

24 maja 1928 r.

Dof 3/24



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIŚ PATENTOWY

Nr 7477.

Kl. 29 b 3.

Alsa S. A.
(Bazylea, Szwajcaria).

Sposób wyrobu sztucznego jedwabiu.

Zgłoszono 25 marca 1926 r.

Udzielono 30 kwietnia 1927 r.

Pierwszeństwo: 22 kwietnia 1923 r. (Wielka Brytania).

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest wyrób pustych czyli wydrążonych sztucznych włókien z roztworów celulozy.

Znany jest sposób wyrobu pustych włókien, który polega na wytryskiwaniu roztworów celulozy, zemulgowanych z powietrzem lub innym gazem obojętnym.

Znane są również sposoby wyrobu pustych włókien przez wytryskiwanie roztworu z rozpuszczoną w nim dowolną substancją, która wytwarza puste sztuczne włókna; w tym celu stosuje się substancje, powodujące wydzielanie się gazu wewnątrz nitki, przy działaniu chemicznym lub termicznym na te nitki przy wychodzeniu ich z dyszy. Omawiane puste włókna można spłaszcząć czyli pozbawiać je gazu.

W powyższych sposobach normalny

roztwór wiskozy, a mianowicie używany do wyrobu pełnych włókien sztucznych zmienionych jak opisane, wtryskuje się do normalnej kąpieli koagulującej, która składa się np. z kwasu siarkowego i siarczanu sodu.

Zwykły roztwór wiskozy przeważnie zawiera 6,8 do 7,8% na wagę celulozy i wykazuje alkaliczność, wynoszącą 6,5 do 7,5 w stosunku do celulozy. Całkowitą alkaliczność roztworu wiskozy określa się przez miareczkowanie zapomocą heljantyny i miareczkowanego roztworu kwasu siarkowego i wyraża się w jednostkach $Na OH$.

Roztwór wiskozy, użyty w omawianych sposobach, należy do rzędu dojrzałych do normalnego stopnia, stosowanego przy wyrobie włókien pełnych.

Stopień dojrzałości roztworu wiskozy

może być wyrażony w jednostkach stężenia soli, oznaczającego w procentach wartość koncentracji roztworu danej soli, np. chlorku sodowego, potrzebnej do koagulacji kropli odnośnej wiskozy po wprowadzeniu jej do tej soli.

Stopień dojrzałości roztworu wiskozy może być również wyrażony w jednostkach czasu, to jest liczbą godzin, które upłynęły pomiędzy wprowadzeniem tego roztworu do mieszalnika, a wtryskiwaniem go do koagulującej kąpieli, przy wiadomej temperaturze wiskozy podczas okresu dojrzewania.

Do wyrobu pełnych jedwabnych włókien sztucznych, zazwyczaj używa się wiskozy o stopniu dojrzałości, wyrażonym w jednostkach stężenia soli około 3,5 lub też wiskozy, o dojrzałości wyrażonej w jednostkach czasu, taka wiskoza w ciągu 110 godzin po wprowadzeniu jej do mieszalnika utrzymywana jest w temperaturze 13° C.

Powyżej wspomniane sposoby służą do wyrobu pustych włókien, które niezawsze mają połysk, a wydrążony ich środek utworzony jest z przylegających do siebie pęcherzyków, niekiedy połączonych razem, i tworzących krótkie kawałki włókna w kształcie rurek.

Jeżeli we wspomnianych wyżej sposobach stosuje się wiskożę, która nie wykazuje normalnego stopnia dojrzałości, dopiero co określonego, czyli wiskożę świeżo przygotowaną lub też dojrzałą, ale w nieznacznym stopniu, wówczas otrzymuje się puste i lśniące włókno sztuczne, które daje się spłaszczać.

Tego rodzaju sposób opisany jest w patencie Nr 2867 i polega na stosowaniu sposobów, opisanych poprzednio z wiskożą, której dojrzałość wyrażona w jednostkach stężenia soli przekracza 7, to znaczy z wiskożą w wysokim stopniu niedojrzałą. Dla wyjaśnienia co w praktyce oznacza dojrzałość wyrażona w jednostkach stężenia soli, przekraczająca 7, można powiedzieć, że dojrzałość tę wykazuje wiskoza, która

dojrzewała w temperaturze 13° C, co najwyżej w ciągu około 65 godzin.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest ulepszony sposób wyrobu pustych lśniących włókien. Polega on na użyciu wiskozy o własnościach szczególnych, opisanych poniżej, oraz na wtryskiwaniu tej wiskozy do specjalnych kąpieli koagulujących, również poniżej opisanych. Zapomocą tego sposobu otrzymuje się puste i lśniące włókna przy użyciu wiskozy o różnym stopniu dojrzałości, przyczem te puste włókna dają się spłaszczać.

Sposób, stanowiący przedmiot niniejszego wynalazku, polega na użyciu wiskozy, której całkowita alkaliczność znajduje się poniżej 6 : 7, 3, to znaczy takiej, która przy zawartości celulozy równej 7,3% posiada całkowitą alkaliczność poniżej 6. Dotyczy to całkowitej alkaliczności, określonej przed dodaniem jakichkolwiek domieszek do wytworzenia pustego środka.

W celu otrzymania wiskozy o zmniejszonej alkaliczności całkowitej, można użyć różnych sposobów.

Można np. przygotować celulozę alkaliczną o mniejszej zawartości sody, niż w normalnej celulozie alkalicznej, lub też ksantogenat może być rozpuszczony w zwykłej wodzie, lub w wodzie, zawierającej mniej sody, niż praktykuje się zazwyczaj. Wiskożę o zmniejszonej alkaliczności można przygotować przez poddanie jej dializie, w celu usunięcia nadmiaru alkaliów.

Przed procesem wtryskiwania rozpuszcza się w wiskozie węglan sodu w ilościach dostatecznych do wytworzenia pustych włókien. Węglan sodu może być oczywiście dodawany do wiskozy częściowo, lub też znaleźć się w niej od razu przez dodanie kwasu węglowego lub też dwuwęglanu zamiast węglanu. W tym ostatnim wypadku dodany kwas węglowy lub dwuwęglan musi być w takiej ilości, aby reagował przynajmniej na 0,5% sody żrącej, znajdującej się w normalnym roztworze wiskozy.

Ciężar gatunkowy kąpieli koagulującej określa się zawartością rozpuszczonego w tej kąpieli kwasu siarkowego i siarczanu sodu, przyczem stosując znane sposoby, stwierdzono, iż wiskoza o różnych stopniach alkaliczności (wszystkie poniżej 6 w stosunku do 7,3 celulozy) daje włókna bardzo lśniące i błyszczące, jeżeli ciężar gatunkowy kąpieli koagulującej znajduje się w pewnych określonych granicach. Jeżeli ciężar gatunkowy przekracza niższą granicę, połysk znika ze względu na zbyt wyraźne wgłębienia na powierzchni włókna. Jeżeli ciężar gatunkowy przekracza najwyższą granicę, puste włókno nabiera kształtu pęcherzyków, to znaczy wykazuje wyraźną segmentację.

Stosownie do niniejszego wynalazku wyrób sztucznego włókna, zapomocą wtryskiwania wiskozy o alkaliczności poniżej 6 w stosunku do zawartości 7,3 celulozy (do której dodaje się łatwo rozkładający się węglan i który się w niej rozpuszcza) do kąpieli koagulującej, zawierającej kwas siarkowy i siarczan sodu, przeprowadza się w ten sposób, że dla wiskozy o dowolnej alkaliczności, w granicach wyżej wspomnianych i o dowolnym stopniu dojrzałości, ciężar gatunkowy kąpieli koagulującej doprowadza się do zawartego pomiędzy najwyższą i najniższą granicą, jak powiedziano wyżej.

Granice te wskazane są na załączonym wykresie, którego linje pionowe oznaczają stopień dojrzałości wiskozy, mierzony w jednostkach czasu, czyli w godzinach dojrzewania w temperaturze 13° C, linje zaś poziome oznaczają skład kąpieli koagulujących, uwidoczniony jest w trzech skalach, a mianowicie:

skala Nr 1 oznacza ciężar gatunkowy kąpieli w temperaturze 45° C,

skala Nr 2 — zawartość siarczanu sodu w kąpieli, zawierającej 145 gramów kwasu siarkowego w litrze,

skala Nr 3 — zawartość siarczanu sodu w kąpieli, zawierającej 125 gramów kwasu siarkowego w litrze.

