

D01f 5/00

Opublikowano dnia 2 maja 1962 r.



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 45580

D01f 5/00
Kl. 29 b, 3/50

Łódzkie Zakłady Włókien Sztucznych*)

Łódź, Polska

Sposób wytwarzania włókna z mieszaniny białka i polialkoholu winylowego

Patent trwa od dnia 14 lipca 1959 r.

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania włókna z mieszaniny białka i polialkoholu winylowego.

Dotychczasowe sposoby wytwarzania włókien białkowych polegają na rozpuszczaniu białek roślinnych lub zwierzęcych albo ich mieszanin (kazeina, zeina, ardeina, glicynina, globulina słonecznikowa, białko rybne i inne białka) w roztworach alkaliów, w pewnych przypadkach i w alkoholach, wtryskiwaniu powstałych roztworów przez małe otworki do

kąpieli koagulacyjnej o odpowiednim składzie i temperaturze oraz na dalszej obróbce utworzonych włókien. Białko przed rozpuszczeniem zwykle spęcznia się w wodzie, a alkaliczny roztwór białka po odpowiednim dojrzewaniu filtruje się. Gotowy do przedzenia roztwór białka zawiera zwykle około 18—20% białka, 1,10—1,12% alkaliów oraz odpowiednią lepkość i dojrzałość.

Kąpiel, w której następuje koagulacja białka i formowanie włókna, składa się zwykle z H_2SO_4 i Na_2SO_4 lub $(NH_4)_2SO_4$ i często zawiera dodatki w postaci np. $ZnSO_4$ lub aldehydu mrówkowego. Uformowane włókno surowe poddaje się w sposób ciągły traktowaniu kąpielami solnymi i rozciąganiu. Następnie włókno utrwala się w kąpielu formalinowej o odpowiednim składzie i temperaturze, tnie się na staple, płucze, preparuje i suszy.

Włókna białkowe wytwarzane wspomnianymi wyżej sposobami posiadają niską jakość;

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są mgr inż. Marian Sobolewski, mgr inż. Włodzimierz Wroński, mgr inż. Tadeusz Myszkowski, inż. Edmund Malinowski, inż. Jerzy Holeczek, mgr Jerzy Ciałpiński, mgr inż. Wacław Sopiela, mgr inż. Emil Kraul, inż. Zbigniew Rybicki, mgr Halina Skórecka, inż. Rita Bykowska, mgr inż. Bogdan Czekaluk i mgr Izabela Ligier.

gotowe włókno ma niski samozryw, nie przekraczający na sucho 7,0—9,5 km, a w przypadkach włókna acetylowanego 11,0—12,0 km. Na mokro następuje obniżenie samozrywu, który wynosi 40—50% samozrywu na sucho, przy znacznym zwiększeniu wydłużenia i pęcznieniu włókna. Nadto włókna białkowe, ewentualnie uszlachetnione lub modyfikowane, ulegają zlepianiu się tworząc sklejkę utrudniającą proces przedzenia.

Proponowano również (patent japoński nr 5314) produkować włókna sztuczne z mieszaniny białka i polialkoholu winylowego z dodatkiem mocznika. Według tego sposobu do sporządzania 100 części wagowych roztworu białka bierze się 86 części roztworu, składającego się z 60 części wody i 40 części mocznika i do tego roztworu wsypuje się 14 części kazeiny lub innego białka. Otrzymany roztwór następnie ogrzewa się w ciągu 1 godziny w temperaturze 100°C. Przygotowany roztwór białka łączy się z 14%-owym wodnym roztworem polialkoholu winylowego w ilości 100 części roztworu białkowego z 1400 częściami roztworu polialkoholu winylowego. Roztwór przedny po zmieszaniu białka z polialkolem winylowym zawiera również poniżej 14% substancji włóknotwórczej, co powoduje konieczność operowania zbyt dużymi objętościami roztworów przednich i pociąga za sobą duże koszty wytwarzania włókna, a mimo tak małej zawartości białka i bardzo dużej zawartości mocznika podczas ogrzewania w temperaturze 100°C ulega silnemu pienieniu się, co stwarza duże kłopoty produkcyjne. Do dużych kosztów wytwarzania tego rodzaju włókien przyczyniają się również nieuniknione duże straty mocznika, którego regeneracja z roztworów koagulacyjnych i formujących jest kłopotliwa i kosztowna. Tak duże ilości mocznika zawartego w roztworze przednym przyczyniają się również do tego, że utworzone już włókno zawiera w sobie stosunkowo dużą ilość nieusuwalnego w następnych procesach mocznika, którego obecność we włóknie powoduje obniżenie jego jakości i wytrzymałości mechanicznej.

Obróbkę cieplną włókna z mieszaniny białka i polialkoholu winylowego według wspomnianego patentu japońskiego nr 5314 przeprowadza się w 45%-owym roztworze wodnym siarczanu amonowego w temperaturze 145°C. Wymaga to stosowania bardzo kosztowej aparatury ciśnieniowej, przy czym może być

przeprowadzana tylko metodą okresową, co jeszcze bardziej podraża produkcję tych włókien.

Opisany wyżej sposób wytwarzania włókna z mieszaniny białka i polialkoholu winylowego według patentu japońskiego nr 5314 zawiera białko w nieznacznej ilości, a jego dodawanie służy tylko do animalizowania włókien z polialkoholu winylowego. Odpowiednio do tego i skład kąpieli koagulacyjnej nie wiele odbiega od składu kąpieli stosowanych zwykle do koagulacji roztworu przednego z samego polialkoholu winylowego. Zawartość kwasu siarkowego w kąpieli koagulacyjnej nie przekracza 1,0%. Dodawanie białka do polialkoholu winylowego ma za zadanie modyfikowanie włókna z polialkoholu winylowego w kierunku nadania mu pewnych cech wełnopodobnych.

W literaturze fachowej i patentowej brak jest zupełnie wiadomości o przygotowywaniu roztworów z mieszaniny białka i polialkoholu winylowego w rozcieńczonych alkaliach.

W literaturze fachowej i patentowej brak jest zupełnie wiadomości o przygotowywaniu roztworów z mieszaniny białka i polialkoholu winylowego w rozcieńczonych alkaliach.

Przewodnią myślą wynalazku jest znaczne zwiększenie wytrzymałości na rozerwanie włókna białkowego przez dodanie do roztworu białka większych ilości polialkoholu winylowego, tak iż otrzymuje się włókno wełnopodobne o mocy równej lub większej od mocy włókna wełnianego.

Sposób według wynalazku polega na tym, że białko naturalne, pochodzenia zwierzęcego lub roślinnego albo też ich mieszaniny, rozpuszcza się bądź w wodnym roztworze mocznika lub jego pochodnej albo w ich mieszaninie, bądź też w rozcieńczonym ługu sodowym. Przy przygotowywaniu roztworu białka z użyciem mocznika lub jego pochodnych, najniższe stężenie białka wynosi 15%, lecz przy stosowaniu tego najniższego stężenia trudno jest otrzymać włókno o dobrych właściwościach i znacznie lepsze wyniki otrzymuje się przy stosowaniu roztworów bardziej stężonych, tj. 15—17%-owych. Do przygotowywania roztworu białka używa się według wynalazku wodnego roztworu mocznika zawierającego 30 części mocznika na 70 części wody, przy czym w tym roztworze rozpuszcza się co najmniej 16 części białka. Tak przygotowany roztwór ogrzewa się następnie w temperaturze 95—98°C. Aby zapobiec pienieniu się ogrzewanego roztworu, dodaje

się do niego środka antypiennego, zwłaszcza fosforanu trójetylowego. Dodatek wymienionego środka antypiennego, zwłaszcza fosforanu trójetylowego nie tylko zapobiega pienieniu się roztworu podczas jego ogrzewania, lecz wpływa również na zwiększenie trwałości gotowego roztworu przedniego. Możliwość zwiększenia stężenia białka w roztworze przednym stanowi o opłacalności produkcji włókien welnopodobnych z mieszaniny białka i polialkoholu winylowego.

W przypadku rozpuszczania białka w ługu sodowym stosuje się ług sodowy o niskim stężeniu w takiej ilości, aby jego zawartość w roztworze białka wynosiła 0,9% — 1,0%. Tylko tak przyrządzony roztwór białka nadaje się do mieszania z roztworem polialkoholu winylowego pod warunkiem zastosowania specjalnych dodatków stabilizujących, zwłaszcza trójetanolaminy, która spełnia jednocześnie rolę koloidu ochronnego.

Przy wyżej opisanych sposobach przygotowywania roztworów przednich, stosunek wagowy białka do polialkoholu winylowego waha się w granicach 1:1 do 10:1. Stosowany polialkohol winylowy powinien posiadać właściwości włóknotwórcze i jego stopień polimeryzacji powinien wynosić 1000—2000. Roztwór przedny zależnie od użytego rozpuszczalnika przechowyje się w temperaturze 18—40°C.

Do tak przyrządzonego roztworu przedniego dodaje się ewentualnie środka zabarwiającego włókno, po czym roztwór filtruje się i odpowietrza, a następnie przedzie przez filtry szklane o otworkach cylindrycznych i długości strumyka 1,5—2,0 mm do kąpieli koagulacyjnej zawierającej 40—80 g/l H_2SO_4 , 250—400 g/l Na_2SO_4 lub w przypadku przedzenia roztworu mocznikowego Na_2SO_4 z dodatkiem $(NH_4)_2SO_4$, i o temperaturze 40—60°C. Stosunek prędkości przedzenia do prędkości wytrysku waha się w granicach 0,5—2,0.

Nić przedną prowadzi się w kąpieli koagulacyjnej poziomo lub pionowo na drodze 50—150 cm. Skoagulowane włókno przepuszcza się następnie w sposób ciągły przez kilka kąpiei formujących z jednoczesnym rozciąganiem włókna od 350—500%. Rozciąganie włókna przeprowadza się w sposób ciągły lub periodyczny.

Kąpiele formujące składają się z wodnych roztworów siarczanu glinu z dodatkiem siarczanu sodu lub siarczanu amonu i mają temperaturę 20—80°C. Ponadto do kąpiei można

dodawać soli chromowych i cynkowych oraz kwasu siarkowego, przy czym ostatnia kąpiel służy do wypłukania resztek kwasu z włókna.

Sformowane włókno suszy się w temperaturze 50—120°C, a następnie poddaje obróbce termicznej pod naprężeniem w temperaturze 150—230°C w ciągu 1—20 minut w atmosferze powietrza lub gazu obojętnego, np. azotu.

Obróbkę termiczną można prowadzić również w nasyconych roztworach soli w temperaturach zbliżonych do temperatur ich wrzenia. Temperatura wrzenia zależnie od rodzaju użytej soli waha się w granicach 102—110°C. Stosowanie do obróbki cieplnej wrzących roztworów soli nie wymaga aparatury ciśnieniowej, koniecznej do uzyskania temperatury 140°C, stosowanej według patentu japońskiego.

Po obróbce cieplnej włókno utrwala się w formalinowej kąpieli, o temperaturze 40—80°C, zawierającej 4—10% aldehydu mrówkowego, 5—20% H_2SO_4 oraz do 20% Na_2SO_4 lub $(NH_4)_2SO_4$ i do 10% $Al_2(SO_4)_3$. Proces utrwalań włókna w kąpielach formalinowych przeprowadza się w sposób ciągły lub periodyczny, jedno- lub wielostopniowo. Temperatura oraz czas traktowania kąpielą utrwalającą zależą od pożądanego stopnia utrwalań włókna i może trwać 1—10 godzin.

Po utrwaleniu włókna i ewentualnym jego pocięciu na staple, płucze się je, preparuje i suszy.

Włókno wytwarzane sposobem według wynalazku jest elastyczne, ma dobry chwyt i słabo elektryzuje w dalszych procesach technologicznych. Samozryw na sucho wynosi od 12,5 do 18 km i nawet wyżej, a na mokro wynosi 7,5—11 km, przy wydłużeniu do 45%. Włókno to daje się barwić w masie, lecz może być barwione później i posiada dobre powinowactwo do barwników.

Przykład I. W mieszalniku rozpuszcza się 30 części mocznika w 70 częściach wody, po czym na każde 84 części roztworu dodaje się 16 części zmielonej kazeiny. Po dodaniu środka antypiennego, całość ogrzewa się w temperaturze 97°C w ciągu godziny, po czym klaruje w odstoju w przeciągu 12—24 godzin, a następnie filtruje. Jednocześnie przygotowuje się roztwór polialkoholu winylowego używając na każde 84 części wody 16 części polialkoholu winylowego. Roztwór miesza się w czasie 4 godzin w temperaturze 90—95°C, po czym filtruje i łączy z przygotowanym roztworem biał-

ka w stosunku 70 części roztworu białka i 30 części roztworu polialkoholu winylowego. Po dokładnym zmieszaniu obu roztworów wytworzony roztwór przedny odpowietrza się i przesyła do przedzenia. Roztwór przedny koaguluje się w kąpeli o składzie 50 g/l H_2SO_4 , 300 g/l Na_2SO_4 , 5 g/l $ZnSO_4$ przy prędkości przedzenia 15 m/min i rozciągu wielostopniowym około 400% w wodnym roztworze Na_2SO_4 o stężeniu 200–250 g/l z dodatkiem soli glinowych w ilości do 150 g/l. Sformowaną i wysuszoną taśmę włókien poddaje się obróbce termicznej w temperaturze 200°C w czasie 5 minut, a następnie utrwala w kąpeli, która zawiera 15% Na_2SO_4 , 10% $Al_2(SO_4)_3$, 4% formaldehydu i 15% H_2SO_4 , w czasie 1 godziny w temperaturze 60–65°C.

Otrzymuje się włókno o samozrywie na sucho 16 km, na mokro 10 km, przy wydłużeniu około 40%.

Przykład II. Sporządzono roztwór przedny przez zmieszanie roztworu kazeiny i polialkoholu winylowego jak w przykładzie I w stosunku: 40 części roztworu polialkoholu winylowego i 60 części roztworu kazeiny. Otrzymany roztwór przedzie się w kąpeli zawierającej 40 g/l H_2SO_4 , 200 g/l Na_2SO_4 , 100 g/l $(NH_4)_2SO_4$ w temperaturze 45°C. Rozciąg wynosi 400%. Dalsza obróbka jak w przykładzie I.

Otrzymane włókno posiada samozryw na sucho 18 km, na mokro 11 km i wydłużenie 30%.

Przykład III. W mieszalniku zawierającym 3 l wody spęcznia się 800 g kazeiny handlowej w czasie 4 godzin, a następnie dodaje wodnego roztworu $NaOH$ o stężeniu około 100 g/l i uzupełnia wodą do otrzymania roztworu 16%-owego. Rozpuszczanie prowadzi się w czasie 2,5 godzin. Otrzymany roztwór posiada alkaliczność 0,95%.

Tak otrzymany roztwór w ilości 70 części łączy się z 30 częściami wodnego roztworu polialkoholu winylowego, dodaje 1% trójetanołaminy, sączy i odpowietrza.

Przedzenie prowadzi się w kąpeli koagulacyjnej o gęstości 1,30 zawierającej 50 g/l H_2SO_4 , i Na_2SO_4 , z prędkością 15 m/min. Długość drogi nitki w kąpeli wynosi 100 cm. Sformowane włókno rozciąga się w kąpeli zawierającej 20 g/l H_2SO_4 , 200 g/l Na_2SO_4 i 100 g/l $Al_2(SO_4)_3$ o temperaturze 65°C, następnie odkwasza się

w kąpeli nie zawierającej kwasu, suszy w temperaturze 80°C, ogrzewa w 180°C w czasie 5 minut i utrwala jak w przykładzie I. Otrzymuje się białe włókno o samozrywie na sucho 16 km, na mokro 9 km i wydłużeniu 42%.

Opisane wyżej sposoby pozwalają otrzymywać włókna nie barwione lub barwione w masie, błyszczące lub matowe, o przekroju okrągłym lub profilowym, grubości ponad 3 den.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania włókna z mieszaniny białka i polialkoholu winylowego, przez zmieszanie roztworu utworzonego przez rozpuszczenie białka w wodnym roztworze mocznika lub jego pochodnej z roztworem polialkoholu winylowego i przez wtryskiwanie wytworzonego roztworu przednego przez filierę do kąpeli koagulacyjnej i kąpeli formującej z jednoczesnym rozciąganiem, wypłukanie sformowanego włókna, wysuszenie, obróbkę cieplną i utrwalenie w kąpeli formalinowej, znamieny tym, że do roztworu białka, wytworzonego przez jego rozpuszczenie w wodnym roztworze mocznika lub jego pochodnej, dodaje się środka antypiennego, zwłaszcza fosforanu trójetylowego, ogrzewa do temperatury 95–98°C w ciągu 1 godziny, pozostawia do odstanienia, oddziela od warstwy oleistej i piany, miesza z wodnym roztworem polialkoholu winylowego, wziętym w stosunku od 1:1 do 10:1, otrzymany roztwór przedny wtryskuje się do kąpeli koagulacyjnej przez filierę, a następnie przepuszcza przez kąpiele formujące z jednoczesnym wzrastającym stopniowo lub periodycznie rozciąganiem, wypłukuje w kąpeli solnej resztki kwasu, suszy, po czym wysuszone włókno poddaje się pod naprężeniem obróbce cieplnej w atmosferze gazu lub cieczy i wreszcie utrwala w kąpeli formalinowej, ewentualnie tnie na staple, płucze i suszy.
2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tym, że białko rozpuszcza się w rozcieńczonym ługu sodowym wziętym w takiej ilości, aby alkaliczność roztworu wynosiła 0,9–1,0%, po czym do roztworu dodaje się środka stabilizującego zwłaszcza trójetanołaminy i miesza z wodnym roztworem polialkoholu winylowego.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że roztwór białka łączy się z roztworem po-

- lialkoholu winylowego o tym samym stężeniu co roztwór białka i o stopniu polimeryzacji 1000—2000.
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamieny tym, że roztwór przedny koaguluje w kąpieli o temperaturze 40—60°C zawierającej 40—80 g/l H_2SO_4 oraz 250—400 g/l Na_2SO_4 lub 200—300 g/l Na_2SO_4 i 100—200 g/l $(NH_4)_2SO_4$ z małym dodatkiem $ZnSO_4$, a wtłaczane do tej kąpieli włókno przeprowadza się na drodze 50—150 cm i odbiera z prędkością 0,5—2,0 prędkości wytłaczania.
 5. Sposób według zastrz. 1—4, znamieny tym, że sformowane już włókno rozciąga się do 350—500% jego pierwotnej długości w kąpieli zawierającej 20—40 g/l H_2SO_4 , 200—300 g/l Na_2SO_4 oraz 100—150 g/l $Al_2(SO_4)_3$ i o temperaturze 40—80°C, a następnie odkwasa w kąpieli zawierającej 200—250 g/l H_2SO_4 oraz 80—120 g/l $Al_2(SO_4)_3$ i o temperaturze 30—40°C.
 6. Sposób według zastrz. 1—5, znamieny tym, że obróbkę cieplną prowadzi się w temperaturze 150—220°C w czasie 1—20 minut w atmosferze powietrza lub gazu obojętnego lub też w nasyconym roztworze soli, zwłaszcza Na_2SO_4 , w temperaturze wrzenia w ciągu 1—2 godzin.
 7. Sposób według zastrz. 1—6, znamieny tym, że po obróbce cieplnej włókno utrwała się w kąpieli o temperaturze 40—80°C zawierającej 5—20% H_2SO_4 i 10—20% Na_2SO_4 lub $(NH_4)_2SO_4$ i do 10% $Al_2(SO_4)_3$ w czasie 1—10 godzin.
 8. Sposób według zastrz. 1—7, znamieny tym, że do roztworu przednego dodaje się środek zabarwiający włókno.

Łódzkie Zakłady
Włókien Sztucznych

Zastępca: mgr inż. Aleksander Samujłło,
rzecznik patentowy