącej. Po rozpuszczeniu 10 — 30 części jednego z ciał azotowych, użytych w poprzednich przykładach, roztworem tym działa się na ksantogenu celulozy (wiskozę), mieszając go lub ugniatając z wiskożą w temperaturze 15 — 20°C, poczem natychmiast po wcieleńiu ciała azotowego, albo po przetrzymaniu masy przez 12 — 24 godzin w temperaturze 10 — 15°C, ciastowatego roztworu używa się do sklejanja jednej lub kilku par arkuszy tektury, grubego sukna lub podobnych materiałów. W razie potrzeby materiału można prasować lub wygładzać; w tym celu wprowadza się go do kąpeli koagulacyjnej lub koagulacyjnej i uplastyczniającej i pozostawia w niej, aż kąpiel kwaśna przeniknie przez materiał, poczem materiał się opłókuje z kwasu i wykończy w dowolny znany sposób.

Przykład 22. 10 — 30 części jednego z produktów, wprowadzanych w reakcję z wiskożą według poprzednich przykładów, ugniata się dokładnie w maszynie do ugniatania na ciasto ksantogenu celulozy, np. na ciasto, zawierające 20 — 30% analitycznie określonej celulozy i 12 — 15% sody żrącej. Skoro masa stanie się jednolitą, wówczas uwalnia się ją od baniek gazowych (o ile się w niej znajdują) np. w ugniataczu próżniowym, a potem, natychmiast po czynności ugniatania lub po przetrzymaniu przez 24 godziny w temperaturze 10 — 15°C, formuje się z niej grubą płytę. Płytę wprowadza się następnie do 60%-owego kwasu siarkowego o temperaturze —5°C, w którym pozostawia się ją, aby stwardniała. Skrzepniętą grubą płytę wyjmuje się z kwasu, obmywa i wykończy w dowolny znany sposób.

Przykład 23. Zamiast zanurzać płytę, o której była mowa w przykładzie 22, bezpośrednio w kwasie, można ją przedtem zanurzyć w 25%-owym roztworze siarczanu amonu o temperaturze 20°C, pozostawić ją w tym roztworze przez krótszy lub dłuższy

czas (stosownie do grubości płyty przez 10 minut do 3 godzin), a następnie wprowadzić na krótki czas do 55 — 60% -owego kwasu siarkowego o temperaturze -5°C , a w końcu obmyć i wykończyć.

Przykład 24. 1000 części roztworu przedzalniczego, utworzonego w sposób, opisany w jednym z przykładów 1 — 16, miesza się z 50 — 60 częściami bieli cynkowej lub dokładnie rozdzielonej miki, lub z 10 — 20 częściami sadzy, a następnie drukuje w drukarce walcowej na tkaninie bawełnianej. Po nadrukowaniu tkaninę bawełnianą, po osuszeniu, wprowadza się w razie potrzeby do jednej z kąpieli koagulacyjnych lub koagulacyjnych i uplastyczniających, wyszczególnionych w powyższych przykładach, i po przejściu przez powyższą kąpiel obmywa się z kwasu i wykończya w dowolny znany sposób.

Sposób niniejszy można również przeprowadzić tak, że na wiskozę zamiast jednym lub kilkoma wyżej wymienionymi odczynnikami działa się, względnie razem z jednym lub kilkoma z tych odczynników, jedną lub kilkoma pochodniami chlorowców alkoholi dwu- lub wielowartościowych; jednym albo kilkoma chlorowcami kwasami tłuszczowymi; jednym albo kilkoma estrami kwasu trójtłowiegłego, lub jednym albo kilkoma odczynnikami, podanymi w patencie Nr 19693 lub w patencie Nr 20536, w celu wytworzenia materiału do wyrobu sztucznych nici lub innych produktów.

O ile odczynnik lub odczynniki, którymi się działa na wiskozę razem z jednym lub kilkoma odczynnikami, których użycie stanowi podstawę niniejszego wynalazku, nadają się do użycia, jako materiały wyjściowe do przygotowania odczynników w myśl niniejszego wynalazku, o tyle to łączne użycie odczynników, należących do grup, wyszczególnionych w niniejszym opisie, z jednej strony, i odczynników, wyszczególnionych w poprzednim ustępie, z

drugiej strony, można skutecznie przeprowadzać przez przygotowywanie odczynników macierzystego w taki sposób, aby zawierał mały lub duży odsetek odczynnika, który ma działać na wiskozę razem z jednym lub kilkoma odczynnikami według niniejszego wynalazku (np. odmiany poprzednich przykładów 1 — 7, w których bierze się surowe produkty, otrzymane sposobem według przykładów 1 — 6 patentu Nr 20890, przyczem produkty te często zawierają małą, a czasem nawet dużą ilość α - dwuchlorohydryny.

