



DD 1 f 5/00

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 36604

Kl. 29 b, 3/50

American Patents Corporation
Panama, Panama

Sposób wytwarzania sztucznych nici i włókien z protein

Udzielono patentu z mocą od dnia 31 maja 1951 r.

Wynalazek dotyczy wytwarzania sztucznych nici i włókien z globulinowych, nierozpuszczalnych w wodzie protein. W szczególności stosuje się według wynalazku tak zwane fosforoproteiny, globulinę, prolaminę, to znaczy proteiny uzyskane z kazeiny wytrąconej z odłuszczonego mleka krów, bawołów i owiec i proteiny uzyskane z nasion roślinnych, jak i z produktów przemiału tych ziarn. Tak na przykład stosować można proteiny arachidowe, proteiny z kukurydzy, z nasion bawełny, z soi i innych rodzajów roślin strączkowych.

Celem wynalazku jest otrzymywanie sztucznych nici i włókien, z roztworów protein o dowolnym lub nadzwyczaj powolnym wywiązywaniu się lepkości wskutek obrabiania ich przed przedzeniem, co najmniej jednym rozpuszczalnym chłorkiem cyny. Wynalazek polega na tym, że nici i włókna uzyskane z protein otrzymują w roztworze przedzalniczym, a później dodatkowo w kąpeli do już wchłoniętych przez proteiny, przed przekształceniem w nici i włókna, soli cyny, co najmniej jeszcze jeden dodatek soli cyny.

Nici i włókna uzyskane przez przedzenie roztworów proteinowych, obrabianych uprzednio solami cyny i utwardzone aldehydem mrówkowym i (lub) obrabiane dalszymi środkami utwardzającymi lub garbującymi, posiadają w stanie suchym, a szczególnie w stanie mokrym, również i bez uprzedniego wstępnego naprężania nici, doskonałą rozciągliwość i dużą odporność względem kwaśnych kąpeli barwiących. Jeżeli nici rozciągano wstępnie w kąpeli przedzalniczej i (lub) podczas jednej z dalszych faz obróbki, uzyskuje się polepszenie ich rozciągliwości przez to, że cząsteczki protein zawierające już sole cyny znacznie lepiej zachowują liniową orientację uzyskaną podczas wstępnego rozciągania, o ile dba się dalej o to, by wytworzone nici przyjęły do pobranych już przez proteiny przed przedzeniem soli cyny jeszcze dodatkową porcję soli, to można jeszcze znacznie powiększyć odporność nici i włókien względem kwaśnych kąpeli barwiących. Pozwalając proteinom i otrzymanym z nich niciom pobierać rozmaite ilości jednej lub kilku soli cyny, można uzyskać najrozmaitsze rodzaje nici i włókien, których efekty pod względem po-

łyśku od słabo matowego, aż do wysokiego połysku są szczególnie pożądane i odpowiednio doceniane w przemyśle włókienniczym.

Według wynalazku, stosując sole cyny, które na przykład w wodnym roztworze nie wykazują żadnego działania rozpuszczającego względem protein, można rozpuszczać proteiny za pomocą odpowiednich środków rozpuszczających. O ile zastosowane sole cyny są tego rodzaju, że wywierają kwaśny odczyn na obrabiane proteiny, to można te proteiny, o ile jest to pożądane, poddać przemysłowemu, nim przystąpi się do ich rozpuszczania, przez co pobrany podczas obrabiania kwas zostaje częściowo lub całkowicie usunięty. Nie jest to jednakże nieodzownie konieczne i sposób ten należy uważać jedynie jako pewną odmianę sposobu według wynalazku. Obrabiane solami cyny proteiny, najlepiej już wypłukane, mogą być wysuszone i później (również i po dłuższym okresie czasu) zastosowane do wytwarzania wyżej wymienionych sztucznych włókien i nici. O ile chce się stosować proteiny, które były suszone po ich obróbce solami cyny, to można obrabianie solami cyny przeprowadzić już w wytwórni protein, a mianowicie przed ich suszeniem, przez co można zaoszczędzić — o ile skutecznia się tę obróbkę w zakładach wytwarzania sztucznych nici i włókien — drugiego postępowania suszącego. O ile stosuje się sole cyny nadające się do częściowego rozpuszczania protein, to można następnie dokończyć rozpuszczanie przy użyciu jednego lub kilku rozpuszczalników protein. Stosując na przykład roztwory cynianu sodu, który zawiera na ogół około 5% wolnego wodorotlenku sodu, otrzymuje się zapoczątkowanie rozpuszczenia protein i można, w przypadku gdy zastosowana ilość cynianu sodu jest szczególnie wysoka, dojść do zupełnego rozpuszczenia protein; można jednak i w tym przypadku, o ile pożądane, stosować dalsze rozpuszczalniki. Jeżeli nie stwierdza się żadnego rozpuszczania obrabianych protein, stosując jedynie zupełnie małe ilości cynianu sodu, to można użyć innych rozpuszczalników, na przykład wodorotlenku sodu, do którego dodaje się dalsze ilości cynianu sodu. Roztwory protein obrabiane solami cyny, mogą być przedzone rozmaitymi znanymi sposobami i wytworzone nici i włókna mogą być w ten czy inny sposób, na przykład myte w kąpielach soli, lub też obrabiane w kąpielach utwardzających za pomocą aldehydu mrówkowego i (lub) dalszych środków utwardzających lub garbujących, przy zastosowaniu znanych sposobów ciągłych i (lub) przerywanych. O ile chce się jednak nadać niciom i włóknom dalsze nowe cechy i charakterystyczne właściwości, to należy przestrzegać niżej podanych nowych sposobów obróbki protein i związków pro-

