

206 m, 11/00

Wydano 31 grudnia 1941

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 30240

Kl. 29 b, 5

Sandoz A. G., Bazyleja

Sposób obróbki sztucznych włókien białkowych

Zgłoszono 12 czerwca 1939

Udzielono 3 grudnia 1941

Pierwszeństwo: 27 stycznia 1939 (Szwajcaria)

Okazało się, iż można polepszyć właściwości nierozpuszczalnych włókien sztucznych, otrzymanych z roztworów białka lub substancji białkowych, np. albuminy, kazeiny, żeletyny, keratyny, kleju itd., jeżeli włókna podda się garbowaniu za pomocą związków chromowych w ilości ponad 3% tlenku chromu w stosunku do wagi włókna i następnie potraktuje za pomocą środków redukujących, utleniających lub wiążących kwasy.

Dzięki temu zabiegowi tworzy się i utrwała na włóknach nierozpuszczalny w wodzie związek chromu, przez co wytrzymałość na rozrywanie włókien w stanie mokrym, jak i suchym, znacznie się zwiększa, jak również zwiększa się odporność na

działanie wody wrzącej, kąpeli zasadowych i kwaśnych oraz na wpływy mechaniczne, bez uszczerbku zdolności do zabarwiania się. Obróbka włókien otrzymanych z kazeiny i znanych pod nazwą lanitalu sprawia, że garbowany lanital można farbować sposobami znanymi bez uszkodzania go. Prócz barwników bezpośrednich i siarkowych można również stosować barwniki kwaśne i barwniki zaprawowe, wymagające do utrwalania ich gorących kąpeli i ośrodka kwaśnego itd. W porównaniu z lanitalem nieobrabianym włókna takie posiadają lepszy wygląd i są miększe w dotyku. Ponadto barwa ich jest trwalsza. Włókna barwione barwnikami trwałymi, które w niegarbowanym lanitalu nie wy-

trzymują słabego prania, w garbowanym lanitalu wytrzymują kąpiel z mydłem i sodą o temperaturze 60°C. Przy farbowaniu farbami chromowymi otrzymuje się wyfarbowania odporne na folusz, a ponadto włókna wytrzymują działanie mechaniczne foluszu znacznie lepiej niż zwykły lanital.

Garbowanie włókien związkami chromowymi można przeprowadzać różnie w zależności od użytych związków chromu i od rodzaju obrabianego materiału w jednej lub kilku kąpielach.

Przy stosowaniu jednej kąpeli można stosować zasadniczo wszelkie związki chromu trójwartościowego. Jednakże z korzyścią stosuje się takie związki, jakie szybko ciągną względnie szybko są pobierane przez włókno. Szybkość ciągnięcia zależy nie tylko od rodzaju użytych związków chromu, lecz w znacznym stopniu również od temperatury, która może się wahać w granicach 20—100°C. Ponadto różnymi dodatkami można przyspieszać lub opóźniać ciągnięcie. Na ogół dodatek kwasu działa przyspieszająco, podczas gdy dodatek soli lub zasadowych związków chromu działa opóźniająco.

Do przeprowadzania sposobu nadają się sole trójwartościowego chromu kwasów organicznych lub nieorganicznych, jak również sole podwójne, sole złożone itd. np. chlorek chromu, fluorek chromu, siarczan chromu, alun chromowy, mrówczan chromu, octan chromowy, szczawian sodowo-chromowy itd.

Obróbkę związkami chromu przeprowadza się na ogół w ośrodku wodnym z zastosowaniem rozpuszczalnych w wodzie soli chromu. Jednakże sposób nie ogranicza się tylko do ośrodków wodnych. Wodę można częściowo lub całkowicie zastąpić innymi rozpuszczalnikami, o ile rozpuszczalniki te nie rozpuszczają włókien.