Powyższy sposób można również przeprowadzać poprostu przez działanie na wiskozę jednym lub kilkoma odczynnikami według niniejszego wynalazku i jedną lub kilkoma pochodniami chlorowców alkoholi dwu- lub wielowartościowych; jednym lub kilkoma chlorowcami kwasami tłuszczowymi; jednym lub kilkoma estrami trójtłowiegłymi, albo jednym lub kilkoma odczynnikami, należącymi do grup wyszczególnionych w patencie Nr 19693 lub w patencie Nr 20536, przyczem odczynniki rozmaitych typów zostają dodane do wiskozy w postaci mieszaniny (jeżeli ze sobą nie reagują), jednocześnie, oddzielnie albo kolejno w dowolnym porządku.

Niżej podany przykład wyjaśnia to łączne zastosowanie odczynników różnych typów przy działaniu na wiskozę.

Przykład 25. Sposób przeprowadza się, jak w jednym z poprzednich przykładów, z tą tylko różnicą, że bierze się tylko 20 — 60% ilości odczynnika, który ma działać na wiskozę, a jednocześnie lub po dodaniu tego odczynnika miesza się z wiskożą 10 — 20 części jednej z substancyj następujących: α - dwuchlorohydryny, α - jednochlorohydryny, chlorohydryny etylenu, tlenku etylenu, kwasu chlorooctowego (np. w postaci jego soli sodowej), estru trójtłowiegłego gliceryny, chlorku etylenu, β - epichlorohydryny, chlorohydryny benzyloglikolu, chloroacetonu, dwuchloroacetonu,

chlorowodoru β - bromopropylaminy, chlorowodoru β - chloropropylaminy, chlorowodoru β -dwubromopropylaminy, chlorowodoru β - dwuchloropropylaminy, chlorowodoru chloroetyldwuwetyloaminy, chlorku benzoilu, siarkochlorku para - toluenu, orto - chloronitrobenzenu, dwubromku alkoholu cynamonowego, siarczanu dwuwetylowego, siarczanu dwumetylowego, 1 : 2 -chloroeteru, kwasu glicerofosforowego, dwuacetyny, lub jednego z produktów, opisanych w patencie Nr 20315. Następnie produkt, otrzymany w ten sposób, po dojrzewaniu przez 24 — 48 lub 72 — 96 godzin w temperaturze 15°C i kilkakrotnym podczas tego dojrzewania przefiltrowaniu, przerabia się na materiał sztuczny w sposób według jednego z poprzednich przykładów.

Oczywiście jest bardzo łatwo jakimkolwiek znanym sposobem, np. przez zmieszanie z roztworem, służącym do wyrobu materiału sztucznego, gazu lub substancji, mogącej wywiązywać gaz w okresie krzepnięcia, dokładnie rozdzielonej cieczy lub substancji stałej, która się nie rozpuszcza w powyższym roztworze, a następnie przez usunięcie tej substancji z materiału sztucznego przez wylugowanie odpowiednimi rozpuszczalnikami lub, jeżeli substancje te są lotne, przez odparowanie ich w próżni lub pod ciśnieniem atmosferycznym w takiej temperaturze, aby nie uszkodzić materiału sztucznego, wytwarzać niniejszym sposobem wydrążone nici lub powłoki, pokrycia, filmy lub podobne przedmioty, zawierające puste przestrzenie.

Następnie niniejszym sposobem łatwo jest wytwarzać nici sztuczne, filmy, powłoki lub podobne przedmioty o połysku zmniejszonym, w jakimkolwiek znany sposób, np. przez dodanie do roztworu, służącego do wytwarzania sztucznego materiału, takich substancji pochodzenia mineralnego, zwierzęcego, roślinnego lub syntetycznego, jakie, stosownie do doświadczenia, uży-

skanego w przemyśle jedwabiu wiskozowego, nadają się do zmniejszenia połysku materiałów sztucznych, np. nici, filmów, powłok lub podobnych, np. olejów mineralnych, zwierzęcych lub roślinnych tłuszczów, mydeł, węglowodorów aromatycznych lub ich pochodnych, zasad organicznych, np. aniliny, lub materiałów nieorganicznych (np. soli, takich jak siarczany baru lub sól tytanowa), dodanych do roztworu lub wytworzonych w roztworze, który ma być zamieniony na materiał sztuczny, lub w materiale sztucznym podczas jego wyrobu.