Dla wiskozy, o alkaliczności 4‰, wyrażonej jako NaOH i zawierającej 7,3‰ celulozy, do której, w celu wytworzenia pustego włókna dodano dostateczną ilość węglanu sodu i która dojrzewała w ciągu odpowiedniego czasu w temperaturze 13° C i została wtrysnięta do kąpieli, zawierającej 145 gramów kwasu siarkowego w litrze, najlepszy połysk otrzymuje się, jeżeli zawartość siarczanu sodu leży w granicach pomiędzy linjami A-A na załączonym wykresie.

Widocznem jest z wykresu, że dla tego rodzaju wiskozy, dojrzalej w temperaturze 13° C w danym okresie np. w ciągu 48 godzin, musi być użyta kąpiel, której ciężar gatunkowy znajduje się pomiędzy 1200 i 1320; taka kąpiel zawierać będzie siarczan sodu w granicach od 175 do 323 gramów w litrze.

Jeżeli podobny roztwór wiskozy wtryskiwać do kąpieli, zawierającej 125 gramów kwasu siarkowego w litrze, najlepszy połysk otrzymuje się wtedy, gdy zawartość siarczanu sodu znajduje się pomiędzy liniami krzywymi B-B na wykresie.

Dla kąpieli o zwykłej zawartości kwasu siarczanego właściwe granice zawartości siarczanu sodu mogą być określone przez interpolację pomiędzy krzywymi A i B.

Dla wiskozy podobnej do opisanej powyżej, lecz o alkaliczności w stosunku 6 do 7,3 zawartości celulozy i wtrysniętej do podobnej kąpieli, to jest zawierającej 145 gramów kwasu siarkowego w litrze, najlepszy połysk otrzymuje się, jeżeli zawartość siarczanu sodu znajduje się w granicach, wskazanych linjami A¹-A¹. Jeżeli kąpiel zawiera 125 gramów kwasu siarkowego w litrze najlepszy połysk otrzymuje się, jeżeli zawartość siarczanu sodu znajduje się pomiędzy krzywymi B¹-B¹.

Przy wtryskiwaniu wiskozy o dowolnej

alkaliczności, pomiędzy 4 i 6 do 7,3 zawartości celulozy, do kąpieli, zawierającej 145 gramów kwasu siarkowego w litrze, granice zawartości siarczanu sodu można odnaleźć przez interpolację pomiędzy krzywymi A i A¹, wtryskując (zaś także wiskozę do kąpieli, zawierającej 125 gramów kwasu w litrze, granice zawartości koncentracji siarczanu sodu można odnaleźć przez interpolację pomiędzy krzywymi B i B¹).

Krzywe na załączonym wykresie dotyczą kąpieli, utrzymywanych podczas wtryskiwania w temperaturze 45° C, jednak są one takie same dla temperatur kąpieli pomiędzy 37° i 50° C.

Powyższe przykłady dotyczą wiskozy, która dojrzewała we właściwym okresie czasu w temperaturze 13° C i również dotyczą one wiskozy, która dojrzewała w równoważnym stopniu dzięki zmianie temperatury i okresu czasu; jeżeli więc w rzeczywistości temperatura różni się od 13° C wówczas okres czasu zastosowany do linii pionowych wykresu musi być stosownie zmieniony.

Do kąpieli koagulującej można dodawać i inne substancje, znane zresztą w przemyśle sztucznego jedwabiu, jak siarczan cynku i glukoza, które nie niszczą połysku włókna i dają inne korzystne rezultaty, a mianowicie:

Dla ściślejszego i dalszego wyjaśnienia procesu posłużyć mogą następujące przykłady:

Przykład I. Przygotowuje się roztwór wiskozy o składzie i własnościach następujących i otrzymany przez zmieszanie normalnego ksantogenatu w wodzie: celuloza 7,3%, całkowita alkaliczność 4% wyrażona w NaOH. Dodaje się węglanu sodu, aby podnieść alkaliczność do 7%. Zostawia się roztwór wiskozy do dojrzewania na przeciąg 73 godzin w temperaturze 13° C, od początku okresu mieszania. Wiskozę tę wtryskuje się do kąpieli koagulującej, która zawiera 145 gramów kwasu w litrze

i 228 gramów siarczanu sodu w litrze. Otrzymuje się włókno sześciodenierowe. Średnica otworów 0,12 mm. Szybkość wtryskiwania 45 m na minutę. Droga w kąpieli 35 cm. Temperatura kąpieli 45° C. Otrzymane włókno jest puste i lśniące.

Przykład II. Bierze się ten sam roztwór wiskozy z dodatkiem węglanu sodu i pozostawia do dojrzewania w temperaturze 13° C na przeciąg 110 godzin, licząc od początku mieszania. Roztwór ten wtryskuje się do kąpieli koagulującej, która zawiera w litrze 125 gramów kwasu i 40 gramów siarczanu sodu. Otrzymuje się włókno sześciodenierowe. Średnica otworów 0,12 mm. Szybkość wtryskiwania 45 m na minutę. Droga w kąpieli 35 cm. Temperatura kąpieli 45° C. Otrzymane włókno jest puste i lśniące.

Z załączonego wykresu widać, że okres czasu tworzenia wiskozy (czyli okres w granicach właściwych stopni dojrzewania), w którym, stosownie do niniejszego wynalazku, otrzymuje się włókno z połyskiem, staje się większy w miarę zmniejszonej alkaliczności, a w każdym wypadku dany okres porównać można z odpowiednim okresem wytryskiwania włókien pełnych ze zwykłego roztworu wiskozy.

Po skoagulowaniu produkt przerabia się tak samo jak pełne włókno sztuczne, to znaczy, że poddaje się go wszystkim operacjom, jakim podlega pełne włókno sztuczne po wyjściu z maszyn wtryskujących.

Przemiana włókna lśniącego na włókno matowe z powodu wgłębień lub tworzenia się komórek we włóknie jest oczywiście przemianą stopniową, a nie przemianą gwałtowną, jaka zachodzi przy specjalnem koagulowaniu w kąpieli, jednakże w praktyce stwierdzono tutaj, że wiskoza wspomnianej alkaliczności, wtryskiwana do kąpieli przygotowanej, jak wskazuje załączony wykres, daje włókna o wyglądzie lśniącym.

Rozumie się, że załączony wykres od-

nosi się do wymienionych warunków poszczególnych. Zmiana jednego z tych warunków wyżej nieomówionych, jak np. zawartości celulozy w wiskozy, może pociągnąć za sobą zmianę w wykresie. W tym wypadku przedwstępne próby wskażą, jakie zmiany mogą być konieczne.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wyrobu sztucznego jedwabiu z wiskozy, zawierającej dodany węgiel alkaliczny, znamienny tem, że wiskoza o dowolnym stopniu dojrzałości przed dodaniem do niej węgla wykazuje alkalizację, stosunek której do celulozy wynosi mniej niż 1 : 1,2, przyczem wiskoza ta jest wtryskiwana do kąpielii koagulującej, zawierającej kwas siarkowy i siarczan sodowy w ilościach dostosowanych do alkalizacji oraz stopnia dojrzałości wiskozy, to znaczy iż dla wiskozy o alkalizacji 4% (i zawierającej około 7% celulozy) ilość siarczanu sodowego powinna się zawierać między 20 a 150 g jeżeli wiskoza dojrzewała przez 100 godzin albo między 150 a 300 g, jeżeli wiskoza dojrzewała przez 24 godzin oraz jeżeli kąpiel zawiera

125 g kwasu w litrze (około 13° C), jeżeli zaś kwasowość kąpielii wynosi 145 g kwasu w litrze, to ilość siarczanu sodowego powinna się zawierać między 180 do 325 g przy okresie dojrzewania wahającym się między 24 a 48 godzin wreszcie przez interpolację albo ekstrapolację w wyżej podanych granicach można wyznaczyć granice zmiany dla innych okresów dojrzewania wiskozy i innej kwasowości kąpielii.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że wiskoza przed dodaniem do niej węgla sodu wykazuje alkalizację poniżej 6%, wyrażona w $NaOH$, oraz że zawartość w niej celulozy wynosi około 7,3%.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że tworzenie się alkalizacji węgla w roztworze wiskozy następuje wskutek dodania do tego roztworu kwasu węglowego lub dwuwęgla sodu, który zawiera całą ilość lub tylko część kwasu węglowego, jaki jest potrzebny do wytworzenia wydrążenia we włóknach.

A l s a S. A.

Zastępca: I. Myszczyński,
rzecznik patentowy.