Przy stosowaniu jednej kąpeli chromowej należy stosować kąpiel o stosunko-

wo dużym stężeniu i w znacznej ilości. Nie można przeto stosować tylko kilku procentów związków chromu w stosunku do ciężaru przerabianego materiału, jak to się robi zwykle przy wstępnym zaprawianiu wełny. Raczej od samego początku należy obrabiać materiał większymi ilościami. Czas obróbki może się wahać w znacznych granicach, jak to wynika z przykładów. Czas ten zależy od rodzaju obrabianego materiału, od jego kształtu, od temperatury, od zdolności reakcyjnej danej soli chromowej itd. Po skończonej obróbce usuwa się nie zużyty związek chromowy w znany sposób przez odwirowywanie, prasowanie, odsączanie itd., a następnie płucze się materiał starannie wodą. Odzyskane roztwory soli chromowych po zagęszczeniu można stosować do obrabiania świeżego materiału.

Jeżeli garbowanie przeprowadza się w kilku kąpielach, np. w dwóch, wówczas włókna nasycą się równomiernie w pierwszej kąpeli za pomocą roztworów kwasu chromowego albo soli kwasu chromowego, usuwa nadmiar roztworu i wprowadza włókna do drugiej kąpeli, zawierającej związki zdolne do przemiany kwasu chromowego w tlenek chromu albo w inny związek chromu trójwartościowego. Do tego celu nadają się zwłaszcza środki redukujące, np. kwas siarkowy, kwaśny siarczan sodu, hydrosiarczyn sodowy, tiosiarczany sodowy albo też środki utleniające, powodujące tworzenie się kwasu nadchromowego, który wskutek niestaości rozpada się z wytwarzaniem tlenku chromu. W drugiej kąpeli widoczne jest wyraźne przejście żółtego koloru, na który barwi włókna kwas chromowy, w zielony kolor. Z chwilą, gdy włókna są równomiernie zielone, garbowanie jest ukończone i należy je starannie przepłukać.

Rozumie się, że skutek garbowania jest tym lepszy, im garbowanie jest równomierniejsze, należy przeto napawać sta-

rannie materiał związkami chromu. Do tego celu potrzebne są odpowiednie urządzenia mechaniczne. Prócz tego dobrze jest zwilżać w pierw obrabiany materiał albo dodawać do kąpeli odpowiednich środków zwilżających i przenikających, przy czym należy stosować takie środki, których związki chromu nie rozkładają się ani nie wytrącają.

Wstępnie garbowany takim lub innym sposobem wilgotny materiał nie zmienia się przy leżeniu w stanie wilgotnym. Przy farbowaniu barwnikami, które ciągną w obecności kwasu, materiał można stosować bez dalszego zabiegu. Jeżeli natomiast ma być stosowana kąpiel farbiarska obojętna lub zasadowa albo gdy materiał ma być suszony, dobrze jest zobojętniać małe ilości kwasu, uporczywie przylegające do materiału za pomocą kąpeli zawierającej sodę, amoniak lub inny środek wiążący kwas. Następnie materiał przemywa się świeżą wodą i suszy.

Sposobem według wynalazku niniejszego można obrabiać zarówno włókna czesankowe, włókna w pasmach, jak również włókna w toku wytwarzania po nadaniu im nierozpuszczalności.

W pewnych przypadkach garbowanie można połączyć z farbowaniem, mianowicie wtedy, gdy np. lanital barwi się w jednej kąpeli barwnikami zaprawowymi w obecności trójwartościowej soli chromowej. Wystarczy zwiększyć tylko tak znacznie ilość soli chromowej, aby sól chromowa wystarczyła do garbowania lanitalu, jak również do wytworzenia laku chromowego.

Przykład I. 10 g lanitalu obrabia się w ciągu 5 minut w temperaturze 60°C w roztworze zawierającym 10 g ałunu chromowego w 100 cm³ wody, odwirowuje, przemywa dokładnie zimną wodą, obrabia w ciągu 1 minuty 1/2%-owym roztworem amoniaku, ponownie płucze, odwirowuje i suszy.

