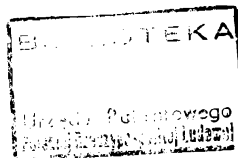


DOLF 3/12

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 19532.

Kl. 29 b, 3/03.

Jan Cornelis de Nooij
(Zutphen, Niderlandy)
i Dirk Jan Gerritsen
(Zutphen, Niderlandy).

Sposób otrzymywania roztworów błonnika do wytwarzania z nich nici jedwabiu sztucznego, błon, taśm i tym podobnych sztucznych produktów.

Zgłoszono 18 stycznia 1933 r.

Udzielono 21 grudnia 1933 r.

Pierwszeństwo: 5 kwietnia 1932 r. (Niderlandy).

Wiadomo, iż sztuczne nici, błony i t. d. można wytwarzać zarówno z roztworów ksantogenu, azotanu lub octanu błonnika, jak i z roztworów błonnika. Do wytwarzania roztworów błonnika próbowano stosować kwas siarkowy, roztwór chlorku cynku, kwas chlorowodorowy, roztwory rodanków i t. d. Dotychczas jednak próby te nie doprowadziły do osiągnięcia pożądanych wyników.

Niepowodzenia tych wysiłków, o ile dotyczą one roztworów błonnika kwasu siarkowego, należy przypisać temu, że kwas

siarkowy powoduje scukrzanie błonnika. W każdym razie dotychczas nie udało się wytworzyć przy stosowaniu jako materiału wyjściowego roztworów błonnika w kwasie siarkowym w sposób tani produktu technicznie użytecznego, gdyż nie tylko zmniejszenie się stężenia roztworu błonnika, lecz i obecność produktów rozkładu błonnika wpływają niekorzystnie na jakość produktu końcowego.

Przy stosowaniu roztworów błonnika w kwasach próbowano już zapobiec rozkładowi błonnika. I tak np. dla roztworu błon-

nika w mieszaninie kwasu fosforowego i siarkowego Langhans zaproponował dodanie 45%-ego kwasu fosforowego, jak również alkoholu, gliceryny lub ich estrów kwasu fosforowego, kwasu siarkowego i kwasu azotowego. Langhans proponował również sposób otrzymywania jednorodnych roztworów błonnika, polegający na tem, że błonnik rozpuszcza się początkowo w kwasie siarkowym 70 — 80%-owym, poczem roztwór ten rozcieńcza się słabszym kwasem siarkowym (63 — 45%-owym).

Sposoby te wykazują jednak niedogodności następujące.

1. W celu zmniejszenia stężenia kwasu w stopniu wystarczającym do osiągnięcia zamierzonego celu, należy stosować znaczne ilości kwasu rozcieńczającego, co jednak prowadzi nieuchronnie do bardzo znacznego zmniejszenia stężenia roztworu błonnika. Do wytworzenia produktu technicznie użytecznego niezbędną jest dostatecznie wielka zawartość błonnika w roztworze.

2. W roztworze następuje stale bardzo szybkie scukrzanie i w tym przypadku powstają nawet produkty nie dające się regenerować, jak np. glukoza. Wskutek tego stężenie błonnika podczas przedzenia nie pozostaje stałe, co jednocześnie powoduje stratę materiału wyjściowego.

3. Błonnik, dający się jeszcze regenerować, jest rozłożony w takim stopniu, iż wpływa to ujemnie na produkt ostateczny.

4. Lepkość roztworu nie pozostaje stała, gdyż zmniejsza się ona w miarę postępującego scukrzania.

5. Nie można dowolnie oddziaływać na wielkość cząstek błonnika.

Niedogodności powyższe usuwa niniejszy wynalazek.

Sposób według wynalazku polega na tem, że błonnik rozpuszcza się w kwasie siarkowym i do roztworu tego dodaje się taką ilość wody lub innego związku (lub mieszaniny związków) rozpuszczalnego w rozpuszczalniku, iż zawartość kwa-

su siarkowego w roztworze, służącym do przedzenia, jest mniejsza niż 60%. Według wynalazku błonnik rozpuszcza się w kwasie siarkowym o stężeniu powyżej 60%; najlepiej jest stosować kwas siarkowy 65%-owy. Rozpuszczanie i (lub) następujące potem czynności mogą być przeprowadzone z zastosowaniem lub bez zastosowania ochładzania i (lub) pod zmniejszonym ciśnieniem.

Sposób według wynalazku wykazuje następujące korzyści.

1. Cząsteczki błonnika w roztworze prawie nie ulegają rozkładowi, wskutek czego zawartość błonnika i lepkość nie zmieniają się podczas przedzenia.