teinowych oraz przygotowania kąpeli przedziałniczych oraz dalszych kąpeli przeznaczonych do obrabiania wymienionych sztucznych nici i włókien.

W przeciwieństwie do roztworów celulozowo-wiskozowych lepkość roztworów proteinowych wzrasta bez przerwy, niekiedy z dużą szybkością a przy tym ze znaczną nieregularnością. Powoduje to praktycznie, że przedzenie regularne i sposobem ciągłym w przemyśle staje się utrudnione. Jeżeli chce się poza tym prać roztwory proteinowe silnie stężone, to istnieje stale niebezpieczeństwo, że one zgęstnieją i zgalaretowacją w zbiornikach i przewodach przedziałniczych.

Według wynalazku można prać roztwory proteinowe na skutek możliwości przygotowania roztworów wolniej a nawet nadzwyczaj wolno wywiązyjących stan lepki, które są zatem dostatecznie trwale by umożliwić stałe i równomierne przedzenie i to nawet gdy stosuje się silnie stężone roztwory proteinowe. Stwierdzono mianowicie, że niektóre rodzaje soli cyny, na przykład rozpuszczalne chlorki cyny, posiadają cenną właściwość opóźniania wywiązywania się lepkości w roztworach proteinowych. Inne sole cyny nie posiadają tej właściwości lub posiadają ją jedynie w słabym stopniu, inne znów wywołują wręcz przeciwne działanie na roztwory proteinowe tak, że przyspieszają w nich wywiązywanie się stanu lepkiego. W celu uzyskania roztworów protein o opóźnionym lub o nadzwyczaj zwolnionym przechodzeniu w stan lepki, należy obrabiać uprzednio proteiny roztworami, zawierającymi jeden lub kilka rozpuszczalnych chlorków cyny, np. chlorek cynawy (dwuchlorek cyny) i (lub) chlorek cynowy (czterochlorek cyny) lub ich pochodne, jak chlorki cynowo-amorfowe (chlorek cynawy i chlorek amonu). Do tego celu wystarczają małe ilości chlorku cynowego w stosunku do masy obrabianych protein. Ilości te zależnie od większego lub słabszego stężenia roztworu protein i zależnie od pożądanego mniejszego lub większego opóźnienia przechodzenia w stan lepki, mogą być mniejsze lub większe. Zależnie od procentowej zawartości soli cyny, które mają być pobrane przez proteiny przed ich przedzeniem i zależnie od pożądanego stopnia powolnego wywiązywania się lepkości w roztworach protein, można obrabiać te proteiny roztworami soli cyny, które są zdolne mniej lub więcej opóźniać wywiązywanie się stanu lepkiego w roztworach protein lub też stosować takie sole cyny, które nie posiadają tej właściwości lub posiadają ją tylko w słabym stopniu. Można też stosować sole, które wywołują wręcz przeciwne działanie. Zdolny fachowiec nie będzie miał trudności w ustaleniu na podstawie kilku prób pożądanego stopnia lepkości.

Roztwory soli cyny o kwaśnym odczynie można, o ile jest to pożądane, zmienić na roztwory mniej lub więcej zasadowe za pomocą środków alkalicznych lub innych. Tak np. wodorotlenek cyny można tak długo rozpuszczać w roztworze chlorku cynowego, aż utworzy się obłoczek z zawieszin tlenku cyny, po czym roztwór ten stosuje się do obrabiania protein lub też w celu pobrania pożądanych dodatków soli cyny przez wytworzone nici i włókna.

Według wynalazku stosować można każdą rozpuszczalną w wodzie sól cyny, np. chlorek cyny, octan cyny, mrówczan cyny, jak i zasadowe cyniany itd. Według wynalazku można też uskutecznić pobranie w kąpeli przewodniczej przez wytworzone nici i włókna i (lub) również później co najmniej jednej rozpuszczalnej soli glinu do pobranych już przez proteiny przed przedzeniem soli cyny. Można zastosować rozmaite stosunki ilości soli cyny i glinu w celu nadania niciom i włóknom szczególnie cennych charakterystycznych właściwości.

Wynalazek ma na celu również przemienienie pobranych przed przedzeniem przez proteiny soli cyny (i soli glinu i (lub) ewentualnie pobranych później przez utworzone nici i włókna dodatków soli cyny) w fosforany cyny lub w fosforany cyny i glinu, przy czym proteiny lub otrzymane nici i włókna należy obrabiać, zależnie od zachodzących okoliczności, kwasem fosforowym i (lub) rozpuszczalnymi solami fosforowymi, np. jednozasadowym fosforanem sodu, dwuzasadowym fosforanem sodu lub trózzasadowym fosforanem sodu.

Według wynalazku można też przekształcać pobrane przez proteiny przed przedzeniem sole cyny (jak również sole glinu i (lub) ewentualnie później zaabsorbowane przez wytworzone nici i włókna dodatkowe sole cyny) na krzemiany cyny lub na cyno lub glino-krzemiany, przy czym proteiny lub otrzymane nici i włókna obrabia się rozpuszczalnymi krzemianami, np. krzemianem sodu. Przekształcenie soli cyny lub soli cyny i soli glinu może też być tak uskutecznione, że uzyskuje się nici i włókna zawierające fosforo-krzemiany cyny i glinu.

Wynalazek objaśniono niżej na podstawie kilku przykładów.

Przykład I. 3000 cm³ wodnego roztworu, w którym rozpuszczono 10 gramów chlorku cynawego, poddaje się absorpcji przez 1000 gramów zwykłej handlowej kazeiny mlekowej o 10% wilgotności, przy czym roztwór prowadzi się nieprzerwanie w celu osiągnięcia równomiernej absorpcji. Po mniej więcej dwóch godzinach kazeinę mlekową rozpuszcza się w 500 cm³ roztworu wodoro-

tlenku sodu (200 cm³ roztworu wodorotlenku sodu o gęstości 1,300 — rozpuszczonych w 300 cm³ wody). Skład ostateczny wynosił:

kazeiny mlekowej	1000 g
roztworu chlorku cynawego	3000 cm ³
roztworu wodorotlenku sodu	500 cm ³

łącznie 4500

Roztwór utrzymywano w próżni przez jedną godzinę, po czym przesączano, a następnie pozostawiono pod próżnią aż do zupełnego usunięcia powietrza.

Temperaturę utrzymywano stale na poziomie 20°C. Lepkość oznaczono w temperaturze 20°C, przy czym obliczano w sekundach czas, jaki potrzebuje kulka stalowa o średnicy 3,17 mm na przebycie drogi długości 203,2 mm przy opadaniu. Droga była oznaczona w rurze szklanej o średnicy wewnętrznej 18 mm, wypełnionej badanym roztworem proteinowym.

Stan roztworu brano pod uwagę od chwili, w której dodano do protein roztwór rozpuszczający.

Równolegle sporządzono drugi roztwór z 1000 gramów tej samej kazeiny mlekowej, która zaabsorbowała 3000 cm³ wody i rozpuściła się po trzech godzinach w 500 cm³ wodorotlenku sodu, przy czym roztwór wodorotlenku sodu odpowiadał w zupełności roztworowi, w którym rozpuszczono kazeinę obrabianą chlorkiem cynawym. Skład końcowy był następujący:

kazeina mlekowa	1000 g
woda	3000 cm ³
roztwór wodorotlenku sodu	500 cm ³

łącznie 4500

Wszelkie postępowania jak i temperatury były dokładnie takie same w obydwóch roztworach, z tą jedynie różnicą, że w pierwszym przypadku kazeina była obrabiana roztworem chlorku cynawego, podczas gdy w drugim przypadku jedynie wodą.

Lepkość obydwóch roztworów była następująca:

Czas obróbki w godzinach	Lepkość w sekundach	
	Roztwór obrabiany chlorkiem cynawym	Roztwór obrabiany jedynie wodą
6	12	8
12	14	42
18	14	202
30	14	skrzepnięty
36	16	
42	16	
48	16	
60	18	
66	18	
72	18	
96	25	

Przykład II. 1000 gramów zwykłej handlowej kazeiny mlekowej o 10% zawartości wilgoci zamoczono za pomocą 3000 cm³ wodnego roztworu, w którym rozpuszczono 8 gramów chlorku cynawego i 30 cm³ chlorku cynowego (gęstość 1,072). Po trzech godzinach rozpuszczono kazeinę mlekową w 500 cm³ wodorotlenku sodu (200 cm³ roztworu wodorotlenku sodu o gęstości 1,330 rozpuszczonych w 300 cm³ wody). Skład końcowy był następujący:

kazeina mlekowa	1000 g
roztwór chlorku cynawo-cynowego	3000 cm ³
roztwór wodorotlenku sodu	500 cm ³
łącznie 4500	

Wszelkie postępowania jak i temperatury odpowiadały dokładnie wymienionym w przykładzie I.