Tak otrzymany lanital posiada jasnozieloną barwę i dobry połysk oraz jest miękki w dotyku. Przy farbowaniu na gorąco w kąpeli z kwasem siarkowym zmniejsza się nieco wytrzymałość na rozrywanie, jest ona jednakowoż znacznie lepsza niż niegarbowanego lanitalu obrabianego kąpielą kwaśną.

Jeżeli obróbkę przeprowadza się w temperaturze 50°C zamiast 60°C w ciągu 5 minut, to wytrzymałość na rozrywanie maleje również po wyfarbowaniu w gorącej kąpeli z kwasem siarkowym, jest jednak lepsza niż wytrzymałość lanitalu farbowanego tak samo, lecz nie garbowanego uprzednio.

Przykład II. Pasma lanitalu obrabia się w ciągu 30 minut wrzącym wodnym 10%-owym roztworem ałunu chromowego, w stosunku 1:10, przemywa starannie zimną wodą, następnie wodą amoniakalną i w końcu ponownie świeżą wodą. Jasnozielony lanital jest miękki w dotyku i posiada nadzwyczajną odporność na działanie gorących rozcieńczonych kwasów i ługów. Przy następnym barwieniu nie zmieniają się wymienione właściwości.

Garbowany zielony lanital można przechowywać zarówno w stanie suchym, jakoteż wilgotnym.

Jeżeli lanital obrabia się tym samym roztworem ałunu chromowego, lecz z dodatkiem 2% kwasu siarkowego w stosunku do wagi suchego lanitalu, to garbowanie jest ukończone już po 10 minutach. Po odwirowaniu i wypłukaniu trzeba stosować kąpiel zobojętniającą, aby unieszkodliwić kwas pozostający uporczywie we włóknie, ponieważ kwas przy suszeniu materiału mógłby spowodować jego zbutwienie.

Przykład III. Lanital w postaci pasma obrabia się 35%-ami ałunu chromowego w stosunku do jego wagi, w kąpeli wodnej o temperaturze 95°C w ciągu 30 minut, przy czym lanital barwi się na zielono. Po

wyczerpaniu się kąpeli wyjmuje się włókna, ochładza roztwór do mniej więcej 50°C, zadaje solą glauberską, odpowiednią ilością barwnika zaprawowego i odpowiednią ilością kwasu i następnie garbowane włókna lanitalu ponownie wprowadza do kąpeli. Następnie barwi się znanym sposobem, dodaje chromianu potasu i obrabia na gorąco.

Otrzymuje się barwione włókno, miękkie w dotyku, bardzo elastyczne i wytrzymałe nadzwyczaj na pranie i folusz.

Przykład IV. Mieszane nici, składające się z 1 części wełny i 1 części lanitalu, przeciąga się w roztworze wrzącym, zawierającym na 1 litr wody 50 g alunu chromowego w ciągu 30 minut, dokładnie przemywa zimną wodą, obrabia w ciągu 1 minuty 0,25%-owym roztworem amoniaku, przemywa, odwirowuje i suszy. Przez garbowanie lanital zostaje ulepszony do tego stopnia, iż wytrzymuje bez szkody długie gotowanie, konieczne przy farbowaniu nici mieszanych.

Przykład V. Lanital w postaci pasma przeciąga się w kąpeli (stosunek materiału do kąpeli 1:10), w ciągu 5 minut w temperaturze wrzenia, przy czym kąpiel stanowi 9%-owy roztwór wodny chlorku chromu. Następnie odwirowuje się przemywa dokładnie w zimnej wodzie, zobjętnia wodą zawierającą sodę, ponownie dokładnie płucze, odwirowuje i suszy.

O ile po obróbce roztworem chlorku chromu następuje farbowanie, wówczas oczywiście odpada suszenie. Można również pominąć zobjętnianie, o ile przeprowadza się bezpośrednio barwienie w kąpeli kwaśnej.

