

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 29 (2).

IZDAN 1 FEBRUARA 1936.

PATENTNI SPIS BR. 12065

Danzinger Adolf, činovnik, Wien Austrija.

Postupak za beljenje vlakana, koja sadrže celulozu, naročito pamuka, pomoću rastvora per-jedinjenja.

Prijava od 21 januara 1935.

Važi od 1 jula 1935.

Traženo pravo prvenstva od 9 marta 1934 (Austrija).

Pronalazak se odnosi na beljenje prirodnih i veštačkih vlakana, koja sadrže celulozu, a naročito pamuka, pomoću rastvora per-jedinjenja. Ta metoda beljenja naziva se u literaturi „kiseoničkim beljenjem“.

Za tu metodu beljenja dolaze u obzir kao delujuća sredstva uglavnom vodonikov superoksid, natrijev superoksid i natrijev perborat, pri čemu se brzina oslobađanja kiseonika reguliše pomoću temperature i dodatka stabilizatora, a katalitičko raspadanje se u svima slučajevima reguliše dodatkom antikatalizatora. Kao najpovoljnija temperatura za beljenje važi u opšte uzevši temperatura između 60 i 80°C. Beljenje se vrši po pravilu u alkalnim rastvorima, pošto su zakiseljeni rastvori za beljenje slabo aktivni. Kiseonično beljenje ima naročito preimućstvo, jer se postižu odlična dejstva beljenja pri najvećoj poštediti materijala, koji se beli, ali su hemikalije koje se upotrebljuju za to beljenje relativno skupe. Stoga je u poslednje vreme uvedeno t. zv. „kombinaciono beljenje“, prema kome se prvo beli sa hlorom, a potom se naknadno beli rastvorima per-jedinjenja.

Postupak za izvođenje kiseoničkog beljenja prema pronalasku sastoji se u bitnosti u tome, što se vlakna, koja sadrže celulozu obrađuju sa rastvorima per-jedinjenja, koja uvek sadrže u sebi stabilizatore i antikatalizatore, pod nad pritiskom od najmanje 1 1/2 at., a pri temperaturama koje prekoračaju 80°—90° preimućstveno 100°C.

Protiv svih očekivanja ne nastupa pri tom postupku, pomoću koga se pri sravnjenju sa radom u otvorenom sudu ili pri umerenoj temperaturi uz stavljanje kupatila pod pritisak postižu znatne uštede u hemikalijama, nikako oštećenje vlakana usled stvaranja oksiceluloze.

Visina pritiska podešava se prema prirodi robe, koja se obrađuje, prema sastavu kupatila i prema željenom efektu beljenja. Pri preradi pamuka postižu se dobri rezultati već pri natpritisku od 1 1/2 at., ali natpritisku od 2 do 4 at. treba dati preimućstvo. Pritisak se može izazvati hidraulički, na pr. pomoću pumpinog pritiska cirkulišućeg rastvora, pomoću širenja rastvora od koga se sastoji kupatilo u zatvorenom napunjenom kazanu, ili pomoću utiskivanja gasova.

Odnosno temperatura, koje treba upotrebiti, napominje se da se pri upotrebi koncentrisanih kupatila, kakva se probitačno upotrebljavaju u okviru ovog pronalaska, može pri početku beljenja temperatura držati ispod 100°C, da bi se tek u toku procesa beljenja, odgovarajući napredujućem opadanju koncentracija aktivnog kiseonika, povećala na preko 100°C do 115°C i preko toga, tako da se opadajuća sadržina per-jedinjenja u kupatilima izravjava pomoću raštenja temperature kupatila.

Jaka alkalna kupatila vrše se i pri normalnom procesu kuvanja sa alkalijama štetan uticaj na jačinu vlakana. Stoga je pri beljenju prema ovom postupku, koji se vrši

pri povišenom pritisku i pri visokoj temperaturi, naročito potrebno, da se alkalnost kupatila, u koje se dodaju kaustične alkalijske, drži nisko. Stoga ne dolaze u obzir jako kaustično-alkalna kupatila kao kiseonična kupatila za beljenje, dok se zemno alkalijske mogu upotrebiti u umerenoj koncentraciji. Tako se na pr. može upotrebiti kalcijev oksid u vezi sa kalcijevim superoksidom, barijevim-, magnezijevim-, cinkovim superoksidom za spravljanje kupatila. Postupak se čak može izvoditi i bez dodavanja jakih alkalijskih i kupatila, ako se stvarnom beljenju doda prethodna alkalna obrada, koja je kod beljenja uopšte uobičajena. U tom slučaju probitačno je, da se potrebna alkalnost izazove pomoću dodatka materija, koje usled hidrolitičnog razlaganja dejstvuju alkalno, kao što je na pr. vodeno staklo. Takve materije, čiji vodeni rastvori reaguju alkalno su na pr. i alkalijevi fosfati, alkalijevi ortofosfati, ili alkalijevi oksalati. Naročito imaju fosfati pod izvesnim okolnostima vrlo dobar uticaj na efekt beljenja.

Pod gore uzetim uslovom, da beljenje prethodi alkalna obrada, mogu se pomoću ovog postupka postignuti na početku vrlo dobri efekti beljenja i onda, kada kupatilama uopšte nije dodavan alkalno reagujuća materija. Vlakno nagomilava pri prethodnoj obradi sa alkalijevom lužinom, nezavisno od toga da i je kuvanje vršeno sa ili bez povišenja pritiska, toliko alkalija, da se naknadno dodavanje pri naknadnoj obradi može izostaviti. Vlakno drži u tako čvrstoj vezi nagomilane alkalijske da se iste ne odstranjuju čak ni pri brižljivom ispiranju, koje se vrši između obrade alkalijama i beljenja. Iznenaduje, da su takva kupatila, kojima nisu dodavane alkalne materije i bez upotrebe stabilizatora trajna i daju pravilno svoj kiseonik. Ta se svojstva mogu objasniti stabilizujućim dejstvom stranih materija, koje se izlučuju iz vlakana pri iskuvavanju.

Izgleda da na stabilizujućem dejstvu tih stranih materija počiva i iznenadujući fakt, da se kupatila za beljenje, koja su već služila za beljenje, po dodatku vodonikovog superoksida (ili nekog pogodnog per-jedinjenja), mogu dalje upotrebiti kao kupatila za beljenje pod radnim uslovima ovog postupka i kao takva pokazuju potpuno pravilno, u odnosu na visoku sadržinu alkalijske polagano opadanje koncentracije kiseonika. Čak je moguće, da se alkalna obrada i beljenje izvedu u jednom jedinom kupatilu kada se alkalnom kupatilu, koje je neko vreme dejstvovalo na materijal pri temp. ključanja, dodaju neposredno per-jedinjenja i kada se obrada uz održavanje pogodnih uslova vodi dalje u jednom radnom hodu do završetka beljenja.

Ušteda u aktivnom kiseoniku iznosi u sravnjenju sa potrošnjom pri beljenju u otvorenom sudu uvek najmanje 30%, a u nekim slučajevima čak i preko 50%. Verovatno poboljšavaju visoka temperatura i povišeni pritisak zajedničkim dejstvom uticaj (efekt) aktivnog kiseonika na nevlaknaste materije. Dalje je značajno preimućstvo, da se može bez prethodnog kvašenja materije, namenjene obradi dospeti do ujednačenih rezultata beljenja, pošto se rastvor kupatila pod uslovima ovog postupka potpuno podjednako raspodeljuje i u suvom materijalu. Takođe u većini slučajeva nepotrebno prethodno impregnisanje materijala. Stoga postupak pored bržeg i jednostavnijeg sprovođenja, nije ništa skuplji od poznatih postupaka. Uz to dolazi još, da je za izvođenje postupka izuzev jednog pogodnog uređaja za pranje, potreban samo jedan kazan uobičajenog oblika za izkuvavanje. Na pr. može se upotrebiti jedan običan pupčasti kazan sa uređajem za mešanje kupatila pomoću pumpe ili injektora. Preko svakog očekivanja, mogu se u prkos upotrebiti natpritisaka i više temperature, upotrebljavati i aparati od gvozdene lima, koji su snabdeveni na površini koja dolazi u dodir sa materijalom poznatim cementnim premazima, na pr. prevlakama od kreča i cementa, ili prevlakama od kreča — cementa — magnezije. Dakle u prkos otežanih uslova rada, nepotrebna je upotreba poolovljenih aparata.

Za izvođenja postupka može se materijal pre beljenja iskuvati, ili neposredno pre prethodnog kuvanja staviti u kupatilo za beljenje. Kuvanje pod pritiskom vrši se prvenstveno ako se radi o normalnoj beljoj robi, koja treba da se beli do potpune beline, ili u svrhu štampanja. To kuvanje pod pritiskom može se izvoditi u svakom uobičajenom obliku, na pr. kaustičnim natrijem, krečom, pa se posle na uobičajeni način zaključava, onda može inače uobičajeno drugo kuvanje sa sodom da otpadne, jer njegovi zadaci bivaju ispunjavani od narednog beljenja pod pritiskom. Obrada sa kiselinom između kuvanja i beljenja uopšte je pri radu na potpuno belo povoljna. Kod trikoa, konca i drugih vrsta robe, kod koje se želi mekota, i kod koje iz drugih razloga nije pogodno kuvanje, izvodi se, postupak bez prethodnog kuvanja pod pritiskom, uz dodatak nešto kaustičnih alkalijskih.

Beljenje se može vršiti u jednom ili potpuno u dva kupatila. Kupatila se mogu u svima slučajevima upotrebiti više puta, pri čemu se uvek dopunjuje potrošena količina per-jedinjenja.

Postupak se može izvoditi i tako, da se upotrebljuje za naknadnu obradu materija prethodno obrađenih ili beljenih prema dru-

gim postupcima. I pri takvoj naknadnoj pre-radi postže se ušteda u hemikalijama isto-vremenom primenom pritiska i visoke tem-perature. Dalje se može postupak izvoditi sa istim preimućstvima u svrhu prethodnog be-ljenja, kome posle sledi beljenje prema dru-gim metodama.

Pokazalo se kao naročito probitačno, da se tečnost za beljenje pomeša hladna sa robom i da se odmah posle potpunog zatvaranja kazana u periodi zagrevanja proiz-vede jedan pritisak tečnosti, koji se stvara usled nagomilavanja, ili širenja tečnosti. Na taj način postiže se ujednačena raspodela neiskorišćenih tečnosti u robi, tako da se iz-begava svako stvaranje mrlja. Taj način rada je u suprotnosti sa uobičajenim načinom ku-vanja pod pritiskom, ali u ovom slučaju čini dobre usluge u smislu podjednagog impreg-nisanja robe. Pritisak tečnosti, koji se pro-uzrokuje delimično i zatvorenim vazduhom, obustavlja se i vazduh se potpuno odstra-njuje. Zatim sledi kuvanje pod pritiskom za sprovođenje procesa beljenja.

Postupak je upotrebljiv kao za beljenje rastresitog pamuka, tako i kardnih pantljika, pamučnih prediva i tkanina, zatim se isti može upotrebiti i za šareno beljenje. Osim pamuka mogu se na navedeni način obra-divati na pr. laneni konac, lanene tkanine, konoplja, lan, ramija, veštačka svila i ce-luloza.

Primeri izvođenja:

1) Prethodno beljenje komadaste robe u svrhu štampanja. 2500 kgr. razvijenog molina kuva se tri časa pod pritiskom od 3 at. natrp. u 8000 litara lužine, koja sa-drži 25 kgr. kaustičnog natrija i 25 kgr. kal-cinisane sode. Zatim se kupatilo odlje, pa se dva puta ispira u kazanu sa cirkulišućom vrućom vodom. Tako obrađena roba beli se zatim u toku od 3 časa na temperaturi od 110°C isto pod natpritiskom od 3 at. u jed-nom kupatilu od 8000 litara, koje sadrži 15 kgr. 30% -nog vodonikovog superoksida i 30 kgr. vodenog stakla od 38°Bé. Dobija se lepo obeljena komadasta roba neobično po-godna za štampanje. Roba ne popušta. Ku-patilo se može, po dopunjavanju potrošenog vodonikovog superoksida, upotrebiti ponova za beljenje.

2) Beljenje triko-a. 600 kgr. Amerika-trikoa unosi se u suvom stanju u jedan gvozdeni kazan, koji je postavljen cementom i obrađuje se pod pritiskom od 2.5 at. natrp. na temperaturi od 95°C u jednom kupatilu od 2500 litara, koje sadrži 6 kgr. (30% -nog) vodonikovog superoksida, 3 kgr. kaustičnog natrijuma i 10 kgr. vodenog stakla. Za vreme

od tri časa postignuto je dejstvo koje od-govara 3/4 beljenom. Roba je pored pot-pune ujednačenosti, puna i meka.

Ako se želi da se beli do potpuno be-log, onda se upotrebljuje, ili u jednom ku-patilu dvostruka količina vodonikovog su-peroksida, ili bez ispiranja drugo kupatilo sa istom sadržinom vodonikovog superoksida i vodenog stakla, ali samo sa polovinom sa-držine natrijevog hidroksida. Pri tome se postiže isti efekt kao kod beljenja u otvo-renom sudu sa dvostrukom količinom vodo-vodnog superoksida.

3) Beljenje kardne pantljike. 500 kgr. kardne pantljike beli se u gvozdenom ka-zanu sa cementnim premazom pod pritiskom od 3 at. natrp. pri temperaturi od 90—100°C u kupatilu od 2500 litara, koje sadrži 8 kgr. vodonikovog superoksida (30% -nog), 2 kgr. natrijevog hidroksida i 8 kgr. vodenog sta-kla. Zatim se ispira u kazanu sa vrućom vodom pod pritiskom. Beljeni materijal je pun, mekan i može se presti.

4) Beljenje rastresitog pamuka. 500 kgr, rastresitog pamuka kuva se u toku od 4 časa u jednom cementiranom kazanu uz cir-kulaciju sa 40 kgr. sode i 4 l ulja. Zatim se tečnost odlje, jedanput se ispere vrućom vodom i doda se u drugu vodu, koja se sipa na robu 8 kgr. vodonikovog super-oksida. U kupatilo se ne sipaju nikakvi drugi dodatci. U tom kupatilu se, čiji volumen iz-nosi oko 2500 litara, beli se u toku od 2 časa na temperaturi od oko 100°C i pod pri-tiskom od 2 at. natrp. Beljeni pamuk vrlo je mek i može se dobro presti. U svakom slučaju u kupatilo se može sipati pored per-jedinjenja i jedan do dva kilograma natrije-vog pirofosfata.

5) Beljenje sa valjkom. Jedan valjak sa 80 kgr. materijala kuva se u aparatu koji sadrži 1000 litara kupatila za beljenje, a koje ima na jedan litar 5 gr. natrijevog hidroksida, i 2 gr. sode pod pritiskom od 1 1/2 at. natpritiska, u toku od 3 časa na tem-peraturi od 100—105°C. Posle tog vremena odliva se, otvara se kazan i dodaje se 1.5 kgr. koncentrisanog vodonikovog super-oksida. Kazan se ponova zatvara, kuva se oko 2 časa pod pritiskom a na 95—100°C i dobiva se vrlo lepo belo. Pomoću odgova-rajućeg uređaja, (sud za izjednačenje pri-tiska), može se vodonikov superoksid sipati u aparaturu i bez otvaranja.

6) 1000 kgr. molino kuva se sa 30 kgr. CaO pri odnosu kupatila od 1 prema 3 u toku od 5 časova pri pritisku od 2 at. natrp., zatim se ispira na mašini za ispiranje, u „clapôt“-u (sud sa više valjaka) zakiseli se hlorovodoničnom kiselinom i ponova se is-pira. Zatim sledi petočasovno beljenje pod pritiskom od 2 at. natrp. sa 20 kgr. vodenog

stakla i 10 kgr. koncentrisanog vodonikovog superoksida, pri temperaturi od oko 100°C. Dobija se belo, koje je karakteristično za robu kuvanu sa krečom.

Patentni zahtevi:

1) Postupak za beljenje vlakana, koja sadrže celulozu, naročito pamuka, sa rastvorima per-jedinjenja, naznačen time, što se obrada vrši pod natpritiskom od najmanje 1 1/2 at., preimućstveno pod natpritiskom od 2—4 at. i na temperaturama, koje prekoračuju 80—90°C, preimućstveno 100°C.

2) Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se pri upotrebi prethodnog kuvanja sa alkalnim materijama upotrebljuje

kupatilo za beljenje u kome nema alkalnog hidroksida, nego se istom dodaju materije kao što je vodeno staklo, koje deluje alkalno usled hidrolitičnog razlaganja.

3) Postupak prema zahtevu 1 i 2, naznačen time, što se tečnost za beljenje sipa u hladnom stanju na robu, a kazan odmah potpuno zatvara, da bi se za vreme periode zagrevanja usled nagomilavanja tečnosti ili njenog širenja proizveo pritisak tečnosti, što se zatim pritisak otklanja, vazduh odstranjuje i kuvanje se vrši pod pritiskom.

4) Postupak prema zahtevu 1—3, naznačen time, što se obrada vrši u aparatima, koji su na poznat način zaštićeni na površinama koje dolaze u dodir sa robom, pomoću cementnog premaza, ili postave.