Lepkość roztworu była następująca:

Czas obróbki w godzinach	Lepkość w sekundach
	Kazeina mlekowa obrabiana roztworem chlorku cynawo-cynowego
6	11
12	14
18	14
30	14
36	17
42	17
48	18
60	20
66	20
72	20
96	27

Przykład III. 1000 gramów zwykłej handlowej kazeiny mlekowej o 10% zawartości wilgoci, zwilżono 3000 cm³ wodnego roztworu, w którym rozpuszczono 8 gramów chlorku cynawego i 30 cm³ chlorku cynowego (gęstość 1,072). Po trzech godzinach kazeinę rozpuszczono w 750 cm³ roztworu wodorotlenku sodu (200 cm³ roztworu wodorotlenku sodu o gęstości 1,330 rozpuszczonych w 550 cm³ wody). Wynik końcowy wynosił:

kazeina mlekowa	1000 g
roztwór chlorku cynawo-cynowego	3000 cm ³
roztwór wodorotlenku sodu	750 cm ³
łącznie 4750	

Równolegle przyrządzono drugi roztwór tej samej kazeiny mlekowej, odpowiadający dokładnie poprzedniemu z tą różnicą, że kazeinę zwilżono jedynie wodą. Wszelkie postępowanie, jak i temperatury odpowiadały dokładnie tym, jakie stosowano w przykładzie I.

Lepkość obydwóch roztworów była następująca:

Czas obrabiania w godzinach	Lepkość w sekundach	
	Kazeina obrabiana chlorkiem cynawo-cynow.	Kazeina obrabiana jedynie wodą
6	6	5
12	10	11
18	10	26
30	10	102
36	10	180
42	10	305
48	11	skoagulowane
60	12	
66	12	
72	12	
96	14	

Przykład IV. 1000 gramów handlowej kazeiny mlekowej o zawartości 10% wilgoci zwilżono 3000 cm³ wodnego roztworu, w którym rozpuszczono uprzednio 8 gramów chlorku cynawego i 30 cm³ chlorku cynowego o gęstości 1,072. Po trzech godzinach rozpuszczono kazeinę mlekową w 1000 cm³ roztworu wodorotlenku sodu (200 cm³ roztworu wodorotlenku sodu o gęstości 1,330 rozpuszczonych w 800 cm³ wody). Skład końcowy był następujący:

kazeina mlekowa	1000 g
roztwór chlorku cynawo-cynowego	3000 cm ³
roztwór wodorotlenku sodu	1000 cm ³
łącznie 5000	

Równolegle sporządzono drugi roztwór tej samej kazeiny mlekowej, który odpowiadał dokładnie poprzedniemu, z tą różnicą, że kazeinę zwilżono jedynie wodą. Wszelkie postępowanie i temperatury odpowiadały stosowanym w przykładzie I.

Lepkość obydwóch roztworów była następująca:

Czas obrabiania w godzinach	Lepkość w sekundach	
	Kazeina obrabiana roztworem chlorku cynawo-cynowego	Kazeina obrabiana jedynie wodą
6	4	3
12	5	5
18	5	14
30	5	51
36	7	83
42	8	166
48	10	230
60	10	skoagulowane
66	10	
72	10	
96	13	

Przykład V. 2000 gramów handlowej kazeiny mlekowej zawierającej 10% wilgotności, zwilżono 6000 cm³ roztworu wodnego, w którym rozpuszczono uprzednio 16 gramów chlorku cynawego i 60 cm³ chlorku cynowego (gęstość 1,072). Po sześciu godzinach kazeinę wypłukano aż do zubożenia i następnie suszono. Po trzech miesiącach 1000 gramów tej suszonej kazeiny mlekowej o zawartości 10% wilgotności zwilżono 3000 cm³ wody. Po trzech godzinach rozpuszczono kazeinę w 500 cm³ roztworu wodorotlenku sodu (200 cm³ roztworu wodorotlenku sodu o gęstości 1,330 rozpuszczonych w 300 cm³ wody). Skład końcowy wynosił:

kazeina mlekowa obrabiana i suszona	1000 g
woda	3000 cm ³
wodorotlenek sodu	500 cm ³

łącznie 4500

Wszelkie postępowanie i temperatura odpowiadały dokładnie warunkom wymienionym w przykładzie I.

Lepkość roztworu była następująca:

Czas obrabiania w godzinach	Lepkość w sekundach
	Kazeina mlekowa obrabiana roztworem chlorku cynawo-cynowego
6	3
12	3,5
18	4,3
30	4,3
36	4,3
42	4,5
48	4,5
60	6
66	6
72	6,5
96	8

Przykłady VI-IX. Przyrządzono dokładnie te same roztwory jak w przykładach II-V, przy czym woda do zwilżania w ilości 3000 cm³ zawierała 4 gramy chlorku cynawego i 65 cm³ chlorku cynowego (gęstość 1,072).

Przykłady X-XIII. Przyrządzono dokładnie te same roztwory jak w przykładach II-V, przy czym 3000 cm³ wody do zwilżania zawierały 104 cm³ chlorku cynowego (gęstość 1,072) bez chlorku cynawego.

Przykłady XIV-XXVI. Przyrządzono dokładnie te same roztwory jak w przykładach I-XIII, jednakże z następującymi odmianami:

- zastosowano 1000 gramów handlowej proteiny glutenu kukurydzianego zamiast kazeiny mlekowej,
- zastosowano 1000 gramów handlowej proteiny arachidowej zamiast kazeiny mlekowej,

- zastosowano 1000 gramów handlowej proteiny z ziarna sojowego zamiast kazeiny mlekowej,
- zastosowano 1000 gramów handlowej kazeiny siarczanowej zamiast kazeiny mlekowej,
- zastosowano 1000 gramów kazeiny podpuszczkowej zamiast kazeiny mlekowej,
- zastosowano do każdego roztworu 500 gramów kazeiny mlekowej i kolejno 500 gramów protein wymienionych w punktach a-e).

Przykłady XXVII-LII. Przygotowano dokładnie takie same roztwory jak podano w przykładach I-XXVI, jednakże z następującymi odmianami:

- roztwór zwilżający w ilości 3000 cm³ zawierał jedynie połowę ilości soli cyny stosowanych w każdym przykładzie,
- roztwór zwilżający w ilości 3000 cm³ zawierał jedynie 1/5 ilości soli cyny podanych w każdym przykładzie,
- roztwór zwilżający w ilości 3000 cm³ zawierał jedynie 1/10 ilości soli cyny stosowanych w każdym przykładzie,
- roztwór zwilżający w ilości 3000 cm³ zawierał podwójną ilość soli cyny podanych w każdym przykładzie,
- roztwór zwilżający w ilości 3000 cm³ zawierał trzykrotną ilość soli cyny podaną w każdym przykładzie,
- roztwór zwilżający w ilości 3000 cm³ zawierał czterokrotną ilość soli cyny podanych w każdym przykładzie,
- roztwór zwilżający w ilości 3000 cm³ zawierał pięciokrotną ilość soli cyny podanych w każdym przykładzie.

Przykłady LIII-CIV. Przyrządzono dokładnie te same roztwory jak podano w przykładach I-LII, jednakże z następującymi odmianami:

- proteiny obrabiane solami cyny płukano aż do zubożenia, następnie obrabiano je roztworami fosforanu dwusodowego w celu przekształcenia soli cyny w fosforan cyny, następnie znowu przepłukano je aż do obojętnego odczynu i ostatecznie rozpuszczono,
- Proteiny obrabiane solami cyny płukano aż do zubożenia a następnie rozpuszczano,
- Postępowano jak podano pod a), jednakże zamiast fosforanu dwusodowego, zastosowano sodowe szkło wodne w celu przekształcenia soli cyny w krzemiany cyny.
- Postępowano jak pod a) i następnie obrabiano sodowym szkłem wodnym w celu przekształcenia soli cyny w fosforo-krzemiany cyny.

Temperatury: Przy zwilżaniu protein roztworami soli cyny, zastosowano temperatury 2-100°C. Najkorzystniejsza temperatura okaza-

ła się w granicach 15–25°C. Czas trwania obróbki wynosił 1–12 godzin, najlepiej jednak 3–5 godzin. Przy rozpuszczaniu w wodorotlenku sodu stosowano temperatury 12–50°C, najkorzystniej 17–25°C. Przy zastosowaniu roztworów mocznika jako środka rozpuszczającego, stosowano temperatury 15–80°C, najkorzystniej 18–40°C.

Rozpuszczalnik: Do roztworów protein, obrabianych solami cyny, stosowano roztwory wodorotlenku sodu o mniejszej lub większej zawartości wodorotlenku sodu, aniżeli w poszczególnych wyżej podanych przykładach. Okazało się, że ilości wodorotlenku sodu, zwłaszcza w przypadku małych roztworów protein, mogą być zmniejszone o ok. 10–20%. Ilości wodorotlenku sodu mogą być jeszcze więcej zmniejszone, gdy stosuje się temperatury roztworów proteinowych wyższe, aniżeli te, które zostały oznaczone jako najkorzystniejsze. Okazało się zatem, że proteiny obrabiane solami cyny, które następnie (przed rozpuszczeniem) przekształcone zostały w fosforany cyny, mimo przemycania aż do zubożenia (przykłady od LIII–CIV) lepiej rozpuszczać w większej ilości wodorotlenku sodu. Jeżeli natomiast sole cyny w proteinach, przekształca się w krzemiany cyny przed rozpuszczeniem, to lepiej jest ilość wodorotlenku sodu zmniejszyć w zależności od zasadowości zastosowanego sodowego szkła wodnego. Większe ilości wodorotlenku sodu można również zastosować dla roztworów w przykładach I–LII. Wskazane jest jednak, w przypadku jeżeli podane w przykładach temperatury pozostają niezmiennione, ograniczyć się do zmian w granicach 10–15% o ile chodzi o dodatek lub ujęcie wodorotlenku sodu. Optymalne warunki osiąga się w roztworze z najmniejszą ilością rozpuszczalnika, co każdy zdolny fachowiec może z łatwością osiągnąć na podstawie kilku prób porównawczych.

Przyrządzono dokładnie te same roztwory jak w przykładach I–LII, przy czym stosowano cynian sodu. Proteiny zwilżano 3000 cm³ wody, a następnie rozpuszczano w roztworze cynianu sodu i wodorotlenku sodu, przy czym brano pod uwagę ilość wodorotlenku sodu zawartą w cynianie sodu. Uzyskane roztwory szczególnie silnie stężonych roztworów protein wykazują szybkie wywiązywanie się lepkości. O ile chce się opóźnić zapoczątkowanie wzrostu lepkości, to wskazane jest obrabiać proteiny, przed ich obróbką cynianem sodu, chlorkiem cynawym i (lub) chlorkiem cynowym, przy czym stosowane ilości tych soli należy tak wyregulować, że osiągnie się pożądane wywiązanie się lepkości. W tym przypadku należy jednak wziąć pod uwagę, że roztwory cynianu sodu zwiększają zawsze wywiązywanie się

lepkości w porównaniu do przykładów I–CIV. Zamiast cynianu sodu stosować można również inne cyniany, np. cynian potasu.

Dokonano również rozmaitych prób zwilżania protein wodnymi roztworami, w których rozpuszczono sól cyny i chlorek amonu (chlorocynian amonu) zamiast chlorku cynawego i (lub) chlorku cynowego. Otrzymane roztwory wykazywały zależnie od stężenia protein, powolne wywiązywanie się lepkości. Należy jednak brać pod uwagę tę okoliczność, że przy następnym rozpuszczaniu protein, np. za pomocą roztworów wodorotlenku sodu, wywołuje się w roztworze amoniak wskutek rozkładu zawartego w solach cynowych chlorku amonu. Taka sól cynowa może być dobrze stosowana przy obrabianiu protein, które mają być rozpuszczone następnie za pomocą mocznika.

Przeprowadzono jeszcze dalsze badania, przy których zwilżano proteiny za pomocą rozmaitych roztworów soli cyny, np. stosowano octan cynowy, tak sam jak również łącznie z chlorkiem cynawym i (lub) chlorkiem cynowym lub chlorkiem amonowo-cynowym. Oczywiście wskazane jest tak postępować, by ilości soli cyny mające być pobrane przez proteiny odpowiadały pożądanemu stopniowi wywiązywania się w tych roztworach lepkości, oraz by było to połączone z korzystnym nakładem pod względem kosztów i możliwie największą prostotą całego postępowania obróbkowego.

Kąpiele przedzalnice: Roztwory protein uwzględnione w powyżej omówionych przykładach mogą być przedzone w kąpielach kwaśnych soli, jakie są ogólnie znane, np. w wodnej kąpeli z kwasu siarkowego i siarczanu sodu z ewentualnym dodatkiem glukozy i soli glinowych lub tym podobnych. Do kąpeli można dodawać soli cynowych, np. octanu cyny i (lub) chlorku cynowego, tak że wytworzone nici mogą pobierać ewentualnie pożądany dodatek soli cynowych.

Do zawierających sole kwaśnych kąpeli przedzalnicych można dodawać np. fosforanu sodu jednozasadowego i (lub) kwasu fosforowego (częściowo jako kwas zastępujący kwas siarkowy). W ten sposób zaabsorbowane już przez proteiny sole cyny przekształcają się w kąpeli przedzalnicych na fosforany cyny, oczywiście należy wykluczyć z wymienionych kąpeli przedzalnicych wszelkie sole reagujące z kwasem fosforowym i rozpuszczalnymi solami fosforowymi z tworzeniem nierozpuszczalnych związków. Należy zatem wykluczyć sole glinu, sole cyny itd., które wytrącałyby się w kąpeli przedzalnicych jako nierozpuszczalne fosforany glinu i cyny.

