



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 39319

Kl. 29 b, 3/50

American Patents Corporation

Panama, Republika Panama

Sposób wytwarzania sztucznych nici i włókien

Patent trwa od dnia 15 czerwca 1951 r.

Wynalazek niniejszy dotyczy wytwarzania sztucznych nici i włókien z protein globulinowych, nierozpuszczalnych w wodzie. Według wynalazku stosuje się zwłaszcza takie proteiny, które określa się jako fosforo-proteiny, globulinę i prolaminę, a szczególnie kazeinę, którą uzyskuje się z odcigniętego mleka krów, bawołów, owiec itd., jak również proteiny z nasion i owoców względnie odpowiednich mąk — zawierających mniej lub więcej protein, które zawierają azot z orzecha ziemnego, pszenicy, nasion bawełny itd. z ziarna soi i innych rodzajów nasion strączkowych.

Wynalazek dotyczy po pierwsze wytwarzania sztucznych nici i włókien z protein, przy czym z proteiną wiąże się chemicznie co najmniej jedną garbującą substancję tłuszczową przed wytworzeniem roztworów protein, i/lub którą pozwala się zaabsorbować niciom i włóknom po poddaniu roztworów protein procesowi prędkości. Dalszy cel wynalazku polega na otrzymaniu roztworów protein obrabianych substancjami garbującymi o zwolnionym lub zupełnie

powolnym zwiększaniu się stanu lepkiego, co uzyskuje się gdy w sposobie tym stosuje się równocześnie sposób według patentu polskiego nr 36604, przewidującego obrabianie protein przed przedzeniem rozpuszczalnymi solami cyny, zwłaszcza chlorkami fosforo-cynowymi, w celu uzyskania protein o słabym lub bardzo słabym wzroście lepkości podczas dojrzewania.

Znane są próby otrzymania miękkich nici i włókien, a mianowicie przez dodanie mydła, gliceryny, olejów (np. olejów rozpuszczalnych, sulfonowanych) lub emulsji i innych substancji zmięczających, do roztworów protein. Wyniki odnośnie gotowych nici i włókien są jednak znacznie gorsze aniżeli te, które otrzymuje się przy stosowaniu tego samego rodzaju roztworu protein, bez żadnego dodatku środków zmęczających, co zależy od tej okoliczności, że wymienione wyżej substancje, które dodaje się do roztworów protein, nie łączą się z nimi chemicznie i pozostają zatem w roztworach protein w stanie emulsji lub roztworów. Gdy chodzi następnie o otrzymanie alkalicznego roz-

tworu protein, to substancje tłuszczowe dodane do takiego roztworu, a które nie mogły się połączyć z proteinami, zostają poddane zimnym procesom zmydlającym. Przez co tworzy się piana oraz wydziela się również wolna gliceryna. Z tego powstają znaczne zakłócenia przy przedzeniu i zachodzi szybkie zanieczyszczenie kąpeli przedzalniczej, w której, w czasie koagulacji nici, występują w większej ilości zemulgowanie lub rozpuszczone i częściowo zmydlone tłuszcze przy wydzielaniu się gliceryny, przez co kąpiel przedzalnicza nie nadaje się już do użycia.

O wiele poważniejsze skutki wywołują poza tym tłuszcze pozostające na niciach, nie będące chemicznie związane przez proteiny i które uniemożliwiają zatem wiązania micelarne lub osłabiają je tak, że powodują znaczne zmniejszenie wytrzymałości nici i włókien w stanie suchym, a zwłaszcza w stanie mokrym. Z drugiej strony należy uwydatnić fakt, że nici proteinowe i włókna proteinowe są bardzo miękkie i nie wymagają żadnych zabiegów zmniejszających, gdy poddaje się je po przedzeniu dalszej obróbce jak np. obróbce roztworami odkwaszającymi, zawierającymi sole i następnie hartowaniu roztworami soli zawierających aldehyd mrówkowy, co wskazuje, że miękkość zależy w głównej mierze od zupełnego utwardzenia i od zestawu kąpeli solnych, które nie powodują uszkodzenia stosunkowo wrażliwych nici i włókien, nim zostaną one zahartowane.

Poprzednie wywody wyjaśniają fakt, że rozmaite dawniejsze odkrycia zalecające dodatek substancji tłuszczowych do roztworów protein nie znalazły zastosowania w przemyśle sztucznych włókien, ponieważ takie sposoby uczyniły właśnie przedzenie praktycznie nie do przeprowadzenia, a przede wszystkim dlatego, że wytwarzane nici i włókna, szczególnie w przemyśle włókienniczym, stawały się praktycznie nie do użycia. W każdym razie wyżej wymienione sposoby nie mają nic wspólnego z wynalazkiem, którego celem nie jest uczynienie nici i włókien z protein miękkimi, gdyż są one przecież już same ze siebie bardzo miękkie.

Pierwszym celem nowego wynalazku jest obrabianie protein, przed ich rozpuszczeniem, substancjami tłuszczowymi garbującymi, to znaczy takimi tłuszczami, które posiadają zdolność chemicznego łączenia się z proteinami, z których po wysuszeniu nie mogą już być usunięte, nawet przy zastosowaniu rozpuszczalników tłuszczu jak np. siarczku węgla, benzenu itp.

Oczywiście zależy to od ilości zastosowanych substancji tłuszczowych garbujących, które poddaje się do zaabsorbowania proteinom, posiadającym jedynie ograniczoną możliwość chemicznego wiązania garbujących substancji tłuszczowych i których ilość nie może przekraczać stanu nasycenia. Gdy chce się osiągnąć zupełne nasycenie, jest wskazane zastosować garbującą substancję tłuszczową w ilościach większych aniżeli stechiometryczne i następnie przemycać tak obrabiane proteiny ciepłą, najlepiej słabo alkaliczną wodą, w celu usunięcia tych ilości substancji tłuszczowych, które nie zostały chemicznie związane. W każdym razie stwierdza się niespodziewanie, również bez zastosowania przemycania obrabianych protein, że przy zastosowaniu już 15 i więcej procent garbujących olejów rybnych np. tranu dorsowego, oleju wielorybiego, oleju sardynkowego lub oleju fokowego, w odniesieniu do ciężaru poddawanych obróbce protein, uzyskuje się hartowanie i suszone nici i włókna nie wykazujące żadnego wyglądu tłustego i nie pozwalające na stwierdzenie żadnego wydzielania się tłuszczów. Nici i włókna tak obrabiane przyjmują jednak wygląd, który przypomina wygląd skór garbowanych na zamsz, które również obrabia się garbującymi substancjami tłuszczowymi. Takie nici i włókna posiadają również właściwość, jak skóry garbowane na zamsz, odpychania wody. Fakt ten spowodowany jest tym, że oleje rybne zawierają duży procent nienasyconych kwasów tłuszczowych, stanowiących aktywne elementy garbujące proteiny. Najlepiej garbującymi olejami są te, które zawierają znaczne zawartości procentowe nienasyconych kwasów tłuszczowych i posiadają co najmniej cztery wiązania podwójne. Można też stosować oleje roślinne, które zawierają około 10% nienasyconych kwasów tłuszczowych i wykazują co najmniej istnienie jednego wiązania podwójnego, jak np. olej rzepakowy. Stosując te oleje koniecznym jest jednakże przemycie proteiny wodą w celu usunięcia nadmiaru oleju, który nie został trwale związany z proteinami. Z uwagi na to, że nienasycone kwasy tłuszczowe wiążą się stosunkowo szybko z proteinami, przemycanie można przeprowadzić w tych samych zbiornikach, w których zachodzi obrabianie, przy czym w 3 — 5 godzin po zaabsorbowaniu oleju wprowadza się do zbiornika np. wodę i miesza się w taki sposób, że nie związana część oleju oddzieli się od protein i wypływa na powierzchnię, następnie zatrzymuje się mieszało i pozwala się proteinom osadzać, po czym zbier-

ra się pływający na powierzchni olej za pomocą odpowiednich czerpaków, które oddzielają go i doprowadzają do odpowiednich zbiorników, a znajdująca się poniżej woda zostaje odciągnięta, po czym wprowadza się rozpuszczalnik i przystępuje do rozpuszczania obrabianych protein.

W poniższych przykładach wyjaśnia się jeszcze szczegółowiej postępowanie, dotyczące tej obróbki.

Nadzwyczaj dodatnie wyniki, na skutek obróbki protein za pomocą substancji tłuszczowych, otrzymuje się przez zastosowanie nienasyconych kwasów tłuszczowych, które oddziela się przez rozczepienie olejów zwierzęcych, roślinnych i węglowodorów. Doskonałe wyniki osiąga się również przy zastosowaniu nienasyconych wyższych alkoholi tłuszczowych i nienasyconych oksykwasów, ketokwasów i innych pochodnych. W każdym razie wyżej wymienione pochodne kwasów tłuszczowych nie powinny jednak być sulfonowane, ponieważ tracą zdolność łączenia się z proteinami, jeżeli po absorpcji sulfonowanych kwasów tłuszczowych proteiny nie zostają poddane jakiegokolwiek obróbce zobojętniającej w celu usunięcia grupy sulfonowej. Z tych względów należy najlepiej unikać stosowania sulfonowanych kwasów tłuszczowych i w ogólności wszelkich rozpuszczalnych w wodzie substancji, powodujących zemulgowanie w wodzie garbujących substancji tłuszczowych. Takie emulsje z sulfonowanymi kwasami tłuszczowymi i emulgatory zmniejszają skłonność garbujących substancji tłuszczowych do chemicznego wiązania się z proteinami, gdyż trzeba przystępować do długich i wielokrotnie powtarzanych przepłukiwań w celu usunięcia z protein sulfonowanych kwasów tłuszczowych, które z uwagi na ich rozpuszczalność w wodzie nie wypływają na powierzchnię kąpeli i zmuszają zatem do ciężkiej i kłopotliwej pracy celem ich zupełnego usunięcia, by móc następnie otrzymać roztwory protein nie zanieczyszczone rozpuszczalnymi substancjami tłuszczowymi, które szkodziłyby poważnie w wytwarzaniu wiązań m'celarnych w niciach i włóknach, co osłabiłoby je, a przez to znaczenie zmniejszyło ich wytrzymałość.

Z tych samych względów należy zalecić nie używanie również mydeł i innych substancji rozpuszczalnych w wodzie, a ułatwiających emulgowanie garbujących substancji tłuszczowych. Gdy chce się obrabiać proteiny wodnymi emulsjami garbujących substancji tłuszczowych, to wskazane jest najlepiej zastosowanie maszy-

ny emulgującej o wysokiej liczbie obrotów, np. o 5000 i więcej obrotów na minutę, za pomocą której można uzyskać emulsje garbujących substancji tłuszczowych również przy zastosowaniu zimnej wody. Oczywiście lepsze emulsje osiąga się, gdy wodę i garbujące substancje tłuszczowe ogrzewa się np. do temperatur między 40 a 100°C. Zupełną emulsję otrzymuje się jeżeli do garbujących substancji tłuszczowych dodaje się degrasu, który jest wytworem tłoczenia skór garbowanych na zamsz za pomocą nasyconych garbujących olejów rybnych i/lub sztucznego degrasu. Wytwory olejów garbujących, które są same doskonałymi środkami garbującymi proteiny mogą, o ile jest to pożądane, być zastosowane również same zemulgowane z wodą, dla garbowania protein. Garbujące substancje tłuszczowe łączą się prędzej z proteinami gdy posiadają dużą liczbę kwasową, a więc nie jest koniecznym zobojętniać oleje i garbujące substancje tłuszczowe za pomocą zasad tak, że oleje i substancje tłuszczowe, gdy posiadają niską liczbę kwasową, mogą być poddane, gdy jest to pożądane, procesom zwiększającym ich liczbę kwasową. Wszystkie garbujące substancje tłuszczowe mogą być, o ile jest to pożądane, poddane utlenianiu na ciepło lub na zimno (oleje dmuchane) również stosowane być mogą tak zwane oleje gotowane.

Proteiny mogą być obrabiane tak długo tłuszczami, aż zostaną zupełnie nasycone tłuszczowymi substancjami garbującymi, jednakże starczą już drobne dodatki procentowe tych substancji, np. w ilościach 1 — 5% wagi użytych protein, w celu osiągnięcia korzyści wynikających przy przedzeniu protein zawierających garbujące substancje tłuszczowe. Te korzyści polegają na łatwiejszym przedzeniu i na możliwości większego rozciągania nici, aniżeli jest to możliwe, gdy stosuje się proteiny, które nie były obrabiane garbującymi substancjami tłuszczowymi. Przede wszystkim uzyskuje się tę korzyść, że cząsteczki protein zachowują lepiej w niciach swoje ułożenie łańcuchowe, które przyjęły podczas rozciągania, i to również po pocięciu nici na krótkie włókna. Poza tem nici te i włókna posiadają znaczną elastyczność, której nie należy mieszać z rozciągliwością. Posiadają one poza tym cenną własność odpychania wody, która może jeszcze być zwiększona podczas wstępnego hartowania nieł roztworami soli; które zawierają rozpuszczalne sole glinu, jak również i przez obrabianie hartujące za pomocą aldehydu mrówkowego. Zdolność nici i włókien odpychania wody osiąga swój punkt

szczytowy, gdy proteiny lub nici i włókna nasycą się całkowicie tłuszczowymi substancjami garbującymi. Jeżeli jednak chce się osiągnąć najlepsze wyniki, wskazaniem jest najlepiej nie pozwolić proteinom zaabsorbować całej garbującej substancji tłuszczowej, która jest potrzebna do ich nasycenia, lecz obrabiać w pierwszej kolejności proteiny ograniczonymi porcjami procentowymi substancji tłuszczowych garbujących, a potem gotowe nici i włókna, najlepiej po ich utwardzeniu obrabiać jeszcze dalej garbującymi substancjami tłuszczowymi, aż do nasycenia. Oczywiście można dokonać nasycenia nici i włókien tłuszczowymi substancjami garbującymi, lub jak to zwykle się stosuje przy obróbce takimi substancjami, również gdy nie chce się osiągnąć nasycenia nimi w niciach i włóknach po utwardzeniu, nawet jeżeli proteiny nie zawierają tłuszczowych substancji garbujących, które były zaabsorbowane przez proteiny przed ich rozpuszczeniem. Jest to na przykład korzystne, gdy chce się otrzymać zupełnie białe nici proteinowe lub włókna proteinowe (np. z protein otrzymanych z mleka), gdyż przy obróbce protein tłuszczowymi substancjami garbującymi, a szczególnie przy stosowaniu ze względów ekonomicznych, znacznych dodatków procentowych cennych garbujących olejów rybnych (które są zawsze mniej lub więcej zabarwione) lub też samych olejów bielonych, co jest jednak trudne do osiągnięcia, gdy się chce otrzymać zupełnie białe nitki i włókna. W tym i innych przypadkach można, w celu uniknięcia częstego zestawiania roztworów protein poddawanych przedzeniu, urzeczywistniać drugi cel niniejszego wynalazku, a mianowicie nie obrabiać protein garbującymi substancjami tłuszczowymi, lecz po zahartowaniu nici i włókien usunąć potrzebną ilość nici i włókien, które mają być poddane obróbce z pożądanymi najkorzystniejszymi dodatkami procentowymi substancji garbujących, a resztę produkcji, która ma być zupełnie biała, przemyć i wysuszyć. W tym przypadku wskazane jest oddanie pierwszeństwa obrabianiu nici i włókien przed ich suszeniem, podczas którego utwardzające działanie aldehydu mrówkowego i garbujące działanie obecnej w niciach substancji tłuszczowej uzupełniają się przez działanie odwodorniające i przez podgrzanie, szczególnie jeżeli suszenie uskutecznia się w temperaturach od 70 — 100°C. Oczywiście obrabianie za pomocą substancji tłuszczowych nici i włókien proteinowych można też urzeczywistnić po ich wysuszeniu. Nie jest to jednak ekonomicznie korzystne, lecz zaistniał

fakt, iż pewne firmy, które uzyskały białe nici i włókna, wolne od garbującej substancji tłuszczowej, musiały, ze względu na nieprzewidziane żądania ich własnej klienteli, otrzymać włókna odpychające wodę, które muszą zatem być obrabiane garbującymi substancjami tłuszczowymi, przy czym zrezygnowali oni z doskonałego zupełnie białego koloru, również i dlatego, że włókna te są przeznaczone do barwienia przeważnie w niezbyt jasnych kolorach. W tym i innych przypadkach suszone już nici i włókna proteinowe obrabia się najlepiej później, po ich równomiernym zwilżeniu wodą w ilości 10% — 30%.

O ile chce się zrezygnować z obrabiania protein garbującymi substancjami tłuszczowymi w celu ograniczenia zastosowania tej obróbki wyłącznie do gotowych nici i włókien, to wskazaniem jest stosowanie roztworów protein, które według wymienionego poprzednio patentu obrabiane były solami cyny. Jest to wskazane nie tylko w celu uzyskania roztworów proteinowych o powolniejszej lub bardzo powolnej zmianie lepkości, lecz również w celu lepszego zapewnienia niciom i włóknom, które zawierały pochłonięte przez proteiny sole cyny przed ich poddaniem przedzeniu, korzyści wynikających z łańcuchowego ułożenia cząsteczek, co uzyskano podczas rozciągania. Oczywiście korzyści te są lepsze, gdy proteiny były obrabiane nie tylko solami cyny, lecz również garbującymi substancjami tłuszczowymi, ponieważ nici pomijając, że cząsteczki pozostają w ułożeniu liniowym, mogą być jeszcze więcej rozciągane, gdy zawierają garbujące substancje tłuszczowe, które zostały związane przez proteiny przed ich rozpuszczeniem.

Wynalazek wyjaśniają dokładniej następujące przykłady:

Przykłady:

P r z y k ł a d I. 1000 gramów normalnej handlowej kazeiny zwilża się 1500 cm³ wody i miesza się od czasu do czasu. Po dwóch godzinach dodaje się kroplami 50 gramów oleju wielorybiego i miesza się 5 godzin, następnie dodaje się 450 cm³ wody, przy czym miesza się powoli, po jednej godzinie dodaje się 1250 cm³ roztworu wodorotlenku sodu (200 cm³ wodorotlenku sodu — gęstość 1,330 rozcieńczonego 1050 cm³ wody) w celu rozpuszczenia proteiny, przy czym miesza się powoli. Po upływie pół godziny następuje godzinne odpowietrzanie roztworu, następnie przesącza się go i ponownie odwieńtrza aż do zupełnego pozbawienia go baniek gazów. Temperaturę utrzymuje się stale na 20°C.

Przykład II. 1000 gramów zwykłej handlowej kazeiny mlecznej zwilża się 300 cm³ wody przy energicznym mieszaniu, w celu uzyskania równomiernego pobrania przez nią wilgoci, po dwóch godzinach dodaje się kroplami 50 gramów oleju wielorybiego, przy pięciogodzinnym energicznym mieszaniu, następnie dodaje się 2650 cm³ wody mieszając powoli, po godzinie rozpuszcza się kazeinę w równej ilości roztworu wodorotlenku sodu i stosuje się tę samą temperaturę, przy czym postępuje się jak w przykładzie I.

Przykład III. 1000 gramów zwykłej handlowej kazeiny spęcznia się 2000 cm³ wody, przy czym całość miesza się od czasu do czasu. Po dwóch godzinach dodaje się powoli 100 gramów oleju wielorybiego, podczas trzygodzinnego mieszania, następnie dodaje się 900 cm³ wody i miesza się powoli, po trzech godzinach mieszania rozpuszcza się kazeinę w równej ilości roztworu wodorotlenku sodu, w tej samej temperaturze, postępując w ten sam sposób, jak w przykładzie I.

Przykład IV. 1000 gramów zwykłej handlowej kazeiny mlecznej spęcznia się 2000 cm³ wody, przy czym miesza się ją od czasu do czasu, po dwóch godzinach dodaje się bardzo wolno 150 gramów oleju wielorybiego i miesza się 7 godzin, następnie dodaje się 850 cm³ wody przy powolnym mieszaniu, po siedmiu godzinach rozpuszcza się kazeinę w równej ilości roztworu wodorotlenku sodu w tej samej temperaturze i postępując w ten sam sposób, jak w przykładzie I.

Przykład V. 1000 gramów zwykłej handlowej kazeiny mlecznej spęcznia się 2000 cm³ wody, całość miesza się od czasu do czasu, po dwóch godzinach dodaje się bardzo powoli 250 gramów oleju wielorybiego mieszając czternaście godzin, następnie dodaje się 750 cm³ wody mieszając powoli. Po pięciu godzinach dodaje się 2000 cm³ wody i miesza szybko przez jedną godzinę, następnie miesza dłużej zatrzymując się w celu umożliwienia kazeinie osadzenia się, przy czym niezwiązane krople oleju wypływają na powierzchnię. Po dwóch godzinach 1500 cm³ wody i oleju usuwa się, przy czym olej odzyskuje się w celu ponownego zużycia co wynosi około 4% użytych 250 gramów oleju, który został wprowadzony do kazeiny. Kazeinę rozpuszczono następnie 200 cm³ roztworu wodorotlenku sodu — gęstość 1,330 — rozcieńczonego 550 cm³ wody. Temperaturę jak i sposób rozpuszczania, jak i dalsze postępowania były takie same, jakie użyto w przykładzie I.

Przykład VI — X. Przyrządza się roztwory kazeiny indentyczne z roztworami opisanymi w przykładach I — V, jednakże olej wielorybi emulguje się w temperaturze 20°C, w pierwszej porcji wody omówionej w każdym przykładzie kąpeli, a zatem wpływa wpięrw do kąpeli emulsyjnej z wody i oleju.

Przykład XI — XV. Przyrządza się roztwory kazeiny indentyczne jak w przykładach VI — X, lecz emulsja wody i oleju uskutecznia się w temperaturze 50°C i w tej temperaturze wprowadza się ją do kazeiny i utrzymuje do takiego okresu czasu, w którym wprowadza się do kazeiny resztę wody przeznaczonej do kąpeli, a następnie ochładza się całość do 20°C przed przystąpieniem do rozpuszczenia w roztworze wodorotlenku sodu.

Przykład XVI — XX. Przyrządzono roztwory indentyczne z tymi, które wymieniono w przykładzie XI — XV z tą jedynie różnicą, że emulsje wody i oleju sporządzono w temperaturze 70°C. Przeprowadzono rozmaite próby również z emulsjami wody i oleju w temperaturach między 75 a 100°C lecz nie uzyskano żadnych korzyści pracując w takich temperaturach.

Przykład XXI — XXX. Sporządzono roztwory kazeiny indentyczne z wymienionymi w przykładzie VI — XX z tą różnicą, że zamiast 15% oleju wielorybiego, co podane było w każdym przykładzie, zastosowano 50% degrasu uzyskanego przez wytlóczenie skór garbowanych na zamsz olejem rybim. Degras zmieszano z olejem wielorybim, a całość emulgowano z wodą.

Wszystkie powyższe emulsje olejów wielorybich i olejów degrasu z wodą przyrządzono za pomocą maszyny emulgującej o liczbie obrotów około 6000/min.

Przykłady XXXI — LX. Przyrządzono roztwory indentyczne z roztworami według przykładów I — XXX, lecz z następującymi odmianami:

- a) zastosowano 1000 gramów zwykłej handlowej proteiny z mąki kukurydzianej, zamiast kazeiny mlecznej,
- b) zastosowano 1000 gramów zwykłej handlowej proteiny z orzecha ziemnego, zamiast kazeiny mlecznej.
- c) zastosowano 1000 gramów zwykłej handlowej proteiny z ziaren soi, zamiast kazeiny mlecznej,
- d) zastosowano 1000 gramów zwykłej handlowej wytrąconej kwasem siarkowym kazeiny, zamiast kazeiny mlecznej,

- e) zastosowano 1000 gramów zwykłej handlowej kazeiny podpuszczkowej (kazeina tłoczona), zamiast kazeiny mlecznej,
- f) zastosowano na każde 500 gramów kazeiny mlecznej w sposób progresywny 500 gramów protein podanych pod pkt a—e).

Przykład LXI — LXXV. Przyrządzono roztwory identyczne z roztworami według przykładów I — XV, lecz z następującymi odmiannami:

- a) olej wielorybi zastąpiono olejem fokowym,
- b) olej wielorybi zastąpiono bielonym tranem dorszowym,
- c) olej wielorybi zastąpiono olejem sardynkowym,
- d) olej wielorybi zastąpiono olejem śledziowym,
- e) olej wielorybi zastąpiono w ilości 80—20% wszystkimi tymi olejami, które podano pod pkt. a—d),
- f) olej wielorybi zastąpiono przez nienasycone kwasy tłuszczowe uzyskane przez rozczepienie olejów podanych w pkt. a—c),
- g) olej wielorybi zastąpiono przez nienasycone kwasy tłuszczowe uzyskane przez rozczepienie oleju drzewnego (zwanego chińskim olejem drzewnym), oleju rzepakowego lub oleju lnianego,
- h) olej wielorybi zastąpiono nienasyconymi kwasami tłuszczowymi z węglowodorów na drodze syntezy chemicznej lub biochemicznej,
- i) olej wielorybi zastąpiono mieszaniną wymienionych pod pkt. f—h emulgowanych wodą kwasów tłuszczowych,
- j) olej wielorybi zastąpiono olejem drzewnym, olejem lnianym i olejem rzepakowym, przy czym postępowano jak w przykładzie V to znaczy, że część nięzwiazanego oleju eliminowano przez wymycie.

Przykład LXXVI. 1000 cm³ wodnej emulsji, sporządzonej w temperaturze 70°C i zawierającej 50 gramów oleju wielorybiego zmieszano z 1500 cm³ roztworu, w temperaturze 20°C, w którym rozpuszczone było 6 gramów chlorku cynawego i 60 cm³ chlorku cynowego o gęstości 1,072. W całości posiadano 2500 cm³ emulsji, w której spęczniono 1000 gramów zwykłej handlowej kazeiny mlecznej i mieszano powoli przez pięć godzin, ochładzając do temperatury 20°C, następnie dodano 500 cm³ wody i mieszano powoli przez jedną godzinę. Kazeinę rozpuszczono następnie w 750 cm³ roz-

tworu wodorotlenku sodu (200 cm³ wodorotlenku sodu — gęstość 1,330 — rozcieńczonych 550 cm³ wody), przy czym temperatura przy rozpuszczaniu i później utrzymywana była na poziomie 20°C.

Przykład LXXVII. Nici i włókna uzyskane przez przedzenie protein, które były obrabiane w ograniczonym procencie dodatkami garbujących substancji tłuszczowych lub też nie zawierały żadnych substancji tłuszczowych garbujących, po ich zahartowaniu na przykład aldehydem mrówkowym poddawało się odwirowaniu w celu usunięcia cieczy, zawierającej sole, którą były impregnowane, obrabiano następnie ciepłymi emulsjami z wody i garbujących kwasów tłuszczowych w takich ilościach, jakie potrzebne są do pożądanego stopnia absorpcji przez nici i włókna. Wskazane jest by ciężar emulsji garbującej nie przekraczał 50% wagi nici i włókien poddawanych obróbce w celu osiągnięcia zupełnej absorpcji emulsji garbującej. Obróbka prowadzi się najlepiej w autoklawach obrotowych lub lepiej w naczyniach garbujących, które są używane w garbarniach, przy czym naczyniom pozwala się obracać aż do zupełnego zaabsorbowania garbującej emulsji przez nici i włókna, utrzymując temperaturę aż do końca obróbki na wysokości między 50° a 60°C, następnie usuwa się nici i włókna i pozostawia się je przez kilka dni najlepiej w atmosferze ciepła na przykład w 40°C. W niciach i włóknach wywiązuje się wskutek reakcji między olejami a proteiną włókien ciepło; następnie myje się je dokładnie i potem suszy, najlepiej przy temperaturach między 75° a 100°C. Gdy ma się ciągłe nici, to należy je umieścić w workach płóciennych w celu chronienia ich podczas obróbki w naczyniach garbujących. Pocięte zaś krótkie włókna (włókna cięte) mogą w przeciwieństwie do tego być swobodnie wprowadzane powikłane. Nici i włókna mogą być przed ich obrabianiem za pomocą garbujących substancji tłuszczowych, częściowo przemylwane lub też przemylwane do zubożnienia, względnie lekko alkalizowane.

Przykład LXXVIII. Postępuje się jak w przykładzie LXXVII z tą różnicą, że nici hartuje się jedynie przez 6—8 godzin w kąpieli zawierającej sole, zawierającej ponadto na przykład aldehyd mrówkowy w temperaturze 20—35°C, po czym obrabia się je jak w przykładzie LXXVII, a następnie najlepiej nie przemylwa się lecz ponownie obrabia przez 7—10

godzin w kąpieli soli zawierającej aldehyd mrówkowy, w temperaturze 70—75°C, a potem dopiero przemywa się i suszy.

Przykład LXXIX. W celu zupełnego nasycenia nici i włókien garbującymi substancjami tłuszczowymi można je poddawać obróbce w sposób opisany w przykładzie LXXVII, jednakże emulsja garbująca zawiera wtenczas co najmniej 20% mniej garbującej substancji tłuszczowej, która jest konieczna dla osiągnięcia całkowitego nasycenia. Nim nici i włókna przemyje się, poddaje się je odwirowaniu, w celu usunięcia pierwszej części nadmiaru substancji garbującej, którą się odzyskuje. Następnie nici i włókna przemywa się gorącą wodą w temperaturze 50—60°C i ponownie odwirowuje, przy czym to postępowanie robocze powtarza się ewentualnie kilkakrotnie, w końcu powtarza się postępowanie w temperaturze 20—30°C, w lekko alkalizowanej wodzie, a następnie nici i włókna odwirowuje się w celu usunięcia ostatnich śladów garbującej substancji tłuszczowej, która znajduje się w nadmiarze ponad konieczną do nasycenia ilość, następnie przemywa się gruntownie zimną wodą i ostatecznie suszy w temperaturach między 70° a 100°C.

Przy obrabianiu suszonych już nici i włókien postępuje się jak w przykładach LXXVII — LXXIX, gdzie nici i włókna kąpie się najlepiej w 10—30% wody w temperaturze 50—65°C, przed poddawaniem ich obrabianiu absorbującemu z emulsjami garbującymi w naczyniach garbujących.

Przykład LXXX. Nici i włókna z protein nie zawierające żadnych substancji tłuszczowych garbujących, jakie wymieniono w niniejszym wynalazku, albo zawierające garbujące substancje tłuszczowe zaabsorbowane przez proteiny przed przedzeniem w ilościach mniejszych aniżeli jest to konieczne dla osiągnięcia nasycenia, mogą być obrabiane za pomocą zanurzania w nieemulgowanych garbujących substancjach tłuszczowych, na przykład gdy postępuje się jak to podano w przykładach LXXVII — LXXIX. Gdy nici i włókna osuszy się już zupełnie, jest wskazane najlepiej poczekać jeszcze aż zaabsorbują one z otaczającej atmosfery znowu co najmniej 5% wilgoci, następnie zanurza się je do kąpieli, które na przykład zawierają olej wielorybi jako taki, to znaczy w żadnym wypadku nieemulgowany, po czym pozostawia się je w kąpieli tak długo, aż nastąpi zupełne nasycenie olejami, następnie odwirowuje się je w celu wydzielenia nadmiaru ole-

ju, który pokrywa włókna. Przy obrabianiu w obrotowych naczyniach przyspiesza się znacznie absorpcję oleju przez włókna. Kolejno nici i włókna poddaje się wirowaniu, a następnie układa na kilka dni w pomieszczeniach ogrzanych najlepiej od 30° do 40°. Postępowanie zanurzania włókien w oleju można powtarzać kilkakrotnie, aż nici i włókna zaabsorbują prawie taką ilość substancji tłuszczowej i związa ją, jaka jest pożądana. Następujące potem postępowania mogą być takie same, jak podane w przykładzie LXXVII. Do oleju wielorybiego i/lub do innych garbujących substancji tłuszczowych dodać można i mieszać naturalny i/lub sztuczny degreas. Ilość degrasu, którą należy dodać do innych garbujących substancji tłuszczowych może być mniejsza lub większa, zależnie od zdolności rozpuszczania stosowanych środków tłuszczowych, jednakże wskazane jest lepiej unikać, by ilość degrasu nie była tak duża, ażeby zbyt zwiększała rozciągalność substancji tłuszczowych, które w tym przypadku zwiększyłyby czas wnikania do wnętrza nici i włókien. Nici i włókna zupełnie lub prawie zupełnie nasycone garbującymi substancjami tłuszczowymi posiadają nadzwyczajną miękkość i nadają się wybitnie do wytwarzania tkanin o średnim i lekkim ciężarze w konfekcji części ubrania, zamiast stosowanych ogólnie ciężkich skór garbowanych na zamsk.

Według wynalazku proteiny obrabiane garbującymi substancjami tłuszczowymi przed ich rozpuszczeniem, mogą zostać rozpuszczone w dowolnym znanym odpowiednim rozpuszczalniku, a otrzymane roztwory prząść można w znanych kąpielach przedziałniczych, zdolnych do koagulowania nici. Otrzymane nici mogą być później obrabiane w kąpielach soli odkwaszających i utwardzane w ogólnie znanych kąpielach z solami, zawierającymi na przykład aldehyd mrówkowy.

Według wynalazku najwygodniejszą jest następująca odmiana wykonania.

Obrab'a się proteinę garbującymi substancjami tłuszczowymi i następnie rozpuszczone proteiny poddaje się procesowi przedzenia w wodnej kąpieli zawierającej na przykład na jeden litr kąpieli 75 gramów siarczanu glinu, 275 gramów bezwodnego siarczanu sodu i 90 — 120 gramów kwasu siarkowego (100%-owego). Dalsze postępowania przeprowadzić można jak następuje: pęki nici z każdej dyszy przedziałniczej rozciąga się na przykład od 10 — 100% w kąpieli przedziałniczej i/lub bezpośrednio po jej opuszczeniu, następnie poszczególne pęki nici łą-

czy się w jeden gruby pęk i prowadzi nieprzerwanie napięcie lub nienapięcie do zawierającej sole cieczy płuczającej, która na jeden litr kąpieli wodnej zawiera np. 200 — 250 gramów chlorku sodu i 20 — 50 gramów siarczanu glinu. Korzystne temperatury obrabiania od 25—40°C. Przy wyjściu z tej kąpieli przeprowadza się pęki nici przez drugą kąpiel zawierającą sole i roztwór hartujący, który na każdy litr kąpieli zawiera np. 150 — 200 gramów siarczanu glinu, 25 — 80 gramów krystalicznego mocznika i 130—150 gramów chlorku sodu, przy czym zawartość chlorku sodu, o ile jest to pożądane, może być podwyższona aż do nasycenia roztworu. Najkorzystniejsze temperatury 25 — 60°C. Przy opuszczeniu tego roztworu nici zostają później dalej rozciągnięte od 100 — 300% lub również więcej, zależnie od poprzednio już przeprowadzonego rozciągania, przy czym należy zwracać uwagę czy nici podczas przejścia przez kąpiele płuczające zawierają sole i hartujące były utrzymane w stanie naprężonym czy też nie. Po rozciągnięciu nici tnie się na włókna, które hartuje się w autoklawach szczelnie zamkniętych, do których wpuszcza się wodną kąpiel hartującą, zawierającą na litr kąpieli np. 150 — 250 gramów chlorku sodu, 100—4200 gramów siarczanu glinu, 30 — 40 gramów aldehydu mrówkowego (100%-owego). Z początku pracuje się przy niskich temperaturach od 20 — 35°C, po kilku godzinach podnosi się temperaturę powoli na 3—7 godzin od 70—100°C, po czym pozwala się jej opaść i ostatecznie włókna przemywa się i suszy. Hartowanie włókien w autoklawach można też uskutecznić za pomocą więcej aniżeli jednej kąpieli hartującej. Można na przykład za pomocą wyżej wymienionej kąpieli pracować podczas okresu roboczego w niskich temperaturach i pozwolić następnie wpływać do autoklawu, przy zwiększonej temperaturze, drugiej kąpieli zawierającej na litr kąpieli, np. 40 gramów aldehydu mrówkowego (100%-owego) i 250 — 300 gramów chlorku sodu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania sztucznych nici i włókien przez przedzenie roztworów proteiny i utwardzanie skoagulowanych nici znamieny tym, że proteiny przed ich rozpuszczeniem i/lub utwardzone nici i włókna poddaje się garbowaniu co najmniej

jednym tłuszczem, zawierającym nienasycone kwasy tłuszczowe posiadające co najmniej jedno wiązanie podwójne, przy czym niewiązany tłuszcz garbujący usuwa się na przykład przez dekantację lub wymycie przed dalszym obrabianiem przedziałniczym lub wykończalniczym.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że garbowanie uskutecznia się za pomocą co najmniej jednego nienasyconego kwasu tłuszczowego, który otrzymuje się przez rozczepienie olejów zwierzęcych lub roślinnych lub też przez oddzielenie węglowodorów.
3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że garbowanie uskutecznia się za pomocą co najmniej jednego nienasyconego alkoholu tłuszczowego i/lub za pomocą pochodnych nienasyconego oksykwasu i ketokwasu.
4. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że garbowanie uskutecznia się olejami rybnymi.
5. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że garbowanie uskutecznia się olejami roślinnymi, zawierającymi co najmniej 10% nienasyconych kwasów tłuszczowych, posiadających co najmniej jedno wiązanie podwójne.
6. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że garbowanie uskutecznia się za pomocą mieszanych olejów nienasyconych kwasów tłuszczowych i nienasyconych alkoholów tłuszczowych, i nienasyconych pochodnych oksykwasów i ketokwasów, według zastrz. 2 — 5.
7. Odmiana wykonania sposobu według zastrz. 1 — 6, znamienna tym, że obrabianie odbywa się za pomocą emulsji garbujących substancji tłuszczowych.
8. Sposób według zastrz. 7, znamieny tym, że obrabianie uskutecznia się wodnymi emulsjami garbującymi substancji tłuszczowych zawierających dodatek naturalnego i/lub sztucznego degrasu.
9. Sposób według zastrz. 1 — 8, znamieny tym, że proteiny i/lub skoagulowane nici i włókna nasycą się zupełnie garbującymi substancjami tłuszczowymi.
10. Sztuczne nici i włókna protein, wykonane sposobem według zastrz. 1 — 9, znamienne tym, że zawierają co najmniej 5% trwale związanych substancji tłuszczowych.

American Patent Corporation

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych

