



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 37183

Kl. 29 b, 3/50

American Patents Corporation

Panama, Republika Panamska

Sposób wytwarzania sztucznych nici i włókien z protein

Udzielono patentu z mocą od dnia 5 lutego 1952 r.

Wynalazek dotyczy wytwarzania sztucznych nici i włókien z substancji białkowych nierozpuszczalnych w wodzie. Według wynalazku używa się w szczególności tych protein, które objęte są nazwą fosforo-protein i globulin, to znaczy w szczególności kazeiny, otrzymywanej z odciganego mleka krowiego, bawolego, owczego itd. jak i protein z nasion i owoców albo odpowiednich mąk, zawierających mniej lub więcej bogate w azot proteiny, np. z orzechów ziemnych, pszenicy, nasion bawełny itd., z soi i innych rodzajów fasoli.

Celem wynalazku jest po pierwsze poddanie protein przed przędzeniem, działaniu jednego lub kilku roztworów substancji zawierających azot i posiadających właściwość wiązania się z tłuszczem, przy czym substancje te ulegają zaadsorbowaniu przez proteiny, a następnie otrzymanie z tych protein nici i włókien, które wykazują podwyższoną wytrzymałość, szczególnie w stanie wilgotnym i dużą odporność na zginanie. Dalszym celem wynalazku jest umożliwienie zaadsorbowania przez proteiny jednego lub więcej roztworów substancji zawierającej azot i jednej

lub więcej emulsji tłuszczów garbujących, zawierających nienasycone kwasy tłuszczowe, o co najmniej jednym wiązaniu podwójnym, z czego wynika zdolność trwałego wiązania się z proteinami. Trzecim celem wynalazku jest połączenie opisywanego obecnie sposobu ze sposobem opisanym w patencie nr 36604 polegającym na traktowaniu protein roztworami soli cyny w celu uzyskania powolnego i bardzo powolnego wzrostu lepkości roztworu protein i przez to jeszcze większej wytrzymałości sztucznych włókien i nici w stanie wilgotnym. Dalsze cele wynalazku wynikają z poniższego opisu.

Zalecano już dodawanie do roztworu protein mocznika, tiomocznika, związków cyjanowych, azotynów itd., jednakże w tych przypadkach większa część tych substancji zawierających azot zostaje uwolniona w kąpeli przedzalnicznej w momencie koagulacji, gdyż tego rodzaju substancje zawierające azot nie mogą połączyć się z proteinami i nici zatrzymują jedynie małą część dodanych substancji zawierających azot. Z drugiej strony małe ilości mocznika zatrzymane przez nici tylko dzięki przyczepności, wpływa-

ją szkodliwie na produkt, który staje się wtedy gąbczasty i mniej wytrzymały wskutek tego, że substancje zawierające azot, np. mocznik i tiomocznik podczas utwarzania aldehydem mrówkowym kondensują się jako bezpostaciowy proszek i z tego powodu nie mogą stać się częścią budowy cząsteczki proteiny, to znaczy wejść w siatkę proteinową. Wynika stąd, że właściwości produktu końcowego są tym gorsze im więcej substancji bezpostaciowych zawierających azot zostanie zatrzymane na niciach. Z tego względu stosowanie sposobów przewidujących dodawanie do roztworów protein takich substancji zawierających azot jak np. mocznik, tiomocznik itd. zostało całkowicie zaniechane.

Wynalazek nie ma nic wspólnego z wyżej przytoczonym sposobem. Nie ma on również nic wspólnego ze znanym sposobem, w którym używa się stężonego roztworu mocznika jako rozpuszczalnika protein, przy czym większą jego część odzyskuje się z powrotem w kąpieli przedziałniczej, podczas gdy pozostały mocznik usuwa się z nici przez ich przemycanie wodą.

Wiadomo, że pewne substancje zawierające azot posiadają właściwość łączenia się z tłuszczami.

Ustalono, że gdy proteinom, przed poddawaniem ich przedzeniu, pozwoli się zaadsorbować substancje zawierające azot oraz tłuszcze, np. mocznik i kwasy tłuszczowe, uzyskuje się nieoczekiwany wynik, ponieważ w obecności kwasów tłuszczowych mocznik łączy się trwale z proteinami i z tego powodu w momencie koagulacji w kąpieli przedziałniczej pozostaje całkowicie w niciach, przy czym nawet po kilkudniowym nieprzerwanym obrabianiu nie można znaleźć w używanych kąpieliach przedziałniczych śladów mocznika ani też śladów soli mocznika.

Stwierdzono ponadto, że również we włóknach utwardzanych aldehydem mrówkowym nie ma ani śladu mocznika skondensowanego jako bezpostaciowy proszek.

Godne uwagi wyniki uzyskano pozwalając proteinom zaadsorbować substancje zawierające azot i garbujące kwasy tłuszczowe o co najmniej 4 wiązaniach podwójnych. Gdy użyto np. mocznika i oleju wielorybiego posiadającego kwasy tłuszczowe o 4 lub 5 podwójnych wiązaniach, a proteiny rozpuszczono w odpowiednim rozpuszczalniku, np. w roztworze wodorotlenku sodu, otrzymano szczególnie korzystne wyniki, ponieważ do uzyskania nici i włókien o wytrzymałości w stanie wilgotnym większej o 10%, a w stanie suchym większej o 20%, w porównaniu do nici i włókien otrzymanych z tych samych protein, które jednak nie zaadsorbowały mocznika i oleju

wielorybiego, wystarczyło użycie 1% oleju wielorybiego i 1% mocznika w przeliczeniu na ciężar suchych protein.

Również szczególnie korzystne wyniki otrzymano powodując zaadsorbowanie przez proteiny substancji zawierających azot i olei schnących, które wiążą całkowicie substancje zawierające azot, np. mocznik, a z drugiej strony dość dobrze wiążą się z proteinami, ponieważ posiadają znaczne ilości nienasyconych kwasów tłuszczowych o 2 lub 3 podwójnych wiązaniach.

Po zaadsorbowaniu substancji zawierających azot i substancji tłuszczowych, proteiny można wysuszyć, a później po upływie znacznego okresu czasu można je użyć do wyrobu nici i włókien. W tym przypadku przeróbkę protein według wynalazku można przeprowadzać już przy otrzymywaniu włókna proteinowego, zanim przystąpi się do wysuszenia protein, na skutek czego unika się drugiego suszenia, jeżeli obróbka ma się odbywać w wytwórniach wytwarzających sztuczne nici i włókna.

Roztwory protein, które zaadsorbowały substancje zawierające azot i substancje tłuszczowe można prać znanymi sposobami, a otrzymane nici i włókna można poddawać jednej lub wielu dalszym obróbkom, np. działaniu kąpieli płuczających zawierających sól, kąpieli odkwaszających, kąpieli utwardzających, zawierających aldehyd mrówkowy i sole, przy czym mogą być stosowane znane już ciągle lub nieciągle przebiegi pracy.

Specjalnie ważne osiągnięcia uzyskano w przypadku, gdy nici i włókna po wyjściu z kąpieli przedziałniczej a przed utwardzaniem aldehydem mrówkowym poddano działaniu kąpieli piklujących.

Wynalazek zostanie dalej wyjaśniony na przykładach. W przykładach tych jako substancja zawierająca azot przytaczany jest tylko krystalizowany mocznik, ponieważ jest on bardzo ekonomicznym rozpuszczalnym związkiem zawierającym azot. Można jednak używać wszystkich innych substancji zawierających azot, rozpuszczalnych w wodzie lub w roztworach alkalicznych. Jeżeli pragnie się wprowadzić do protein siarkę, można używać tiomocznika samego lub też zmieszanego z krystalizowanym mocznikiem odpowiednio do ilości siarki, azotu i substancji tłuszczowych, które mają być zaadsorbowane przez proteiny.

Pośród substancji tłuszczowych w przykładach wprowadzono tylko olej wielorybi, można jednak używać wszystkich innych tłuszczów jak zwierzęcych, roślinnych, mineralnych i to każdego z osobna lub też zmieszanych z sobą w różnych stosunkach. Stwierdzono, że także tłuszcze

nie zawierające nienasyconych kwasów tłuszczowych i nie posiadające ani jednego wiązania podwójnego, nie mogące skutkiem tego wiązać się trwale z proteinami, w przypadku gdy są zemulgowane roztworem mocznika, z którym się wiążą — dają substancję zawierającą tłuszcz i azot zdolną do wiązania się z proteinami, podczas gdy bez azotu w postaci rozpuszczalnej nasycone kwasy tłuszczowe nie wiążą się trwale z proteinami.

Przykład I. 10 kg krystalizowanego mocznika rozpuszcza się w 50 litrach zimnej wody i tego roztworu używa się do zemulgowania 10 kg bielonego oleju wielorybiego. Emulsję oleju i mocznika wlewa się do reaktora ze znajdującym się w ruchu mieszadłem napelnionego już 2950 litrami wody o temperaturze pokojowej. Bezpośrednio po tym wysypuje się do reaktora 1000 kg handlowej kazeiny z mleka o zawartości wilgoci 10%, po czym miesza się przez 3 godziny. Bezpośrednio po tym proteiny rozcieńcza się 900 litrami roztworu wodorotlenku sodu (190 l roztworu wodorotlenku sodu o gęstości 1,320 rozcieńczone 710 litrami wody). Temperatury przy rozpuszczaniu i gęstnieniu utrzymywane są stale na wysokości 20°C, można jednak również stosować niższe lub wyższe temperatury w celu opóźnienia lub przyspieszenia gęstnienia roztworu.

Przykład II. 20 kg krystalizowanego mocznika rozpuszcza się w 100 litrach wody o temperaturze 50°C i roztworu tego używa się do zemulgowania 10 kg bielonego oleju wielorybiego. Emulsję oleju i mocznika wlewa się do reaktora ze znajdującym się w ruchu mieszadłem, który zawiera już 2900 litrów wody o temperaturze 50°C. Bezpośrednio po tym wysypuje się do reaktora 1000 kg handlowej kazeiny z mleka o zawartości wilgoci 10%, po czym miesza się przez 8 godzin obniżając temperaturę do 20°C. Proteiny rozpuszcza się teraz w takim samym wodorotlenku sodu jak w przykładzie I, przy czym stosuje się takie same temperatury.

Przykład III. 20 kg krystalizowanego mocznika rozpuszcza się w 150 litrach wody o temperaturze 70°C i roztworu tego używa się do zemulgowania 20 kg bielonego oleju wielorybiego. Emulsję oleju i mocznika wlewa się do reaktora ze znajdującym się w ruchu mieszadłem, który zawiera już 2850 litrów zmiekczonej wody o temperaturze 70°C. Bezpośrednio po tym wysypuje się do reaktora 1000 kg handlowej kazeiny z mleka o zawartości wilgoci 10%, przy czym miesza się przez 12 godzin obniżając temperaturę do 20°C. Proteiny rozpuszcza się w takim

samym roztworze wodorotlenku sodu jak w przykładzie I, stosując takie same temperatury.

Przykład IV. 20 kg krystalizowanego mocznika rozpuszcza się w 200 litrach zmiekczonej wody o temperaturze 30°C i roztworu tego używa się do zemulgowania 30 kg bielonego oleju wielorybiego. Emulsję oleju i mocznika wlewa się do reaktora ze znajdującym się w ruchu mieszadłem, zawierającego już 2800 litrów zmiekczonej wody o temperaturze 30°C. Bezpośrednio po tym wysypuje się do reaktora 1000 kg handlowej kazeiny z mleka o zawartości wilgoci 10%, po czym miesza się przez 18 godzin, obniżając temperaturę do 20°C. Proteiny rozpuszcza się w takim samym roztworze wodorotlenku sodu jak w przykładzie I, stosując przy tym takie same temperatury, aby roztwór mógł zgęstnieć.

Przykład V. 30 kg krystalizowanego mocznika rozpuszcza się w 3000 litrów wody o temperaturze 50°C i roztworu tego używa się do zemulgowania 50 kg bielonego oleju wielorybiego. Emulsję oleju i mocznika wlewa się do reaktora ze znajdującym się w ruchu mieszadłem i bezpośrednio po tym wysypuje się 1000 kg handlowej kazeiny z mleka o zawartości wilgoci 10%, po czym miesza się przez sześć godzin, obniżając temperaturę do 20°C. Proteiny rozpuszcza się w takim samym roztworze wodorotlenku sodu, jak w przykładzie I, przy czym stosuje się takie same jak w przykładzie I temperatury.