Przykład VI. 10 g nici lanitalowych gotuje się w ciągu 3 minut w 100 cm³ wodnego 10%-owego roztworu fluorku chromu, odwirowuje, przemywa, zobjętnia i ponownie płucze. Tak obrabione nici można farbować w kąpeli, zakwaszonej kwasem nieorganicznym, w temperaturze

wrzenia za pomocą barwników kwaśnych, przy czym nie zmniejsza się wytrzymałość na rozrywanie i elastyczność. Wyfarbowanie jest tak samo odporne na pranie, jak odpowiednie wyfarbowanie wełny.

Przykład VII. Nici lanitalowe przeciąga się przez 30%-owy wodny roztwór octanu chromu, zawierający w 1 litrze 1 — 2 g poliglicerydu kwasu kokosowego, w temperaturze wrzenia w ciągu 15 minut (stosunek materiału do kąpeli 1:10), następnie odwirowuje się, płucze i suszy.

Przykład VIII. Luźny lanital traktuje się przez 10 minut wrzącym 30%-owym wodnym roztworem szczawianu sodowo-chromowego. Jeżeli tak wstępnie wygarbowany materiał barwi się w jednej kąpeli barwnikiem zaprawowym, np. indochrominą 2R (Schultz Farbstofftabellen 7, wyd. No 1048), to nie potrzeba całkowicie usuwać przylegającego roztworu chromu, lecz materiał odwirowuje się i bez płukania wprowadza do kąpeli barwiącej, zawierającej barwnik, odpowiednią ilość zaprawy chromowej i kwasu, i barwi jak zwykle.

Przykład IX. Farbowanie w pewnych przypadkach można połączyć z chromowaniem. Jest to możliwe wtedy, gdy użyte barwniki nie wytrącają się pod działaniem soli chromowych i nie zmieniają odcienia barwy, albo jeżeli się używa barwników zaprawowych, wywoływanych za pomocą trójwartościowych soli chromowych, np. indochrominy 2R. W tym ostatnio podanym przypadku postępuje się jak następuje.

Do 300 cm³ 2%-owego roztworu szczawianu sodowo-chromowego dodaje się potrzebną ilość roztworu podstawowego indochrominy 2R oraz odpowiednią ilość kwasu octowego lub mrówkowego. Do tej kąpeli zanurza się 10 g nici lanitalowych, zagrzewa w ciągu 1½ godziny do wrzenia i gotuje jeszcze dalsze 1½ godziny. Otrzymuje się nici farbowane na niebiesko, które

mimo długiego gotowania ucierpiały mniej co do miękkości w dotyku, wyglądu i wytrzymałości niż lanital barwiony w taki sam sposób indochrominą 2R, lecz z taką ilością szczawianu sodowo-chromowego, jaka jest potrzebna do utworzenia laku.

Przykład X. Lanital w luźnej postaci obrabia się w temperaturze 40°C roztworem zawierającym 35% ałunu chromowego w stosunku do wagi włókna. Po pewnym czasie podnosi się temperaturę w ciągu 15 — 20 minut do 70°C i utrzymuje ją przez 15 — 25 minut, po czym w przeciągu 10 minut zagotowuje się aż do wrzenia utrzymując roztwór w temperaturze wrzenia przez mniej więcej 10 minut, aż do wyczerpania się kąpieli. Następnie spuszcza się roztwór, materiał przemywa wodą i następnie wtłacza roztwór zawierający około 10% węglanu sodowego krystalicznego, w stosunku do wagi włókna, w celu zobojętnienia resztek kwasu na włóknie. Po przemyciu wodą materiał się suszy.

Przykład XI. 100 części wagowych lanitalu w postaci luźnej wprowadza się do naczynia do foluszu zawierającego roztwór 45 części wagowych ałunu chromowego w 400 częściach wody o temperaturze 60 — 65°C. Po 1 godzinie dodaje się roztwór zawierający 10 części wagowych sody krystalicznej i obrabia się dalsze 30 minut, po czym materiał przemywa się starannie.

Przykład XII. Lanital w dowolnej postaci wprowadza się do 10%-owego roztworu dwuchromianu sodu o temperaturze 35°C. Po równomiernym rozłożeniu, co następuje po kilku minutach, usuwa się roztwór przez odwirowanie. Zabarwiony na żółto lanital wprowadza się do 10%-owego roztworu kwaśnego siarczynu sodu, przez co żółta barwa zamienia się szybko na zieloną. Po skończonej redukcji kwasu chromowego materiał odwirowuje się ponownie i następnie dokładnie płucze.

Właściwości lanitalu garbowanego w dwóch kąpielach odpowiadają właściwoś-

ciom lanitalu garbowanego w jednej kąpieli.

Zamiast dwuchromianu sodu można stosować dwuchromian potasu lub kwas chromowy, zamiast kwaśnego siarczynu sodu jako środek redukujący można stosować hydrosiarczyn sodowy lub tiosiarczan sodu. Redukcję można przeprowadzać również za pomocą gazowego dwutlenku siarki i pary wodnej podobnie do sposobu siarkowania wełny.

Przykład XIII. 100 części wagowych lanitalu w postaci płatków miesza się równomiernie przez 10 minut w kadzi foluszniczej z roztworem zawierającym 8 — 10 części wagowych dwuchromianu sodu lub potasu w temperaturze 30 — 40°C. Następnie dodaje się stopniowo 4 części wagowe kwasu siarkowego lub odpowiednią ilość kwasu siarkowego, aby uwolnić kwas chromowy. Po 20 minutach większa część kwasu chromowego zostaje pobrana przez włókna, tak iż roztwór jest tylko słabo żółty. W celu redukcji wprowadza się do kadzi wodny roztwór zawierający 12 — 15 części wagowych kwaśnego siarczynu sodu, wskutek czego następuje zmiana barwy. Materiał obraca się dalej w kadzi, aż zielony roztwór odda również chrom włóknom. Następnie przemywa się i zobojętnia starannie resztki kwasu amoniakiem, dwuwęglanem sodu, szkłem wodnym lub podobnym środkiem.

Przykład XIV. Materiał włókienniczy, składający się z 50% lanitalu i 50% roślinnych włókien lub włókien z przetworzonej celulozy, obrabia się tak, jak podano w poprzednim przykładzie, przy czym ilość chromu oblicza się według zawartości lanitalu. Po skończonym garbowaniu materiał płucze się i pozostały kwas całkowicie unieszkodliwia za pomocą sody.

Otrzymany materiał włókienniczy można barwić w taki sposób, iż tylko barwi się lanital albo oba rodzaje włókien. Za pomocą kwaśnych barwników lub barwników

chromowych barwi się tylko lanital, podczas gdy barwiki substantywne ciągną na oba rodzaje włókien. W obu przypadkach otrzymuje się znacznie miękniejszy i odporniejszy materiał, niż w przypadkach stosowania materiału nie garbowanego.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób obróbki sztucznych włókien białkowych, znamieny tym, że włókna garbuje się za pomocą związków chromów w ilości, przekraczającej 3% tlenku chromu w stosunku do wagi włókna, i ewentualnie poddaje następnie obróbce środkami redukującymi, utleniającymi lub wiążącymi kwas.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że włókna obrabia się kwasem chromowym lub jego solami i następnie środkami redukującymi.

3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że włókna obrabia się związkami trójwartościowego chromu w temperaturze ponad 50°C i ewentualnie środkami wiążącymi kwasy.

4. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że włókna obrabia się związkami chromu w obecności odpowiednich barwników.

S a n d o z A. G.
Zastępca: inż. St. Głowacki
rzecznik patentowy