W poprzednich przykładach można w razie potrzeby zamiast pochodnych chloru zastosować odpowiednie ilości pochodnych bromu lub jodu i naodwrot.

Przykład 26. Sposób przeprowadza się, jak w jednym z poprzednich przykładów, z tą tylko różnicą, że roztwór lub ciasto ksantogenu celulozy, przygotowane według jednego ze sposobów, opisanych w patencie Nr 15127, w patentach NNr 15806, 15788, 17575 lub w patencie angielskim Nr 357167, bierze się jako materiał macierzysty zamiast wiskozy. Innymi słowami: odczynniki, stanowiące cechę niniejszego wynalazku, miesza się zamiast z wiskozą z roztworem lub masą ksantogenu, przygotowanych według jednego z poprzednich sposobów, opisanych w patentach, wyszczególnionych w poprzednim ustępie. Odnośne ksantogeny mogą również zawierać mniejszą lub większą ilość ksantogenu celulozy.

Co się tyczy stosunków wagowych, to jeżeli roztwór lub masa, przygotowane według jednego z wynalazków opisanych w patencie Nr 15127, w patentach NNr 15806, 15788, 17575 lub w patencie angielskim Nr 357167, zawiera pewien procent ksantogenu i sody żrącej, równy lub zbliżony do procentu ksantogenu i sody żrącej, zawartych w wiskozie, użytej w poprzednich przykładach, rodzaj i ilość od-

czynników, użytych w jednym z poprzednich przykładów i służących do zmieszania z ksantogenianami, może być taka sama, jak w poprzednich przykładach, przy czym przeprowadzenie w materiał sztuczny skutecznia się w sposób, opisany w poprzednich przykładach.

Zamiast odczynników, użytych w poprzednich przykładach do działania na wiskozę, można zastosować równoważne ilości innych odczynników, a mianowicie odczynników, wyszczególnionych w części opisowej, poprzedzającej przykłady, np. 2 - chloro - 2 - nitropropanol - (1), albo 2 - bromo - 2 - nitropropanol - (1), 1 - bromo - 1 - nitropropanol - (2), trójchloronitropropanol, 3 : 3 : 3 - trójchloro - 1 - nitropropanol, aceto - imido - β - chloroetylowy ester, dwumetyloaminę kwasu dwubromooctowego, *N* - metyl - *N* - chloroacetylomocznik, etyloaminę kwasu dwuchlorooctowego, ester etylowy β - bromoetyloaminy kwasu szczawiowego, *N* - β , γ - dwubromo - propylomocznik, β , γ - dwubromopropylaminę kwasu octowego, trójmetylo - jodooksypropylo - wodorotlenek amonu, ester etylowy kwasu chloroacetyloaminooctowego, chloroacetylodwuglicynoaminę, kwas α - β -dwubromopropionyloaminooctowy, kwas β - chloro - α - aminopropionowy, chlorek 2 - acetaminobenzylowy, chloralylfenylomocznik, 2 - bromometylobenzyl - o - anizydyne, alkohol 2 - γ - chloro - β - oksy - propyloamino - benzylowy, 1^2 lub 1^3 - chloro - 5 - amino - 4 - oksy - 3 - metoksy - 1 - propylo-benzen, chloropropylo - etoksy - fenylomocznik i podobne związki.

Poprzednie przykłady, o ile dotyczą kąpieli, zawierających duży procent H_2SO_4 , można również zmienić przez użycie kwasu chlorowodorowego (25 — 40% -owego) zamiast silnego kwasu siarkowego. Zamiast silnego kwasu siarkowego lub chlorowodorowego można użyć silnego kwasu azotowego, np. o zawartości 40 — 90% HNO_3 , kwasu fosforowego, np. o ciężarze właściwym

1 — 1,86, silnego kwasu arsenowego, np. o zawartości 50 — 90% H_3AsO_4 , roztworu chlorku cynkowego około 50% -owego, zawierającego około 4 — 6% kwasu chlorowodorowego, stężonego roztworu kwasu sulfonowego, np. 60 — 70% -owego roztworu kwasu benzenosulfonowego lub fenolosulfonowego, stężonego roztworu kwasu glicerosiarkowego, kwasu metylosiarkowego, lub kwasu etylosiarkowego, jednym słowem, każdego czynnika, który działa uplastyczniająco na świeżo skrzepnięty materiał sztuczny, np. nie.

W poprzednich przykładach do przygotowywania wiskozy zamiast celulozy siarczynowej lub włókien bawełnianych można zastosować jakąkolwiek inną miazgę drzewną lub pokrewne produkty przemiany celulozy drzewnej lub bawełny, np. bawełnę lub miazgę drzewną, którą traktowano wstępnie na gorąco lub zimno rozcieńczonym kwasem, np. kwasem chlorowodorowym lub siarkowym albo kwasem organicznym, np. merceryzowaną celulozę lub celulozę regenerowaną w każdej odpowiedniej postaci, np. w postaci sztucznych włókien lub odpadków sztucznych włókien, jednym słowem, można zastosować każdy rodzaj materiału celulozowego, jaki był użyty lub proponowany jako materiał wyjściowy do wyrobu wiskozy lub innych pochodnych celulozowych, np. estrów lub eterów celulozy. Oprócz tego wszelkie takie związki celulozy (np. odpowiednie alkilowe, oksyalkilowe lub aralkilowe etery celulozy lub etery oksykwasowe celulozy albo podobne) jakie jeszcze zawierają wolne grupy hydroksylowe, nadające się do ksantogenowania przy jednoczesnym tworzeniu rozpuszczalnych ksantogenianów, można zastosować w niniejszym wynalazku jako materiały wyjściowe przy przygotowaniu ksantogenianu, na który ma się działać odczynnikami, których użycie stanowi cechę znamionną niniejszego wynalazku.

W poprzednich przykładach ksantoge-

nian celulozy i (lub) jego roztwór (wiskoze) można przygotować w atmosferze, zawierającej mniejszą ilość tlenu od zawartej w tej samej objętości otaczającego powietrza, albo w nieobecności tlenu przez przeprowadzenie wszystkich niezbędnych czynności lub ich części pod zmniejszonym ciśnieniem atmosferycznym, albo w obecności gazu obojętnego, np. azotu, albo przez dodanie czynników utleniających, albo stosując obydwie środki.

W opisie, gdzie na to pozwala tekst, wyrażenie „pozostałość kwasowa” oznacza część cząsteczki kwasu wodorowego lub kwasu tlenowego, która pozostaje po oddzieleniu atomu lub atomów wodoru, dających się wymienić na atomy metalu.

Gdziekolwiek zaś tekst na to pozwala wyrażenie „rodnik kwasowy” oznacza część cząsteczki kwasu, jaka pozostaje po oddzieleniu grupy hydroksylowej.

Chociaż w myśl ogólnie przyjętego zwyczaju wyrażenie „oksy” oznacza to samo, co „hydroksy”, to jednak w celu uniknięcia nieporozumienia należy zaznaczyć, że w opisie, gdziekolwiek pozwala na to tekst, wyrażenie „oksy” również oznacza to samo co „hydroksy”.

O ile na to pozwala tekst opisu, wyrażenie „grupa, zawierająca azot” obejmuje grupy azotowe, aminowe lub inne, połączone z węglem przez ogniwo azotowe.

Wyrażenie „materiał sztuczny”, użyte w niniejszym opisie, obejmuje sztuczne nici, zwłaszcza sztuczny jedwab, filmy, powłoki i warstwy wszelkiego rodzaju, powłoki do tkanin, papieru, skóry i podobne, klajster do nici, płótno introligatorskie, skórę sztuczną, kleje i spoiwa, płyty i wogóle masy plastyczne, czynniki zgęszczające i ustalające do barwników, stosowanych w drukarstwie tkackim, i podobne artykuły.

Wyrażenie „sztuczne nici” oznacza nici i wszelkiego rodzaju tkaniny przędzalnicze, np. sztuczny jedwab, włókno pęczkowe,

sztuczną bawełnę, wełnę, włosie i wszelkiego rodzaju sztuczną słomę.

Wyrażenie „silne kwasy mineralne” oznacza kwas siarkowy o zawartości przynajmniej 20 — 40% H_2SO_4 , najlepiej przynajmniej 45% H_2SO_4 , a co się zaś tyczy innych kwasów mineralnych — oznacza kwas o tej samej mocy.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania materiałów do wyrobu sztucznych produktów, jak nici, filmów i t. d., znamieny tem, że na ksantogenian celulozy działa się jednym lub kilkoma związkami organicznymi, które zawierają przynajmniej jeden atom azotu, połączony z atomem węgla, i przynajmniej jeden atom tlenu, połączony z atomem węgla, oraz przynajmniej jeden atom chlorowca (lub pozostałość kwasową), połączony z atomem węgla, przyczem jeżeli każdy z tych trzech rozmaitych składników jest tylko raz zawarty w cząsteczce, to nie więcej niż dwa z nich jest połączonych z jednym i tym samym atomem węgla, przyczem jeżeli jeden, dwa lub wszystkie z tych trzech rozmaitych składników są zawarte więcej niż raz w cząsteczce, to między nimi znajduje się przynajmniej jeden atom azotu i przynajmniej jeden atom tlenu oraz przynajmniej jeden atom chlorowca (lub pozostałości kwasowej), które są ułożone w taki sposób, że nie więcej niż dwa z tych trzech rozmaitych atomów jest połączonych z jednym i tym samym atomem węgla, gdy tymczasem trzeci jest połączony z drugim atomem węgla, lub jednym lub kilkoma związkami organicznymi, w których cząsteczce przynajmniej jeden atom azotu jest połączony z atomem węgla, przynajmniej jeden atom tlenu jest połączony z drugim atomem węgla i przynajmniej jeden atom chlorowca (lub pozostałości kwasowej) jest połączony z trzecim atomem węgla lub z jednym lub kilkoma związkami or-

ganicznymi, które zawierają przynajmniej jedną podstawioną lub niepodstawioną grupę aminową, przynajmniej jedną podstawioną lub niepodstawioną grupę hydroksylową i przynajmniej jeden atom chlorowca lub innej pozostałości kwasowej, lub z jednym lub kilkoma związkami organicznymi, które są pochodnymi chlorowcami pochodnych aminowych propanolów lub homologów propanolów.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że związku lub związków organicznych używa się w postaci ich estrów, eterów, produktów *N* - podstawienia lub (w przypadku związków nienasyconych) pochodnych dodatkowych.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że użyty związek lub związki organiczne zawierają siarkę (albo selen lub telur) lub grupę, zawierającą siarkę (albo selen lub telur).

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tem, że zamiast organicznego związku lub związków, określonych w powyższych zastrzeżeniach, stosuje się substancje, mogące podczas reakcji utworzyć taki związek lub związki organiczne.

5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że na ksantogenian celulozy działa się jednym lub kilkoma surowcami lub oczyszczonymi produktami, które dają się otrzymywać sposobem, opisanym w patencie Nr 20890.

6. Sposób wyrobu według zastrz. 1 — 5, znamienny tem, że jako ksantogenianu celulozy używa się ksantogenianu, wytworzonego według jednego ze sposobów, opisanych w patentach Nr Nr 15127, 15806, 15788, 17575 i w patencie angielskim Nr 357167.

7. Odmiana sposobu według zastrz. 1 — 6, znamienna tem, że do związków organicznych, które działają na ksanto-

genian celulozy, dodaje się jednej lub kilku pochodnych chlorowcowych alkoholów dwu- lub wielowartościowych, lub kilku chlorowcowych kwasów tłuszczowych, albo jednego lub kilku estrów kwasu trójtłowego, lub jednego lub kilku produktów, otrzymanych sposobem według patentów Nr 19693 lub Nr 20536, lub też związkami temi działa się na ksantogenian przed lub po działaniu jednego lub kilku związków, określonych w zastrzeżeniach 1 — 6.

8. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamienny tem, że ksantogenian celulozy stosuje się w postaci roztworu.

9. Sposób wyrobu produktów sztucznych z materiałów, otrzymanych sposobem według zastrz. 1 — 8, znamienny tem, że materiały te doprowadza się do odpowiedniego kształtu lub postaci i poddaje się działaniu czynnika, który powoduje krzepnięcie ukształtowanego materiału.

10. Sposób wyrobu produktów sztucznych z materiałów, otrzymanych sposobem według zastrz. 1 — 8, znamienny tem, że materiały te doprowadza się do odpowiedniego kształtu lub postaci i poddaje się działaniu czynnika, który powoduje skrzepnięcie ukształtowanego materiału i działa uplastyczniająco na świeżo skrzepnięty materiał.

11. Sposób wyrobu produktów sztucznych z materiałów, otrzymanych sposobem według zastrz. 1 — 8, znamienny tem, że materiały te doprowadza się do odpowiedniego kształtu lub postaci i poddaje najpierw działaniu czynnika, który powoduje krzepnięcie ukształtowanego materiału, a następnie czynnika, który działa uplastyczniająco na świeżo skrzepnięty materiał.

Leon Lilienfeld.

Zastępca: Inż. St. Pawlikowski,
rzecznik patentowy.