

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 29564.

Kl. 29 b, 3/05.

Giuseppe Donagemma, Varedo.

Sposób wytwarzania cieczy przedzalniczej i sposób przedzenia nici z tej cieczy.

Zgłoszono 11 października 1937 r.

Udzielono 24 stycznia 1941 r.

Pierwszeństwo: 12 października 1936 r. dla zastrz. 1, 2, 8; 9 listopada 1936 r. dla zastrz. 11; 19 grudnia 1936 r. dla zastrz. 3—5, 9, 10, 12; 13 maja 1937 r. dla zastrz. 6, 7 (Włochy).

Wynalazek niniejszy dotyczy cieczy przedzalniczej do wytwarzania sztucznych włókien przedzalniczych, zawierających azot, o właściwościach mniej lub więcej podobnych do właściwości włókien zwierzęcych, głównie wełny.

Według wynalazku niniejszego sztuczne włókna wytwarza się z surowców zwierzęcych albo roślinnych, zawierających azot, przy czym surowce te za pomocą rozтворów zasadowych oraz rozpuszczalników przekształca się w masę zdatną do koagulacji, z której to masy po dojrzewaniu przedzie się włókna w kąpieli koagulującej.

Jako surowce pochodzenia zwierzęce-

go, zawierające azot, szczególnie odpowiednie okazały się materiały żelatynowe, np. klej stolarski, żelatyna handlowa, klej rybi itd. Materiały te mają skład jednorodny i nawet po wielu latach nie ulegają żadnym zmianom, tak iż stosowanie ich pozwala otrzymywać włókno zupełnie trwałe i równomierne.

Można jednak stosować również surowce zwierzęce, które zwykle służą do wytwarzania żelatyny handlowej, a mianowicie materiały rogowie, kości, zżynki mięsa, odpadki skóry, sierść oraz odpadki z rzeźni. Oczywiście materiały te przed ich rozpuszczeniem w zasadach oraz w rozpuszczalnikach należy poddać obróbce wstęp-

nej, aby można je było przeprowadzić sposobem według wynalazku w włókna sztuczne, zawierające azot.

Jako sposób przygotowania surowców zwierzęcych zaleca się obróbkę ich przez pewien czas roztworami zasadowymi w autoklawie.

Materiał rogowy, resztki mięsa, odpadki skór, sierść itd. osobno albo zmieszane ze sobą obrabia się w autoklawie w temperaturze 120°C i wyżej równą ilością 2%-owego lub mocniejszego ługu sodowego. Po tej obróbce wyjmuje się materiał zwierzęcy z autoklawu, a następnie wprowadza do rozwłóknarki, do której dodaje się roztworów oraz rozpuszczalników, służących do dalszego przekształcania materiału.

Przekształcanie materiału, przygotowanego jak opisano powyżej, w pewnego rodzaju ciecz przedzalniczą, to jest w masę, którą można koagulować, zwłaszcza jeśli idzie o materiały pochodzenia zwierzęcego, może się odbywać za pomocą siarczków, np. za pomocą siarczku węgla, siarczku sodowego albo potasowego, przy czym traktowanie roztworami zasadowymi może się odbywać po obróbce albo przed obróbką siarczkami, a także jednocześnie z tą obróbką.

Ten zabieg według wynalazku wykonywa się jak następuje: 3 kg żelatyny, otrzymanej z pozostałości rzeźnianych, obrabia się 1 kilogramem siarczku węgla. Po 60-cio minutowej obróbce w temperaturze 25°C materiał obrabia się 5 kg 3,5%-owego ługu sodowego ewentualnie z dodatkiem 0,3 — 1,0 części fenolu. Masę tę miesza się dobrze w ciągu 2 godzin i utrzymuje w stanie płynnym. Mieszanie odbywa się w temperaturze stałej nie niższej od 25°C.

Jako surowce do wytwarzania cieczy przedzalniczych, zawierających azot, mogą służyć również, jak już powiedziano,

materiały roślinne, zawierające azot, a zwłaszcza gluteny, otrzymywane z mąki, np. z mąki z ziarn sojowych. W handlu znajduje się już cały szereg glutenów, mianowicie gluteny pszenne, ryżowe, kukurydziane, sojowe, chmielowe i inne. Aby z nich otrzymać ciecz przedzalniczą, zawierającą azot, zaleca się stosować je w znanej postaci kazeiny roślinnej i rozpuszczać tę kazeinę w kreozocie, boranie sodowym, fenolu, albo ich homologach i pochodnych itd. z dodatkiem wody i wodorotlenku sodowego.

W obu przypadkach otrzymuje się lepką masę, którą po przesączeniu i usunięciu z niej powietrza poddaje się przez pewien czas dojrzewaniu w temperaturze 20 — 25°C, po czym można ją prażyć, posługując się sposobem i urządzeniami, stosowanymi zwykle do przedzenia jedwabiu sztucznego, przy czym przedzenie odbywa się w kąpielach koagulujących, opisanych bardziej szczegółowo poniżej. Masę, zawierającą azot, można prażyć samą albo w mieszaninie w stosunku 20 do 80%, z innymi roztworami celulozy również zdatnymi do przedzenia i koagulowania, np. ze zwykłą wiskozą, to jest z ksantogienianem celulozy, z roztworami miedzio-amoniakalnymi, z celulozą octanową itd., tak iż nitki wytwarzane mogą posiadać dowolną pożądaną zawartość azotu, czyli inaczej mówiąc otrzymuje się nitki, których podstawę stanowi celuloza, do których jednakże za pomocą roztworu otrzymanego z żelatyny albo innego surowca, zawierającego azot, doprowadzono znaczną ilość azotu, tak iż otrzymane nitki różnią się bardzo mało od nitek wełny naturalnej pod względem nieprzewodzenia ciepła, a zwłaszcza pod względem właściwości barwierskich oraz zdolności podlegania obróbkom, jakim poddaje się włókna zwierzęce o takich samych właściwościach.

Mieszanie masy, zawierającej azot,

oraz wiskozy celulozowej odbywa się najlepiej w temperaturze 20 — 25°C i powinno trwać dopóty, aż obie masy zostaną zmieszane zupełnie dokładnie. Podczas tej obróbki, która może się odbywać również po rozpuszczeniu ługu sodowego, do mieszaniny dodaje się fenolu w ilości 5 — 10% w stosunku do zawartości celulozy w wiskozie. Po skończonym mieszanii otrzymany roztwór sący się, usuwa zeń powietrze i poddaje dojrzewaniu do 24 godzin, utrzymując go stale w próżni. Następnie z masy przedzie się nici sztuczne.

Do koagulacji służą kwaśne kąpiele, zawierające sole nieorganiczne, fenole i ewentualnie materiały organiczne, np. 150 g kwasu siarkowego, 10 g kwasu karbolowego, 350 g siarczanu sodowego i 10 g cynku w litrze ewentualnie z dodatkiem innych materiałów organicznych i nieorganicznych, np. kwaśnego siarczanu sodowego, siarczanu cynkowego, glukozy, amidów itd., przy czym kąpiel ma temperaturę 50°C.

Ciecz przedzalniczą, zawierającą azot, otrzymaną w sposób wyżej opisany z glutenu, można również prząść samą albo z dodatkiem 10 — 75% zdatnego do przedzenia roztworu celulozy, np. ksantogenu celulozy, octanu celulozy albo roztworu miedzio-amoniakalnego celulozy.

Ciecz przedzalniczą można również koagulować w zwykłych kąpielach, stosowanych do koagulacji ksantogenu celulozy i innych roztworów celulozy, a do ich przedzenia mogą służyć takie same sposoby i maszyny, jak do przedzenia wiskozy zwykłej. Jeżeli się przedzie nici tylko z glutenu, przekształconego w kazeinę roślinną, to wykazują one taką samą zawartość azotu, jak wełna naturalna, jeżeli natomiast podda się przedzeniu ciecz przedzalniczą z glutenu, zmieszaną z ksantogieniem celulozy albo innymi roztworami celulozy, to nitki tak otrzymane, za-

leżnie od stosunku składników, wykazują zawartość azotu od 10 do 70% zawartości, spotykanej w wełnie naturalnej.

Nici, wytworzone tymi sposobami, pod względem wytrzymałości mechanicznej oraz przewodności cieplnej, posiadają takie same właściwości, jak wełna naturalna. Zawartość azotu w niciach jest utrwalona i nie ulega zmianie, nawet podczas odsiarkowywania, bielenia, a nawet podczas gotowania, trwającego przeszło godzinę, w kąpielach zawierających 1 — 2% kwasu.

Natomiast nici, otrzymane przez traktowanie siarczkami, głównie z surowców zwierzęcych, zawierających azot, należy poddawać pewnej obróbce w celu utrwalenia w nich azotu, tak, aby azot ten pozostawał w nich na stałe we wszelkich okolicznościach, nawet podczas odsiarkowywania, bielenia, barwienia i gotowania oraz podczas innych obróbek, jakim wogóle poddaje się włókna, przeznaczone do wyrobu tkanin. Zgodnie z wynalazkiem utrwalanie to przeprowadza się bezpośrednio po przedzeniu przez obróbkę włókien kąpielą aldehydową, przy czym przed tą obróbką albo po niej można obrabiać włókna kąpielą zasadową i kąpielą kwaśną. W tym celu wyprzędzone nici obrabia się najpierw 20%-ową kąpielą z chlorku sodowego w ciągu godziny w temperaturze 30°C, a następnie 5%-ową kąpielą z kwasu karbolowego w temperaturze 30°C przez 12 godzin. Po tych kąpielach włókna wprowadza się na 12 godzin do 15%-owej kąpieli z 32%-owego aldehydu mrówkowego o temperaturze 30°C. Następnie nici pierze się i suszy.

Inny sposób utrwalania zawartości protein polega na obróbce nici po ich wyprzędzeniu kwasami organicznymi, np. kwasem mlekowym, taninowym itd. i następującej potem obróbce mieszaniną 15 części aldehydu, 5 części kwasu organicz-

nego, 4 części soli mineralnych oraz potrzebną ilością albuminy i wody w temperaturach 25 — 40°C, zależnie od tego, co się chce odzyskać z kąpeli.

Również i włókna, wytworzone tym sposobem, różniące się wybitnie od jedwabiu sztucznego wskutek zawartości w nich azotu, wykazują złą przewodność cieplną, posiadają wygląd podobny do włókien zwierzęcych, zwłaszcza wełnianych oraz dużą wytrzymałość mechaniczną.

Poniżej podano dwa przykłady wykonywania sposobu według wynalazku dotyczące wytwarzania cieczy przędzalniczej z glutenu, którą przędzie się samą, oraz mieszaniny złożonej z masy glutenowej i ksantogenu celulozy.

Przykład I. Mniej więcej 2,5 kg glutenu, mniej więcej 0,6 kg boranu sodowego, fenolu, kreozotu albo ich homologów i mniej więcej 2,5 kg wody w temperaturze 50°C miesza się dłużej niż 20 minut. Następnie dodaje się 1,5 litrów 18%-owego ługu sodowego oraz 9 litrów wody, a następnie całość miesza się przez 2 godziny w temperaturze 24 — 28°C, sączy i usuwa powietrze. Potem następuje dojrzewanie trwające 64 — 70 godzin w temperaturze 22 — 24°C. Lepkość nawet po 74 godzinach już nie ulega zmianie i osiąga wartość stałą 15 — 18. Następnie masę przędzie się na maszynie stosowanej zwykle do przędzenia włókien ciętych z jedwabiu sztucznego.

Masa przędzalnicza zawiera 15 — 16% glutenu, 1,3 — 1,6% $NaOH$ oraz 4% boranu lub kreozotu, fenolu albo ich homologów i pochodnych. Kąpiel koagulacyjna składa się z 250 g kwasu i 150 g siarczanu cynkowego w litrze i utrzymywana jest w temperaturze około 55 — 60°C.

Przykład II. 2,4 kg boranu sodowego, fenolu, kreozotów albo ich homologów miesza się z 8 litrami wody i ogrzewa mieszaninę do temperatury 55°C. Następnie do-

daje się stopniowo 8 kg glutenu w postaci kazeiny roślinnej i całość miesza się w ciągu około 20 minut aż powstanie koagulat, spęczniony do znacznej objętości. Następnie dodaje się mieszaninę 9 litrów wody z 7 litrami 18%-owego ługu sodowego, całość miesza się przez 20 minut i studzi do 25°C.

Do tej masy z glutenu dodaje się 100 kg ksantogenu celulozy, zawierającego obok 8,2% celulozy 6,5% wodorotlenku sodowego, miesza się całość przez 30 minut lub dłużej aż do jednorodnego zmieszania obu mas, po czym masę sączy się tak, jak zwykle sączy się wiskozę przeznaczoną do wytwarzania jedwabiu sztucznego. Przed sączeniem wiskoza wykazuje liczbę koagulacji 7 — 7,5 oraz lepkość od 60 — 65. Po przesączeniu z masy usuwa się powietrze co najmniej przez 10 godzin w próżni, utrzymując temperaturę co najmniej 20°C. Podczas dodawania wiskozy celulozowej do masy glutenowej pierwsza z nich musi przejść 54 do 56 godzinny okres dojrzewania przed początkiem siarczowania.

Po 10-cio godzinnym staniu celulozy w próżni wykazuje ona liczbę koagulacji 4,25 — 4,5 oraz lepkość 32 — 36 i te wartości przez dalsze 15 godzin nie ulegają zmianie. Dopiero teraz masę można prząść na maszynie do przędzenia jedwabiu sztucznego oraz koagulować w takiej samej kąpeli, jaką stosuje się do normalnego i krótkowłóknistego jedwabiu sztucznego. W tej kąpeli temperaturę i stężenie trzeba nieco podnieść i to tym bardziej, im większa jest zawartość glutenu w masie przędzalniczej.

Po wyprzędzeniu niepotrzebne są żadne dalsze kąpiele, jak kąpiel z aldehydu mrówkowego itd. w celu utrwalenia azotu. Włókno przerabia się dalej na zwykły jedwab sztuczny albo włókno cięte. Można je odsiarkowywać, gotować w

kwaśnych kąpielach i bielić w zwykły sposób za pomocą nadtlenu wodoru, przy czym zawartość azotu zupełnie nie maleje i utrzymuje się na takim poziomie, jak na początku wytwarzania.

Wartości podane w przykładach wykonania mogą się wahać w granicach $\pm 20\%$.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania cieczy przędzalniczej, znamienny tym, że surowce pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego zawierające białka lub surowce zwierzęce, jak klej, żelatynę, odpadki masy, skórę itd. poddaje się obróbce roztworami zasadowymi, siarczkuje roztworami siarczków, a następnie otrzymaną masę poddaje się dojrzewaniu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że do masy dodaje się np. wiskozy, octanu celulozy albo roztworu miedzioniamoniakalnego celulozy.

3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że podczas mieszania masy, zawierającej azot, z roztworem wiskozy dodaje się fenolu w ilości 5 — 10% w stosunku do zawartości celulozy w masie.

4. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tym, że obróbkę materiału roztworami zasadowymi przeprowadza się po obróbce materiału siarczkami.

5. Sposób według zastrz. 4, znamienny tym, że materiały żelatynowe obrabia się w ciągu mniej więcej 60 minut w temperaturze mniej więcej 25°C siarczkami w stosunku 3 części wagowych materiałów żelatynowych na 1 część wagową siarczku, po czym tak otrzymaną mieszaninę obrabia się dalej w temperaturze nie mniejszej, niż 20°C 5 częściami wagowymi 3,5%-owego wodorotlenku sodowego, przy czym ewentualnie dodaje się 0,3 do 1,0 części fenolu.

6. Odmiana sposobu według zastrz. 1

i 2, znamienna tym, że jako surowiec zawierający azot stosuje się gluten w postaci kazeiny roślinnej, przy czym gluten obrabia się kreozotem, boranem sodu, fenolem albo ich homologami i pochodnymi i ługiem sodowym.

7. Sposób według zastrz. 6, znamienny tym, że do 100 części wagowych kazeiny roślinnej dodaje się 100 do 150 części wagowych wodnego 35%-owego roztworu boranu sodowego, fenolu, kreozotu albo ich homologów i podobnych, przy czym w przypadku wytwarzania masy, nie zawierającej wiskozy lub innych produktów celulozowych, dodaje się 335 do 500 części wagowych 13 — 20%-owego roztworu 18%-owego ługu sodowego, a w przypadku masy zawierającej wiskozę lub inne pochodne celulozowe dodaje się 160 — 200 części wagowych 62 — 94%-owego roztworu 18%-owego ługu sodowego.

8. Sposób przedzenia nici z cieczy wytworzonej sposobem według zastrz. 1 — 5, znamienny tym, że nici wyprzędzone utrwała się w kąpeli aldehydowej.

9. Sposób według zastrz. 8, znamienny tym, że przed kąpielą aldehydową nici obrabia się kąpielą z kwasu organicznego, której podstawą jest kwas karbolowy, tannina albo kwas mlekowy i ewentualnie kąpielą zasadową, zawierającą chlorek sodowy.

10. Odmiana sposobu według zastrz. 9, znamienna tym, że nici wyprzędzone w ciągu godziny w temperaturze mniej więcej 30°C obrabia się 20%-owym roztworem chlorku sodowego, następnie przez 12 godzin w temperaturze mniej więcej 30°C 5%-owym roztworem kwasu karbolowego, a następnie w ciągu mniej więcej 12 godzin w temperaturze 30°C 15%-owym roztworem 32%-owego aldehydu mrówkowego.

11. Odmiana sposobu według zastrz. 10, znamienna tym, że nici wyprzędzone

koaguluje się w kąpeli kwaśnej, której podstawą jest np. kwas siarkowy i która wykazuje temperaturę mniej więcej 50°C i zawiera sole nieorganiczne np. siarczan sodowy albo cynkowy i ewentualnie inne materiały organiczne.

12. Sposób według zastrz. 11, zna-

mienny tym, że stosuje się kąpiel koagulacyjną, zawierającą fenol, np. kwas karbowy.

G i u s e p p e D o n a g e m m a.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.