2. Przygotowanie roztworu oraz przedzenie może być teraz uskuteczniane niezależnie od siebie, pozwalając w ten sposób na usuwanie powietrza z roztworu po jego przygotowaniu, jak również na przesączanie i tym podobne czynności.

3. Wskutek zastosowania opisanego sposobu tworzą się cząstki polionowe, zaś roztwór zostaje poddawany dojrzewaniu, które zwiększa znacznie trwałość nitki.

4. Stosując kwas siarkowy o mniejszym stężeniu, zapobiega się już niepożądanemu rozkładowi, umożliwiając użycie także i wody jako środka rozcieńczającego, a to dzięki temu, że ciepło, wywiązujące się na skutek użycia kwasu siarkowego, nie działa już szkodliwie.

Wreszcie stwierdzono, że w celu osiągnięcia wyników pożądaných według wynalazku, należy stężenie kwasu siarkowego dobrać w ten sposób, aby błonnik rozpuścił się w postaci koloidalnej, lecz by zawartość kwasu była możliwie jak najmniejsza. W praktyce w tym celu stosuje się roztwór, zawierający około 65% wagowych kwasu siarkowego. Stężenie kwasu siarkowego roztworu do przedzenia (pomijając błonnik), jaki stosuje się najczęściej według wynalazku, waha się w granicach 50 i 60% wagowych.

Przy użyciu 65% -ego kwasu siarkowego do rozpuszczania błonnika, dla otrzymania odpowiedniego roztworu przedzalniczego na każde 100 kg tego kwasu siarkowego w praktyce dodaje się następnie bardzo często 8 — 30 kg wody.

Jak to już zaznaczono, kwas siarkowy powoduje scukrzanie błonnika. W celu uświadomienia sobie przebiegu scukrzania pod względem ilościowym, zbadano lepkość roztworów błonnika w kwasie siarkowym o różnym stężeniu. Przyjmując, że szybkość zmniejszania się lepkości w pewnym momencie jest proporcjonalna do lepkości w danym momencie, znaleziono wzór następujący:

$$S = \frac{(t_2 - t_1) \log 2}{\log v_1 - \log v_2}$$

w którym t_1 i t_2 oznaczają dwa momenty czasu, dla których się określa lepkości v_1 i v_2 ; S oznacza czas w minutach, który upływa do momentu, w jakim lepkość roztworu zmniejszy się do połowy. Pomiaru wykonywa się przy stałej temperaturze. Przytoczony powyżej wzór oddaje bardzo duże usługi przy próbach praktycznych, gdyż nie ma potrzeby przeprowadzać określeń natychmiast po rozpuszczeniu.

Aczkolwiek wystarczyłoby wykonać tylko dwa określenia lepkości, w praktyce jednak określa się kilka lepkości i metodą graficzną znajduje wartości v_1 i v_2 , które należy podstawić we wzorze powyższym.

Opierając się na lepkości jako wskaźniku scukrzania i stosując wzór równowagi, można więc określić w jakim stopniu pewna zmiana w składzie roztworu powoduje zwiększenie się stanu równowagi, to jest zapobiega scukrzaniu.

Podczas, gdy wzory te wyjaśniają przebieg scukrzania roztworów o stężeniu kwasu siarkowego powyżej 60%, to jednak dla stężeń słabszych, otrzymywanych przez dodanie wody po rozpuszczeniu błonnika, stwierdzono odchylenia i zauważono, że one

są tem większe, im więcej wody dodano i im później określano lepkość.

Badania ścisłe wykazały, że należy to przypisać zjawisku, które zachodzi jednocześnie ze scukrzaniem, to jest tworzeniu się żelu.

Jak już zaznaczono, ilość wody, jaką się stosuje, dobiera się odpowiednio do czasu potrzebnego do obróbek późniejszych roztworu, służącego do przedzenia, jako to usuwania powietrza, przesączenia, przedzenia i t. d. Przy każdym rozcieńczaniu, mającym na celu wytworzenie roztworu w stanie meta-równowagi, co wymaga pewnego czasu, równowaga roztworu pozostaje przez ten czas stałą, to jest zawartość błonnika i lepkość roztworu pozostają bez zmian.

Należy przytem zauważyć, iż temperatura i zawartość błonnika wpływają na szybkość koagulacji. Podwyższenie temperatury i zwiększenie zawartości błonnika przyspieszają mianowicie tworzenie się żelu.

Przy każdym stężeniu kwasu siarkowego poniżej 60% koagulacja roztworu po upływie pewnego czasu jest posunięta w takim stopniu, iż przedzenie nie jest możliwe. Czas ten jest tem krótszy, im stężenie to jest niższe. Wskutek koagulacji roztwór staje się bardziej lepki i wreszcie w pewnym momencie przechodzi zupełnie w stan żelu; rozumie się, że wówczas określanie lepkości jest niemożliwe.

Wobec tego stężenie końcowe dobiera się w ten sposób, aby czas, jaki upływa do chwili szybkiego zwiększania się lepkości, był znacznie dłuższy od czasu, jaki jest potrzebny do obróbki dodatkowej roztworu przed jego przedzeniem.

Stwierdzono, że przy niskim stężeniu kwasu siarkowego, przy którym już następuje koagulacja, wpływ na szybkość rozkładu błonnika jest większy niż się spodziewano. Jest to zrozumiałe, skoro się zważy, iż wskutek tworzenia się cząstek polijonowych powierzchnia ogólna cząstek rozproszonych zmniejsza się.

W praktyce określa się więc czas, jaki upływa między przygotowaniem roztworu i powyżej wspomnianem zwiększaniem się lepkości dla rozmaitych stężeń kwasu siarkowego; dobiera się wówczas taką lepkość, która pozwala skutecznie obróbkę roztworu w czasie wspomnianym.

Jako surowce dla sposobu według wynalazku niniejszego można stosować błonnik różnego rodzaju, jak np. błonnik siarczynowy, odpadki bawełniane (linters), watę, błonnik merceryzowany i inne surowce stosowane w przemyśle jedwabiu sztucznego. Surowce te rozpuszcza się w kwasie siarkowym, ewentualnie po wysuszeniu, biełeniu lub innych obróbkach wstępnych. Wreszcie dodaje się do niego materiały wspomniane powyżej, poczem roztwór, po ewentualnem usunięciu powietrza, przesączeniu lub podobnej obróbce przedwstępnej, przędzie się w kąpieli utworzonej z wody, alkoholu rozcieńczonego lub nierozcieńczonego, do której można dodać ewentualnie kwasy, zasady i sole lub mieszaniny tych ciał.

W celu porównania przytoczono dwa przykłady, z których przykład *a* opisuje sposób przeprowadzony według wynalazku, i przykład *b* — sposób prowadzony nie według wynalazku.

a. $7\frac{1}{2}$ kg błonnika siarczynowego rozpuszcza się w 100 kg 65%-owego kwasu siarkowego. Następnie dodaje się 16 kg wody i roztwór przechowuje w temperaturze 10°C . Podczas 8 godzin, jakie upływają do chwili koagulacji roztworu, roztwór daje się prząść bardzo dobrze i zawartość błonnika pozostaje stała.

b. $7\frac{1}{2}$ kg błonnika siarczynowego rozpuszcza się w 100 kg 65%-owego kwasu siarkowego i nie dodaje się wody; roztwór ten przechowuje się również w temperaturze 10°C . Już po upływie 3 godzin

roztwór jest scukrzony w takim stopniu, iż przedzenie go jest niemożliwe.

Wreszcie stwierdzono, iż tylko sposobem według wynalazku można osiągnąć określoną wielkość cząstek błonnika, skoro więc stosuje się do przedzenia roztwór, znajdujący się w stadjum koagulacji, można poddać go procesowi dojrzewania dopóty, dopóki cząstki nie osiągną wielkości najkorzystniejszej.

Stwierdzono rzeczywiście, iż wytrzymałość nitki wzrasta znacznie, skoro stężenie kwasu siarkowego osiągnie punkt, o którym można powiedzieć, iż roztwór jest w stanie meta-równowagi.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób otrzymywania roztworów błonnika do wytwarzania z nich nici jedwabiu sztucznego, błon, taśm i tym podobnych sztucznych produktów zapomocą początkowego rozpuszczenia błonnika w kwasie siarkowym i następnego rozcieńczenia tego roztworu, znamieny tem, że błonnik rozpuszcza się najkorzystniej w kwasie siarkowym o stężeniu powyżej 60% części wagowych, poczem dodaje się taką ilość wody lub innego płynu lub mieszaniny płynów rozpuszczalnych w rozpuszczalniku, aby stężenie kwasu siarkowego w otrzymanym roztworze przedziałniczym znajdującym się w stanie meta-równowagi było niższe od 60%, przyczem rozpuszczanie i (lub) czynności następujące potem można przeprowadzić, stosując lub nie stosując ochładzania, i pod zmniejszonym lub nie zmniejszonym ciśnieniem.

Jan Cornelis de Nooij.
Dirk Jan Gerritsen.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