Przykład VI. 25 kg krystalizowanego mocznika rozpuszcza się w 2500 litrów zmiekczonej wody o temperaturze 50°C i roztwór mocznika wlewa się do reaktora ze znajdującym się w ruchu mieszadłem. Do reaktora wysypuje się 1000 kg handlowej kazeiny z mleka o zawartości wilgoci 10%, po czym miesza się przez 1/2 godziny. Bezpośrednio po tym dodaje się do reaktora 50 kg bielonego oleju wielorybiego ochłodzonego 500 litrami zmiekczonej wody do temperatury 50°C i miesza się przez dziesięć godzin obniżając temperaturę do 20°C. Proteiny rozpuszcza się w takim samym roztworze wodorotlenku sodu jak w przykładzie I stosując takie same temperatury.

Przykład VII. 30 kg bielonego oleju wielorybiego emulguje się 2700 litrami zmiekczonej wody o temperaturze 50°C i wlewa do reaktora ze znajdującym się w ruchu mieszadłem. Bezpośrednio po tym wysypuje się do reaktora, którego mieszadło znajduje się w ruchu, 1000 kg handlowej kazeiny z mleka o zawartości wilgoci 10% i miesza się osiem godzin obniżając temperaturę do 20°C. Bezpośrednio po tym do

zawartości reaktora dodaje się 20 kg krystalizowanego mocznika rozpuszczonego w 300 litrach zmiękczonej wody o temperaturze 20°C i miesza się przez 3 godziny. Następnie rozpuszcza się proteiny w takim samym roztworze wodorotlenku sodu jak w przykładzie I, stosując przy tym takie same temperatury.

Przykład VIII. 30 kg bielonego oleju wielorybiego emulguje się 2700 litrami zmiękczonej wody o temperaturze 50°C i wlewa się do reaktora ze znajdującym się w ruchu mieszadłem. Bezpośrednio po tym wysypuje się do reaktora, którego mieszadło znajduje się w ruchu, 1000 kg handlowej kazeiny z mleka o zawartości wilgoci 10% i miesza się przez 8 godzin, obniżając temperaturę do 20°C. Następnie rozpuszcza się proteiny w takim samym roztworze wodorotlenku sodu, jak w przykładzie I i natychmiast dodaje się do nich 20 kg krystalizowanego mocznika rozpuszczonego w 300 litrach zmiękczonej wody o temperaturze 20°C po czym miesza się przez 3 godziny. Temperatura i czas gęstnienia były takie same jak w przypadku roztworu omówionego w przykładzie VII.

Przykład IX. Postępuje się dokładnie tak samo jak w przykładzie VIII, z tą tylko różnicą, że 20 kg mocznika rozpuszczone w 300 litrach zmiękczonej wody, dodano w tym przypadku do 900 litrów roztworu wodorotlenku sodu i roztwór mieszano w celu ujednolodnienia, a następnie użyto go do rozpuszczania protein, które zaadsorbowały już uprzednio emulsję bielonego oleju wielorybiego.

Przykład X. 20 kg mocznika rozpuszcza się w kadzi obrotowej w 1000 litrach wody. 50 kg oleju wielorybiego emulguje się 500 litrami wody i emulsję wlewa się do kadzi zawierającej rozpuszczony mocznik. Bezpośrednio po tym wysypuje się do kadzi 1000 kg handlowej kazeiny z mleka o zawartości wilgoci 10%. Każdą natychmiast wprowadza się w ruch, aby roztwór kazeiny mógł zaadsorbować roztwór mocznika i emulsję tłuszczu. Po trzech godzinach ciecz jest całkowicie równomiernie zaadsorbowana i kazeinę wylewa się i suszy. Po miesiącu kazeinę zawierającą związany mocznik i olej rozpuszcza się w stężonym roztworze mocznika i po odpowiednim zagęszczeniu przedzie się ją w znanych, zawierających sole, kąpielach koagulacyjnych. Większa część mocznika użytego jako rozpuszczalnik zostaje przejęta przez kąpiel przedzalnica w momencie koagulacji. Pozostały mocznik znajdujący się na niciach wskutek przyczepności usuwa się całkowicie przez wielokrotne przemycanie. Ostatecznie utwardza się nici aldehydem

mrówkowym, stosując przy tym znane już sposoby.

Zamiast podanej w powyższych przykładach handlowej kazeiny z mleka, można używać kazeiny kwasowej, lub kazeiny ścinanej, albo także protein roślinnych. Proces przebiega stale tak samo jak podano w powyższych przykładach z niewielkimi tylko odchyleniami, które fachowiec może ustalić łatwo i szybko drogą kilku prób. Przy stosowaniu np. soi jako proteiny można skrócić okres przebywania protein w kąpeli w roztworze wodnym mocznika i oleju.

Natomiast przy proteinach z pszenicy właściwsze jest przedłużenie czasu trwania kąpeli, ponieważ te proteiny wolniej adsorbują wodę. Dla obydwu tych protein roślinnych właściwsze jest także użycie do rozpuszczania mniejszej ilości wodorotlenku sodu, w porównaniu z ilością podaną w powyższych przykładach dla handlowej kazeiny z mleka. Oczywiście można zmniejszać lub zwiększać ilość wodorotlenku sodu lub też innego rozpuszczalnika używanego do każdego rodzaju protein czy to z uwagi na wartość PH użytych protein, czy z uwagi na zawartość innych substancji, np. fosforanu wapnia w kazeinie otrzymanej z mleka, jak również z uwagi na substancje, które będą dodawane do protein lub do ich roztworów. Fachowiec może łatwo ustalić dokładne ilości rozpuszczalnika potrzebne do przygotowania całkowicie przedzalnego roztworu z zachowaniem, pod każdym względem, najlepszej jakości otrzymywanych nici i włókien.

Roztwory protein wytworzone sposobem według wynalazku mogą być przedzone ze znanych kąpeli przedzalnich zawierających kwas i sól, np. z kąpeli zawierających kwas siarkowy i siarczan sodu w wodnym roztworze, ewentualnie z dodatkiem glukozy, soli glinu itd.

Po wyjściu z kąpeli przedzalnich nici można poddawać dalszym procesom przemycania, np. w kąpielach zawierających sól, a dalej można poddawać je działaniu kąpeli utwardzających, zawierających aldehyd mrówkowy lub inne substancje utwardzające i garbujące, przy czym stosuje się dalsze znane już metody. Szczególnie dobre wyniki otrzymuje się przez obrabianie nici kąpielami piklującymi po ich wyjściu z kąpeli przedzalnich, a przed procesem utwardzania aldehydami, np. aldehydem mrówkowym.

Podane przykłady nie ograniczają wynalazku, który obejmuje wszystkie odmiany zasadniczego procesu prowadzące do osiągnięcia celów tego wynalazku.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania sztucznych nici i włókien z protein przez przedzenie roztworu protein i utwardzanie otrzymanych nici, znamieny tym, że przed przedzeniem pozwala się proteinom zaadsorbować co najmniej jedną rozpuszczalną substancję zawierającą azot, i co najmniej jedną substancję tłuszczową, posiadającą właściwość wiązania się z rozpuszczalną substancją zawierającą azot.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że jako substancji zawierających azot używa się mocznika, tiomocznika i innych substancji zawierających azot w postaci rozpuszczalnej.
3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamieny tym, że jako substancje tłuszczowe adsorbowane przez proteiny razem z substancjami zawierającymi azot stosuje się oleje roślinne, zawierające nienasycone kwasy tłuszczowe posiadające co najmniej jedno podwójne wiązanie.
4. Sposób według zastrz. 1, 2, znamieny tym, że jako substancje tłuszczowe adsorbowane przez proteiny razem z substancjami zawierającymi azot, stosuje się oleje rybne garbujące, zawierające nienasycone kwasy tłuszczowe o co najmniej czterech wiązaniach podwójnych.
5. Sposób według zastrz. 1, 2, znamieny tym, że jako substancje tłuszczowe adsorbowane przez proteiny razem z substancjami zawierającymi azot, stosuje się oleje schnące, zawierające nienasycone kwasy tłuszczowe o co najmniej dwu wiązaniach podwójnych.
6. Sposób według zastrz. 1—5, znamieny tym, że proteinom pozwala się zaadsorbować co najmniej jedną rozpuszczalną substancję zawierającą azot oraz co najmniej jedną mieszaninę różnych substancji tłuszczowych.
7. Sposób według zastrz. 1—6, znamieny tym, że przygotowuje się wodną emulsję substancji tłuszczowych i substancji zawierających azot, która jest adsorbowana przez proteiny.
8. Sposób według zastrz. 1—7, znamieny tym, że proteiny które adsorbowały substancje tłuszczowe i substancje zawierające azot suszy się przed rozpuszczeniem w rozpuszczalniku.

American Patents Corporation

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych