



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 23.05.1969 (P. 133772)

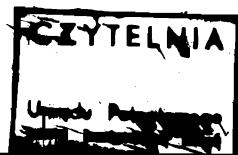
Pierwszeństwo: 24.05.1968 dla zastrz. 1—4
17.07.1968 dla zastrz. 5
Finlandia

Zgłoszenie ogłoszono: 26.02.1973

Opis patentowy opublikowano: 15.03.1976

MKP Cc3b 9/00

Int. Cl.² C08B
9/00



Twórcy wynalazku: Hannes Sihtola, Boris Nizovsky

Uprawniony z patentu: Oy Keskuslaboratorio-Centrallaboratorium Ab.,
Tapiola (Finlandia)

Sposób wytwarzania wiskozy

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wiskozy z surowców zawierających celulozę. Jak wiadomo, przy produkcji włókien i folii wiskozowych zachodzi wytwarzanie roztworu do przedzenia lub odlewania wiskozy. W dotychczas stosowanych metodach postępuje się ogólnie biorąc, w sposób następujący: masę celulozową, używaną jako surowiec albo w postaci płatków albo jako zacier, alkaliczuje się za pomocą 17—22% roztworu wodorotlenku sodowego. Nadmiar roztworu alkalicznego usuwa się przez odciskanie, tak że otrzymana alkaliceluloza zawiera 30—35% celulozy, przy czym zawartość wodorotlenku sodowego wynosi w niej 15—17%. Alkalicelulozę poddaje się rozwiłkowaniu i dojrzewaniu w zakresie temperatur 20—60°C tak długo, aż wielkość cząsteczek celulozy obniży się do żądanej wielkości. Im wyższa temperatura, tym szybciej zachodzi depolimeryzacja. Reakcję można przyspieszyć przez użycie środków utleniających lub katalizatorów, na przykład przez użycie nadtlenu, jonów kobaltu, manganu i innych. Dojrzałą alkalicelulozę siarczkuje się za pomocą dwusiarczku węgla, którego ilość zależy od otrzymywanego produktu. Najczęściej używane ilości są następujące: dla włókna ciętego i folii 28—35% obliczonych w stosunku do ilości celulozy znajdującej się w alkalicelulozie, dla włókna ciętego typu „high wet modulus” (o współczynniku wysokiej zwilżalności) znacznie więcej, dla włókien typu polinosic około 50—60%; dla jedwabiu sztucz-

2

nego 32—40%, dla kordu z jedwabiu sztucznego więcej niż 36%. Ksantogenian rozpuszcza się w roztworze wodorotlenku sodowego, którego ilość i stężenie tak się dobiera, aby gotowy roztwór wiskozy miał zamierzony skład 4—10% celulozy i 2,5—8% wodorotlenku sodowego, zależnie od otrzymywanego produktu. Wiskozę poddaje się dojrzewaniu i, albo podczas dojrzewania albo potem, filtruje się ją raz lub więcej razy i przedzie z niej włókna lub odlewa folie. Warunkiem dobrej przedności jest to, że wiskoza przeznaczona do przedzenia daje się dobrze filtrować.

Własności gotowych produktów wiskozowych zależy od wielu rozmaitych czynników. Proces przedzenia lub odlewania może najczęściej wywierać wpływ na własności wytrzymałościowe włókien i folii. Z innych, godnych uwagi czynników można wymienić ilość małych cząsteczkowych węglowodanów w alkalicelulozie, ponieważ tego rodzaju substancje wywierają ujemny wpływ na wytwarzanie i przedzenie wiskozy jak i na liczne własności gotowego produktu. Z tego względu wytwórca produktów wiskozowych najchętniej stosowałby taką celulozę, która zawiera możliwie małą ilość małych cząsteczkowych substancji, to znaczy, o bardzo wysokiej zawartości alfa-celulozy. Koszty wytwarzania tego rodzaju celulozy są jednak bardzo wysokie, co pociąga za sobą wytwarzanie produktów wiskozowych z mniejszym zyskiem.

Z drugiej strony trzeba się z tym liczyć, że ilość małowartościowych substancji zawartych w dojrzałej alkaliceleulozie nie jest oznaczana wyłącznie przez stopień uszlachetniania celulozy użytej jako surowiec. Mianowicie, co najmniej połowę małowartościowych składników celulozy usuwa się w pierwszych fazach procesu wiskozowego, w czasie alkalizowania i odciskania. Podczas dojrzewania alkaliceleulozy, kiedy cząsteczki głównego składnika celulozy, alfa-celulozy, ulegają depolimeryzacji we właściwym stopniu z punktu widzenia przedzenia i gotowego produktu, tworzą się znaczne ilości nowych małowartościowych węglowodanów. Celowe jest wyrażenie ilości małowartościowych substancji, na przykład jako rozpuszczalności w 10% roztworze wodorotlenku sodowego i którą to rozpuszczalność można określić następnie znakiem S_{10} . Następujący przykład daje pojęcie o wpływie merceryzacji i dojrzewania na ilość małowartościowych substancji w alkaliceleulozie. Pierwotna celuloza pochodziła z otrzymanej z drzew iglastych celulozy siarczynowej, w której zawartość alfa-celulozy wynosiła 90,8%, lepkość 19 cP, rozpuszczalność w 10% roztworze wodorotlenku sodowego (S_{10}) 11,1% i strata w czasie alkalizowania 6,1%.

S_{10}
(obliczona w stosunku
do ciężaru pierwotnej
celulozy)

Alkaliceleuloza, bezpośrednio po alkalizowaniu i odciskaniu	2,8%
Alkaliceleuloza, dojrzewana 24 godziny w temperaturze 25°C	5,4%
Alkaliceleuloza, dojrzewana 48 godzin w temperaturze 25°C	6,6%
Alkaliceleuloza, dojrzewana 72 godziny w temperaturze 25°C	9,1%

Jednak małowartościowa część alkaliceleulozy nie tylko wywiera szkodliwy wpływ na własności gotowego produktu wiskozowego, ale również przeszkadza siarczowaniu alkaliceleulozy o długich łańcuchach. O ile wiadomo, małowartościowe węglowodany reagują znacznie szybciej z dwusiarczkiem węgla niż alkaliceleuloza o długich łańcuchach, dlatego na tę ostatnią pozostaje odpowiednio mniej dwusiarczku węgla.

Oprócz głównej reakcji, siarczowania węglowodanów, zużywa się też dwusiarek węgla w reakcjach ubocznych z wolnym wodorotlenkiem sodowym w alkaliceleulozie. Dlatego oblicza się, że te reakcje uboczne zużywają ogólnie w zwyczajnych warunkach siarczowania 25—35% ilość dwusiarczku węgla.

Największe koszty surowców do wytwarzania wiskozy są spowodowane przez celulozę, dwusiarek węgla i wodorotlenek sodowy. Ponieważ zmniejszenie zawartości wodorotlenku sodowego w wiskozie odpowiednio także zmniejsza zużycie kwasu siarkowego przy przedzeniu, w produkcji produktów wiskozowych uważa się stosunek pomiędzy ilościami wodorotlenku sodowego a celulozy w wis-

kozie za jeden z najważniejszych czynników wpływających na koszty wytwarzania produktów wiskozowych. Kiedy do alkalizowania w zwykłym procesie wiskozowym używa się 19% ługu alkalicznego i zawartość celulozy w wiskozie zbliża się do 9%, nie jest w ogóle możliwe sprowadzenie zawartości wodorotlenku sodowego poniżej 4,8%, także i wtedy, kiedy ksantogonian rozpuściłby się w czystej wodzie. Przy tym stosunek wodorotlenku sodowego do celulozy wynosi około 0,53—0,54. W przemyśle ogólnie przeprowadzono w ostatnich czasach badania w celu zamiany rozmaitych, dawnych procesów periodycznych na procesy ciągłe. To warunkuje zazwyczaj skrócenie czasu reakcji, przy czym można osiągnąć dostatecznie dużą zdolność wytwórczą za pomocą dość małej aparatury. W wielu przypadkach można podwyższyć temperaturę reakcji i przez to spowodować konieczne skrócenie czasu reakcji. Dotąd przemiana procesu wiskozowego na proces ciągły nie była uwieńczona sukcesem, ponieważ podwyższenie temperatury siarczowania bardziej przyspieszało reakcje uboczne, zużywające dwusiarek węgla niż główną reakcję tworzenia się ksantogonianu celulozy. Z tego powodu maksymalna temperatura zwykłego siarczowania powinna wynosić 35°C. Sposób według wynalazku ma na celu wyeliminowanie strat o których mowa wyżej.

Zgodnie ze sposobem według wynalazku dojrzałą alkaliceleulozę przed siarczowaniem poddaje się przynajmniej jednej merceryzacji i wyciskaniu, w którym stosuje się do przynajmniej jednej merceryzacji wodny roztwór NaOH o stężeniu niższym od 15% wagowych przy czym etapy powtórnej merceryzacji i wyciskania redukują ilość NaOH dla otrzymania drugi raz alkalizowanej alkaliceleulozy przy stosunku wagowym NaOH do celulozy równym 0,5 lub mniej, siarczowanie drugi raz alkalizowanej alkaliceleulozy dwusiarczkiem węgla i rozpuszczenie otrzymanego ksantogonianu w rozcieńczonym roztworze NaOH lub wodzie dla otrzymania wiskozy.

Pierwszą merceryzację dojrzałej alkaliceleulozy można przeprowadzić wodnym roztworem NaOH o stężeniu 10—12% wagowych. Ilość dwusiarczku węgla używana w etapie siarczowania przy wytwarzaniu wiskozy na włókno ze sztucznego jedwabiu i folię może wahać się w zakresie 14—26%, na przędzę ze sztucznego jedwabiu i włókna ze sztucznego jedwabiu o współczynniku wysokiej zwilżalności mniej niż 32%, na włókno typu polinozie mniej niż 40% licząc na wagę celulozy w alkaliceleulozie, która ma być siarczowana.

Siarczowanie jest bardziej efektywne w temperaturze wyższej niż 35°C np. w temperaturze 35—60°C, korzystnie w czasie krótszym niż 40 minut. Ksantogonian można rozpuścić w wodzie lub wodnym roztworze NaOH dla wytworzenia wiskozy przy stosunku wagowym NaOH do celulozy 0,5 lub mniej. Ksantogonian można rozpuścić w wodzie lub wodnym roztworze NaOH dla otrzymania wiskozy przy stosunku NaOH do celulozy w zakresie 0,35—0,45.

Otrzymywanie wiskozy korzystnie jest prowadzić jako proces ciągły.

Zgodnie ze sposobem według wynalazku po dojrzewaniu alkaliceleulozy moczy się ją ponownie w wodnym roztworze NaOH. Stężenie cieczy do ponownego moczenia jest niższe niż 15% wagowych. Po wyciśnięciu drugi raz, alkalizowana alkaliceleuloza zawiera 10—15% wagowych NaOH, zależnie od stężenia cieczy do powtórnego moczenia, a stosunek wagowy alkaliów do celulozy wynosi 0,30—0,50. Ze względu na końcowy rezultat najkorzystniejsze stężenie cieczy do powtórnego moczenia wynosi 10—12%, ponieważ przy tym stężeniu roztworu NaOH ma on największą rozpuszczalność i zdolność pęcznienia. Równocześnie osiąga się przez to tę korzyść, że ilość wolnego NaOH w alkaliceleulozie, która ma być siarczowana jest mniejsza niż w konwencjonalnych procesach wiskozowych, co powoduje że zmniejsza się także zużycie dwusiarczku węgla w reakcjach ubocznych zachodzących z NaOH podczas siarczowania. Po drugiej operacji merceryzacji, wyciskania, alkaliceleuloza jest rozwiłkniiona i można ją siarczować za pomocą mniejszej niż nominalna ilość dwusiarczku węgla, na przykład 14—26% na włókna ze sztucznego jedwabiu i folii, mniejsza niż 32% na włókna ze sztucznego jedwabiu i włókna ze sztucznego jedwabiu o wysokim współczynniku zwilżalności, mniej niż 40% dla włókna typu polinozyt i mniej niż 35% dla kordu ze sztucznego jedwabiu. Jest to praktykowane ponieważ alkaliceleuloza zawiera dużo mniej materiału o niskim ciężarze cząsteczkowym i NaOH niż jest stosowane i w konsekwencji znacznie w reakcjach z tymi związkami zużywa się mniej dwusiarczku węgla, niż w normalnych procesach.

Oczywiście w sposobie według wynalazku można zastosować ilości dwusiarczku węgla równoważne ilościom stosowanym w konwencjonalnych procesach, lecz jest to nieekonomiczne. Jeżeli przed siarczowaniem alkaliceleulozę moczy się powtórnie z 10% roztworem NaOH, zawartość NaOH w alkaliceleulozie, która ma być siarczowana wynosi około 11%. Stwierdzono, że rozpuszczalność ksantogenu jest w tym przypadku ekstremalnie dobra, tak że przy zastosowaniu bardzo rozcieńczonego, rozpuszczonego ługu można wytwarzać wiskozę o dobrej przesączalności z zawartością NaOH jedynie nieco przekraczającą 3%, która to wartość może wahać się w granicach 3,0—4,5% gdy zawartość celulozy wynosi 9—10%. Stosunek wagowy NaOH do celulozy jest wtedy nie wyższy od 0,5, korzystnie mniejszy niż 0,45, lecz może być tak mały jak 0,35. Gdy w wiskozie stosuje się zmniejszony stosunek NaOH do celulozy, jest używanie przy siarczowaniu większej ilości dwusiarczku węgla, niż podano poprzednio. Ponieważ udział reakcji ubocznych jest dużo mniejszy niż dotychczas z powodu małej zawartości materiału o niskim ciężarze cząsteczkowym i NaOH w alkaliceleulozie, dlatego temperaturę siarczowania można podnieść powyżej zakresu 25—35°C stosowanego obecnie, na przykład aż do 60°C, korzystnie 45—55°C, bez jakiegokolwiek nadmiernego wzrostu zużycia dwusiarczku węgla w

reakcjach ubocznych. Czas siarczowania może w ten sposób być zredukowany do 20—40 minut, co jest korzystne w całym ciągłym procesie wiskozowym.

Otrzymywanie wiskozy można prowadzić w sposób ciągły np. następująco, celulozę, z której otrzymuje się wiskozę zasila się nieprzerwanym strumieniem lub w szeregu seryjnie następujących po sobie urządzeń, w których każdorazowo następuje jedno lub więcej stadium procesu otrzymywania wiskozy, przy czym po przejściu wymienionych urządzeń celuloza przebyła w założonym stopniu procesu wiskozowego albo wszystkie albo niektóre ze stadiów procesu otrzymywania wiskozy.

Niżej podane przykłady wyjaśniają zastosowanie procesu według wynalazku:

Przykład I. Ośiem jednakowych próbek płatków celulozy siarczynowej z drzew iglastych o zawartości alfa-celulozy 90,8% i lepkości 19 cP alkalizowano w zupełnie jednakowy sposób za pomocą 19% roztworu wodorotlenku sodowego w temperaturze 25°C i do tego stopnia odcisnięto, że alkaliceleuloza zawierała 30,5% celulozy i 15,7% wodorotlenku sodowego. Wszystkie próby poddano dojrzewaniu bez rozwiłknienia płatków, 4 próby w czasie 60 godzin i 2 próby w czasie 72 godzin w temperaturze 25°C, a reszta, 2 próby, dojrzewały odpowiednio 3 i 3½ godziny w temperaturze 60°C. Wymienione, jako pierwsze, 4 próby siarczowano bez ponownego alkalizowania, przy czym zużyto 29, 26, 23 i 20% dwusiarczku węgla, obliczonych w stosunku do ilości celulozy w alkaliceleulozie. Wszystkie inne próby przed siarczowaniem znowu alkalizowano i to 10% ługiem. Drugie alkalizowanie próby 8 przeprowadzono jako alkalizowanie zacieru, w innych przypadkach miało miejsce alkalizowanie pod postacią merceryzacji. Po drugim alkalizowaniu tak dokonano odciskania, że alkaliceleuloza zawierała 32,2% celulozy i 11,2% wodorotlenku sodowego. Przy siarczowaniu zużyto dwusiarek węgla w następujących ilościach: próba 5 20%, próba 6 16%, próba 7 18% i próba 8 20%. Siarczowanie następowało w temperaturze 25°C, czas siarczowania wynosił 150 minut. Po siarczowaniu ksantogenu celulozy rozpuszczono we wszystkich przypadkach w temperaturze 20°C w roztworze wodorotlenku sodowego, którego stężenie i ilość tak były dobrane, aby otrzymana wiskoza zawierała 9% celulozy i 5% wodorotlenku sodowego. Dziewiątą próbę tej samej celulozy alkalizowano w jednakowy sposób, jednak dodano do pierwszego ługu merceryzacyjnego 0,5 mg/l kobaltu jako CoCl_2 . Wiskozę tej próby otrzymywano w jednakowy sposób jak w próbach 5 i 8, jednak temperatura dojrzewania alkaliceleulozy wynosiła 50°C, a czas dojrzewania 1 godzinę. Po 18 godzinach dojrzewania wiskozy oznaczono lepkość wiskozy według znanej w technice wiskozowej metody opadania kulki, a przesączalność oceniono za pomocą wartości zatykania K_w . Podczas gdy używano aparatu filtracyjnego i materiału filtracyjnego, które były zastosowane w tych badaniach, i przy składzie wiskozy wynoszącym 9% celulozy i 5% wodorotlenku sodowego i przy lepkości 40—60

sekund, można było oceniać przesączalność według następującej skali:

K_w 300 lub mniejsze, doskonała przesączalność

K_w 300—500, dobra przesączalność

K_w 500—800, przeciętna przesączalność

K_w 800 lub więcej, zła przesączalność

Wyniki podane są w tablicy 1:

liczonych w stosunku do ilości celulozy w alkalicelulozie. Wszystkie inne próby były przed siarczowaniem znowu alkalizowane i do tej merceryzacji stosowano 10% ług. Po odcisnięciu alkaliceluloza zawierała 32,9% celulozy i 11,4% wodorotlenku sodowego. Do siarczowania stosowano dwusiarczek węgla w następujących ilościach: próba 4

Tablica 1

Próba Nr	Ilość alkali- zowań	Dojrzewanie alkalicelulozy		Siarczowanie			Wiskoza	
		Tempe- ratura °C	Czas godz	CS ₂ %	Tempe- ratura °C	Czas minuty	Lepkość sek	Przesą- czalność K _w
1	1	25	60	29	25	150	42	250
2	1	25	60	26	25	150	45	610
3	1	25	60	23	25	150	56	1220
4	1	25	60	20	25	150	89	4520
5	2	25	72	20	25	150	43	240
6	2	25	72	16	25	150	54	450
7	2	60	3	18	25	150	64	450
8	2	60	2 1/2	20	25	150	49	510
9	2	50	1	20	25	150	88	530

Przykład II. Siedem jednakowych próbek płatków celulozy siarczynowej z drewna brzozonego o zawartości alfa-celulozy 92,2% i lepkości 18 cP merceryzowano w zupełnie jednakowy sposób za pomocą 19% roztworu wodorotlenku sodowego w temperaturze 25°C i tak odcisnięto, że alkaliceluloza zawierała 31,4% celulozy i 15,6% wodorotlenku sodowego. Wszystkie próby jako nierozwłóknione płatki poddano dojrzewaniu, 5 prób w czasie 48 godzin w temperaturze 25°C i 2 próby w czasie 2 1/2 godziny w temperaturze 60°C. Próby 1, 2 i 3 siarczowano bez ponownego alkalizowania zużywając 28, 24 i 22% dwusiarczku węgla, ob-

22%, próba 5 20%, próba 6 22%, i próba 7 20%. We wszystkich przypadkach siarczowanie zachodziło w temperaturze 25°C i w czasie 150 minut. Po siarczowaniu rozpuszczono ksantogenian w temperaturze 20°C w roztworze wodorotlenku sodowego, którego stężenie i ilość tak dobrano, aby otrzymana wiskoza zawierała 8,8% celulozy i 5% wodorotlenku sodowego. Po 18-tu godzinnym dojrzewaniu wiskozy lepkość jej zmierzono metodą odpadania kulki, a przesączalność oceniano za pomocą wartości zatykania K_w. Wyniki zamieszczono w tablicy 2.

Tablica 2

Próba Nr	Ilość alkali- zowań	Dojrzewanie alkalicelulozy		Siarczowanie			Wiskoza	
		Tempe- ratura °C	Czas godz.	CS ₂ %	Tempe- ratura °C	Czas min.	Lepkość sek.	Przesą- czalność K _w
1	1	25	48	28	25	150	54	450
2	1	25	48	24	25	150	64	1240
3	1	25	48	22	25	150	79	3170
4	2	25	48	22	25	150	88	410
5	2	25	48	20	25	150	87	640
6	2	60	2 1/2	22	25	150	67	380
7	2	60	2 1/2	20	25	150	65	490

Przykład III. Cztery jednakowe próbki płatków celulozy siarczynowej z drzew iglastych, wspomnianej w przykładzie 1, merceryzowano za pomocą 19% roztworu wodorotlenku sodowego w temperaturze 25°C, próby 1 i 2 w czasie 60 minut bez dodatku katalizatora, próby 3 i 4 w czasie 15 minut za pomocą ługu do którego dodano 0,5 mg/l kobaltu pod postacią chlorku kobaltowego CoCl_2 . Wszystkie próby odcisnięto jak w przykładzie 1. Próby 1 i 2 poddawano dojrzewaniu w ciągu trzech godzin w temperaturze 60°C, próby 3 i 4 w ciągu 80 minut w temperaturze 50°C. Następnie alkalizowano próby 2, 3 i 4 za pomocą 10% ługu, próbę 2 60 minut, próbę 3 i 4 15 minut i potem odciskano jak w przykładzie 1. Do siarczkowania użyto dwusiarczku węgla w następujących ilościach: próba 1 28%, próba 2 18%, próba 3 24% i próba 4 20%. Temperatura siarczkowania była we wszystkich przypadkach 50°C, a czas siarczkowania wynosił 25 minut. Gotowa wiskoza zawierała 9% celulozy i 5% wodorotlenku sodowego. Wyniki zamieszczono w tablicy 3.

węgla niż normalnie. W próbach 3 i 4 całkowity czas od początku pierwszej merceryzacji aż do końca siarczkowania wynosił tylko 150 minut. Można z tego wyciągnąć wniosek, że przy prowadzeniu otrzymywania wiskozy metodą ciągłą można osiągnąć znaczną zdolność produkcyjną nawet przy dysy małej aparaturze pracującej w sposób ciągły.

Przykład IV. Cztery jednakowe próbki płatków, wymienionej w przykładzie I, celulozy siarczynowej z drzew iglastych alkalizowano w temperaturze 25°C za pomocą 19% roztworu wodorotlenku sodowego i tak jak w przykładzie I odcisnięto, poddawano dojrzewaniu w czasie 72 godzin w temperaturze 25°C, alkalizowano 10% roztworem wodorotlenku sodowego i jak w przykładzie I odcisnięto. Do siarczkowania stosowano 24% dwusiarczku węgla. Temperatura siarczkowania wynosiła we wszystkich przypadkach 25°C, a czas trwania siarczkowania 150 minut. Po siarczkowaniu rozpuszczono ksantogeniany w roztworach wodorotlenku sodowego o takich stężeniach, aby zawar-

Tablica 3

Próba	Alkali-zowanie I	Dojrzewanie alkaliceleulozy		Alkali-zowanie	Siarczkowanie			Wiskoza	
	Min.	Temperatura °C	Czas min.	Min.	CS_2	Temperatura °C	Czas min.	Lepkość sek.	K_w
1	60	60	180	—	28	50	25	64	15 000
2	60	60	180	60	18	50	25	68	330
3	15	50	80	15	24	50	25	38	280
4	15	50	80	15	20	50	25	32	380

Wyniki te pokazują, że przy użyciu pojedynczego alkalizowania nie można osiągnąć dobrze sączącej się wiskozy przy siarczkowaniu w wyższych temperaturach, także wtedy, kiedy stosuje się normalną ilość dwusiarczku węgla, podczas kiedy to jest możliwe przy dwukrotnym alkalizowaniu, nawet kiedy zużywano o wiele mniejszą ilość dwusiarczku

tość wodorotlenku sodowego w otrzymanej wiskozie wynosiła 5% w próbce 1, 4% w próbce 2 i 3,5% w próbce 3. Ksantogeniany, który otrzymano w próbce 4 rozpuszczono w wodzie. Ilość rozpuszczalnika tak dobrano, aby zawartość celulozy w wiskozie wynosiła 8,7—8,8%. Wyniki zamieszczono w tablicy 4.

Tablica 4

Próba Nr	Ilość alkalizowań	Dojrzewanie alkaliceleulozy		Siarczkowanie			Wiskoza		
		Temperatura °C	Czas godz.	CS_2	Temperatura °C	Czas min.	NaOH	Lepkość	Przesączalność K_w
1	2	25	72	24	25	150	5,0	40	110
2	2	25	72	24	25	150	4,0	60	230
3	2	25	72	24	25	150	3,5	70	190
4	2	25	72	24	25	150	3,1	90	450

Przykład V. Osiem jednakowych próbek płatków wymienionej w przykładzie I celulozy siarczynowej z drzew iglastych, merceryzowano w temperaturze 25°C za pomocą 19% roztworu wodorotlenku sodowego, po czym odcisnięto je jak w przykładzie I. Próby 1—4 poddawano dojrzewaniu w temperaturze 60°C w czasie trzech godzin, a próby 5—8 w czasie 3½ godziny. Potem alkalizowano wszystkie próby za pomocą 10% roztworu wodorotlenku sodowego i odcisnięto je jak w przykładzie I. Do siarczowania użyto w próbie 1, 4 i 7 28%, w próbie 2, 5 i 8 24% i w próbie 3 i 6 20% dwusiarczku węgla. Po siarczowaniu rozpuszczono ksantogenu w roztworze wodorotlenku sodowego w takim stężeniu, aby zawartość wodorotlenku sodowego w wiskozie wynosiła 5% w próbach 1—3, 4% w próbach 4—6 i 3,5% w próbach 7—8. Ilość ługu rozpuszczającego tak dobrano, aby zawartość celulozy w wiskozie wynosiła 8,7—8,8%. Wyniki zamieszczono w tabeli 5.

alkalicelulozy dla usunięcia nadmiaru wodorotlenku sodu w celu wytworzenia pierwotnej alkaliceleulozy, poddaniu pierwotnie alkalizowanej celulozy dojrzewaniu, siarczowaniu dojrzalej alkaliceleulozy dwusiarczkiem węgla dla otrzymania ksantogenu celulozy i rozpuszczanie tego ksantogenu w rozpuszczalniku, w celu wytworzenia wiskozy, **znamienny tym**, że dojrzalą alkaliceleulozę przed siarczowaniem poddaje się przynajmniej jednej merceryzacji i wyciskaniu, stosując wodny roztwór NaOH o stężeniu mniejszym niż 15% wagowych przynajmniej do jednej merceryzacji przy czym etapy powtórnej merceryzacji i wyciskania redukują ilość NaOH dając powtórnie alkalizowaną alkaliceleulozę o stosunku wagowym NaOH do celulozy wynoszącym 0,5 lub mniej, a następnie siarczuje się powtórnie alkalizowaną alkaliceleulozę i rozpuszcza otrzymany ksantogen w rozcieńczonym roztworze NaOH lub wodzie w celu wytworzenia wiskozy.

Tabela 5

Próba Nr	Ilość alkali- zowań	Dojrzewanie alkalicelulozy		Siarczowanie			Wiskoza		
		Tempe- ratura °C	Czas godz.	CS ₂	Tempe- ratura °C	Czas min.	NaOH %	Lepkość sek.	Przesączalność K _w
1	2	60	3	28	25	150	5,0	64	260
2	2	60	3	24	25	150	5,0	69	220
3	2	60	3	20	25	150	5,0	69	450
4	2	60	3	28	25	150	4,0	92	230
5	2	60	3½	24	25	150	4,0	69	360
6	2	60	3½	20	25	150	4,0	65	490
7	2	60	3½	28	25	150	3,5	78	270
8	2	60	3½	24	25	150	3,5	78	540

Wyniki prób 4 i 5 wykazują, że drugie alkalizowanie, a mianowicie za pomocą 10% roztworu wodorotlenku sodowego przed siarczowaniem stanowi metodę, za pomocą której przez dodanie normalnej lub mniejszej niż normalne ilości dwusiarczku węgla można otrzymać wiskożę o wysokiej zawartości celulozy i dobrej przesączalności, w której jednak zawartość wodorotlenku sodowego jest znacznie mniejsza niż normalnie, na przykład 20—40% niższa.

Wynalazek nie ogranicza się do przytoczonych przykładów, lecz może zmieniać się w ramach podanych niżej zastrzeżeń patentowych. Na przykład alkaliceleulozę można zgodnie z wynalazkiem, zależnie od zamierzonego efektu przed siarczowaniem alkalizować dwa lub więcej razy ponownie, nie odstępując od zasady wynalazku.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wiskozy, polegający na moczeniu surowego materiału celulozowego w roztworze wodorotlenku sodu, wyciskaniu otrzymanej

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pierwszą merceryzację dojrzalej alkaliceleulozy prowadzi się wodnym roztworem NaOH o stężeniu 10—12% wagowych.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że ilość dwusiarczku węgla użytego w etapie siarczowania przy otrzymywaniu wiskozy na przędzę ze sztucznego jedwabiu lub folii wynosi 14—26%, na włókna ze sztucznego jedwabiu i włókna ze sztucznego jedwabiu o wysokim współczynniku zwilżalności niż 32%, na kord ze sztucznego jedwabiu mniej niż 35%, i na włókna typu polinosic mniej niż 40% licząc na wagę celulozy w alkaliceleulozie do siarczowania.

4. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że siarczowanie prowadzi się w temperaturze 35—60°C.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ksantogenu do wytworzenia wiskozy rozpuszcza się w wodzie lub wodnym roztworze NaOH przy stosunku wagowym NaOH do celulozy 0,5 lub mniej.

ERRATA

Łam 3 wiersz 17

jest: czalność można określić następnie znakiem S_o.
winno być: czalność można określić następnie znakiem S₁.

Łam 4 wiersz 33

jest: ceryzacji wodny roztwór NaOH o stężeniu niższym
winno być: ceryzacji wodny roztwór NaOH o stężeniu niższym