Przy opuszczaniu kąpeli przedziałniczych wytworzone nici można poddać dalszym obróbkom i płukaniom, np. w kąpielach soli i w kąpielach utwardzających, mianowicie w aldehydzie mrówkowym i (lub) w kąpielach zawierających dalsze środki utwardzające i garbujące.

Wytworzone nici mogą być też rozciągane w samej kąpeli przedziałniczej i (lub) później w dalszych kąpielach obróbkowych i (lub) w każdym czasie przed pocięciem ich na włókna pożądanej długości. Gdy otrzymuje się nici ciągłe, które nie mają być pocięte na włókna, można osiągnąć doskonale wyniki przez to, że materiał przedzie się w kąpielach przedziałniczych zawierających kwas fosforowy i (lub) w takich kąpielach, które zawierają rozpuszczalne fosforany, przez co otrzymuje się w wytwarzanych niciach fosforany cyny. Nici te nawija się następnie na cewki, a potem płucze i utwardza. Naprężenie nici przed ich nawinięciem na cewki, może znacznie polepszyć ich właściwości na rozciąganie w stanie suchym i mokrym, przy czym wytworzone nici mogą podczas nawijania być poddane oddziaływaniu roztworów soli, w których rozpuszczono np. chlorek sodu i kwas fosforowy i (lub) fosforan sodu jednozasadowy, przy czym nie nawija się na cewkę w zbiorniku zawierającym oddolny roztwór.

Po opuszczeniu kąpeli przedziałniczej nici mogą być pocięte na włókna, które następnie znanyymi sposobami przemyna się i utwardza lub też wytworzone nici mogą być w ten sposób obrabiane przed ich pocięciem na włókna. W ogólności stosuje się zwykle rozciąganie wytworzonych nici w sposób ciągły w kąpielach płuczących lub piorących, np. w kąpeli zawierającej chlorek sodu z ewentualnym dodatkiem małych ilości soli glinu, a następnie ciągnie się je w sposób ciągły przez podobne kąpiele z chlorkiem sodu, zawierające większe ilości soli glinu i (lub) dodatek aldehydu mrówkowego, a to w celu osiągnięcia odpowiedniego wstępnego utwardzenia, po czym nitki tną się na włókna, które poddaje się następnie dalszemu traktowaniu w autoklawie w temperaturze 18–100°C, a następnie włókna te przemyna się i suszy.

Najkorzystniejszy sposób obróbki polega na następującym postępowaniu:

Nie rozciąga się o około 10–100%, a mianowicie albo w kąpeli przedziałniczej lub bezpośrednio po opuszczeniu tej kąpeli, po czym poszczególne nici łączy się w jeden gruby pęk w sposób ciągły i przeciąga z rozciąganiem lub bez przez płuczący roztwór soli, w którym rozpuszczono na litr kąpeli około 200–250 gramów chlorku sodu i 20–50 gramów siarczanu glinu,

resztę stanowi woda. Najkorzystniejsze temperatury 25–40°C. Po opuszczaniu kąpeli pęk nici przeciąga się przez drugi wodny roztwór soli, który służy do wstępnego utwardzania i zawiera na litr kąpeli około 150–200 gramów siarczanu glinu, 25–80 gramów krystalicznego mocznika i 130–150 gramów chlorku sodu, przy czym ilość tego ostatniego składnika, o ile jest to pożądane, może być zwiększona w roztworze aż do zupełnego nasycenia. Najkorzystniejsza temperatura 25–60°C. Przy wyjściu z kąpeli wytworzone włókna zostają znowu rozciągnięte o 100–300%, zależnie od już dokonanego wstępnego rozciągania, przy czym należy zważać na to, czy nie została przeciągnięta przez kąpiel soli i kąpiel utwardzającą w stanie naprężonym lub nienaprzężonym. Po wyciągnięciu, nici zostają pocięte na włókna i w autoklawie poddane dalszej obróbce utwardzającej za pomocą roztworu utwardzającego zawierającego na litr około 150–250 g chlorku sodu, 100–200 gramów siarczanu glinu i 30–40 gramów 100%-owego aldehydu mrówkowego. Z początku stosuje się niższe temperatury 20–35°C, po pewnym czasie temperatury podnosi się powoli do 70–100°C i utrzymuje na tym poziomie przez 3–7 godzin, po czym chłodzi się zawartość autoklawu i włókna przemyna i suszy. Obróbkę utwardzającą w autoklawie można przeprowadzić posługując się kilkoma kąpielami utwardzającymi, tak np. można stosować wyżej wymienioną kąpiel utwardzającą, przy niższej temperaturze, a przy wyższej temperaturze kąpiel o następującym składzie: na litr kąpeli około 40 gramów 100%-owego aldehydu mrówkowego i 250–300 gramów chlorku sodu, reszta wody.

Chcąc pozwolić wytwarzanym włóknom pobrać dodatek soli cyny i glinu, można postąpić w sposób następujący: do kąpeli wstępnie utwardzającej, która zawiera już jak wyżej wymieniono sole glinu, dodaje się jedną lub więcej soli cyny, np. chlorek cynawy i (lub) chlorek cynowy, zamiast części siarczanu glinu. Według wynalazku najkorzystniejsza odmiana przeprowadzenia sposobu polega na tym, że dodatek soli cyny pozwala się włóknom zaabsorbować po ich zupełnym utwardzeniu, przy czym włókna obrabia się roztworem chlorku cynowego lub roztworem chlorku cynowego o gęstości 5–30°Be, zależnie od ilości soli cyny, którą chce się, by włókna zaabsorbowały. Postępowanie trwa około 1–3 godzin, przy czym przeprowadza się je w temperaturach 20–40°C. Włókna przemyna się następnie i obrabia ewentualnie roztworem fosforanu sodu jedno lub dwuzasadowego o 2–5°Be w celu przekształcenia soli cyny w fosforan cyny albo, o ile sole glinu są we

włóknach obecne, w fosforan cyny i glinu. O ile wytworzone włókna mają pochłaniać znaczne ilości soli cyny, to można obróbkę powtórzyć, po czym włókna należy ostatecznie przemyć i suszyć.

W podobny sposób można postępować w celu przekształcenia zawartych w włóknach soli cyny w krzemiany cyny lub w cyno- i glino-krzemiany. W celu uzyskania nici i włókien, zawierających fosforo-krzemiany cyny i glinu, wskazane jest przeprowadzić wprawdzie przemianę na fosforany, jak i płukanie nici i włókien, a następnie stosować dalszą obróbkę. W tym celu stosuje się kwaśny roztwór krzemianowy do obróbki jeszcze wilgotnych nici.

Obróbki, które są konieczne w celu spowodowania pobrania przez wytworzone nici i włókna dalszych ilości soli cyny, jak i następującego potem przekształcenia w fosforany i (lub) cyno-krzemiany lub fosforo-krzemiany cyny można przeprowadzać na niciach i włóknach po ich wysuszeniu, przy czym jednak należy brać pod uwagę, że wskazane jest włókna dobrze przed rozpoczęciem obróbki zwilżyć, przez co uzyskuje się znacznie prędsze i równomierniejsze zaabsorbowanie roztworów soli cyny i roztworów fosforano-krzemianowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania sztucznych nici i włókien z protein, przez przedzenie roztworów protein i utwardzanie wytworzonych nici, znamieny tym, że proteiny obrabia się przed przedzeniem co najmniej jedną rozpuszczalną solą cyny, którą proteina zaabsorbuje.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako rozpuszczalne sole cyny stosuje się chlorki cyny.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że sole cyny pobrane przez proteiny, przekształca się przed przedzeniem na fosforany cyny.

4. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że sole cyny pobrane przez proteiny, przekształca się przed przedzeniem w krzemiany cyny.
5. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że wytworzone nici i (lub) włókna poddaje się obróbce powodującej absorpcję jednej soli cyny, poza obranymi już przed przedzeniem przez proteiny solami cyny.
6. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że wytworzone nici i włókna zawierające już sole cyny, poddaje się działaniu umożliwiającemu absorpcję co najmniej jednej rozpuszczalnej soli glinu.
7. Sposób według zastrz. 5, znamieny tym, że sole cyny pobrane przed przedzeniem przez proteiny i sole cyny zaabsorbowane następnie przez wytworzone nici i włókna, przekształca się w fosforany cyny.
8. Sposób według zastrz. 6, znamieny tym, że sole cyny i glinu zawarte w wytworzonych niciach i włóknach przekształca się w fosforany cyny i glinu.
9. Sposób według zastrz. 5, znamieny tym, że sole cyny pobrane przez wytworzone już nici i włókna przekształca się w krzemiany cyny.
10. Sposób według zastrz. 6, znamieny tym, że sole cyny i glinu zawarte w wytworzonych niciach i włóknach przekształca się w krzemiany cyny i glinu.
11. Sposób według zastrz. 1, 2 i 5, znamieny tym, że sole cyny pobrane przez proteiny przed przedzeniem, przekształca się w fosforokrzemiany cyny.
12. Sposób według zastrz. 5, znamieny tym, że sole cyny znajdujące się w wytworzonych niciach, przekształca się w fosforokrzemiany cyny.
13. Sposób według zastrz. 6, znamieny tym, że sole cyny i glinu obecne w wytworzonych niciach i włóknach, przekształca się w fosforokrzemiany cyny i glinu.

American Patents Corporation

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych