

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Razred 29 (2)

Izdan 1. Maja 1951.

## PATENTNI SPIS ŠT. 7874

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A. G., Elberfeld, Nemčija.

Postopek za izdelovanje viskoznih raztopin.

Prijava z dne 6. marca 1930.

Velja z dne 1. avgusta 1930.

Zahtevana prvenstvena pravica z dne 26. marca 1929. (Nemčija).

Predmetni izum se nanaša na poenostavitve izdelovanja viskoznih raztopin, kot se na znan način spredejo oa umetno svilo. stapel-vlakna, žimo, trakce in pod. in namerja sicer običajne, zelo številne delovne stopnje kolikor mogoče družiti ob uporabi enega samega aparata v enem delavnem hodu.

Predlogi za enostavnejše izdelovanje viskoznih raztopin so bili stavljeni že popreje. Tako se je predlagalo, da se v svrhu izdelovanja alkaliceleuloze vgnele odtehtana množina luga v odtehtano množino celuloze, pri čemer je moglo naravno odpasti sicer običajno namakanje, iztiskanje ali praktično enakovredno centrifugiranje. Nadaljna obdelava se je pa vršila potom drobljenja in predzorenja tako tvorjenje alkaliceleuloze, brez kojih ukrepov se je pridobila toga pasta, nikakor pa ne zadostno lahko tekoča spredljiva viskozna raztopina.

Drugi predlogi so temeljili na tem, da se odpustilo predzorenje alkaliceleuloze. Pri tem pa se je po namakanju alkali-celuloza povečini zelo močno iztisnila in nato razvlaknila, kar je pri tej suhi alkaliceleulozi enakovredno z znatnim zorenjem.

Po predmetnem postopku pa se istiskanje, razvlaknenje in predzorenje alkaliceleuloze popolnoma opusli. S tem odpadejo brez nadaljnega drage preše, razvlaknilniki in prostori za predzorenje z vsem priborom in odgovarjajočim delom ter ostalnimi stroški. Kakor se je ugotovilo, pa se je tem

stranskim procesom in aparatom mogoče izogniti le tedaj, ako se izhaja iz celuloze (staničnine, linterja in pod.) z novovrstnimi lastnostmi. Celuloza se uporablja v neobičajno malo polimerizirani odnosno močno depolimerizirani ali razgrajeni obliki, tako da se iz tega pridobijo nizke viskoze in s tem spredljive rastopine, ne da bi se dala celulozi pri izvedbi nadaljnjih procesov v kakrškoli znatni meri ponovno prilika za smanjšanje molekulov.

Za izvedbo postopka se označena celuloza združi z raztopino enega dela ali celotne množine jedkega natrona, koja je potrebna za tvorjenje predvidene viskozne rastopine. Ta mercerizacijska vmes se nalo obdeluje z žveploogijikom in se pridobljena xanthogenatna masa raztopi z vodo, ev. ob dodatku še manjkajočega jedkega natrona k viskozi zaželjene koncentracije.

Bistveni predpogoj za izvedljivost postopka leži v uporabi posebne celuloze. Kot taka se more uporabljati tako staničnina, kakor tudi bombaž (linter in pod). Predpostavka je, da je celuloza malo polimerizirana ali da je prestala pustopek, koji učinkuje depolimerizirajoče. Depolimerizirajoče učinkujoči postopki te vrste morejo obstojati v izvedbi posebno energično učinkujočega beljenju staničnine ali bombaža, ali v tovrstni obdelavi, pri čemer se mora podvzeti razdrobitev molekula celuloze, in pri čemer se zniža takozvana „viskozileta celuloze“. Same po sebi malo polimerizi-

rane celuloze so vsebovane v travnatih in slamnatih vrstah; tudi takozvani celulozni hidrat ima te lastnosti. Za karakterizacijo celuloze uporabljiva metoda za določanje viskoziteta naj bo opisana v naslednjem:

0.500 g staničnine (preračunana absolutno suha) se v vodi popolnoma razdrobi, se presesa na loncu s staklenim filtrom, zmeša z 20% amonijakom, narahlo presesa in hito tehta. Vlažen kolač staničnine dospe v merilno stekleničico s 100 mm<sup>3</sup> in se v njo doda toliko 20%-nega amonijaka, kolikor še manjka do 13 cm<sup>3</sup> celotne tekočine. Staničnina se v tej amonijakalčni raztopini z udarjanjem stekleničice na plosko dlan porazdeli kolikor mogoče enakomerno, potem se pusti tekom 1 minute dotekati 35 cm<sup>2</sup> raztopine baker-oxid-amonijaka s 15 g bakra in 200 g NH<sup>3</sup> v litru, se zatvori stekleničica in se raztopina 1/2 minute močno trese (2 tresljaja na sekundo). Raztopina stoji nato točno 10 minut v vodni kopelji 20° C. Proti koncu tega časa se nadomesti stekleni zamašek z dvojno preluknjanim gumastim zamaškom, koji oklepa viskozimetersko cevko, čije mere so nižje navedene, in uhrivljeno stakleno cevko s komadom trobe za dvignenje tekočine. Tekočina se sedaj pritisne kvišku, viskozimeter se postavi tako, da se njegov spodnji konec ravno še dolika površine raztopine in se točno po preteku 10 minut od vstavitve v vodno kopelj pusti odteči rastopina iz viskozimeterske cevke. Dobljena sekundna vrednost se dividira z vodno vrednostjo viskozimetra in se tako poda „bakrena viskoziteta celuloze“.

Viskozimeter sestoji iz steklene cevi 15 mm svetlega premera, koja nosi po 3 cm od koncev dve znački.

Cevka je skupno sa 11 cm dolga in dimenzionirana tako, da znaša volumen med obema značkama točno 10 cm<sup>3</sup>. Cevka je na obeh straneh opremljena s preluknjanim gumastim zamaškom; skozi enega teh zamaškov se vtakne kapilarna cev 2 mm notranjega in 6 mm zunanjega premera ter 15 cm dolžine. Notranji konec gumastega zamaška in kapilarne cevke mora biti 1.5 cm oddaljen od spodnje značke. Skozi gornji gumasti zamašek je vtaknjena kapilarna cevka enakega premera in 3 cm dolžine.

Navadna staničnina umetne svile kaže, merjena po gornji metodi, bakreno viskoziteto 10—20 enot. Po predmetnem postopku mora imeti celuloza znatno nižjo viskoziteto, na vsak način pod 10 enot, miselno celo pod 5 enot, sicer po tem postopku dosegljive viskoze niso dovolj lahko tekoče za označene industrijske svrhe.

Nizka bakrena viskoziteta po tem postopku uporabljane celuloze ni vezana na posebno visoko vsebino na hemicelulozah, ker se je pokazalo, da morejo tudi celuloze, koje so praktično proste hemiceluloze, imeti zelo nizko bukreno viskoziteto. Po drugi strani se je pokazalo kot prednostno, ako se depolimerizirane celuloze z alkalčno obdelavo očistijo od hemiceluloz. Medtem pa je staničnina z 80%-no vsebino alfa celuloze že prav dobro uporabljiva.

Pri slaničnimi in bombažu se more uporabljati običajna listna oblika z večjim pridom pa kosmičasta oblika.

Delo mešalnega aparata za premešanje luga s celulozi se prav znatno zmanjša, ako se uporablja celuloza v ovlaženem odnosno mokrem stanju.

Raztopitev tvorjenega xanthata v vodi v brezylnaknato viskozo se olajša, ako je vlažno uporabljena celuloza presalala pripadajoči proces mletja, n. pr. v holanderju.

Pri učinkovanju natronovega luga na celulozi je paziti na to, da je koncentracija luga v zmesi celuloze in luga smiselno večja, toda vsaj tako visoka, da nastopi znani fizikalno-kemični in rentgenografsko ugotovljivi mercerizacijski efekt. Najnižja zadostna koncentracija luga zavisi tu v izvestni meri od učinkovalne temperature in je pri nižji temperaturi manjša nego pri višji. Pri temperaturi učinkovanja nad 0° C znaša najnižja zadostna koncentracija približno 9% teže; pri 15° C približno 11 teže in pri 20° C 12—13% teže. Nižja temperatura obdelovanja dopušča uporabo nekoliko manjše koncentracije natronovega luga, dočim ima višja temperatura obdelovanja to prednost, da se da izvesti delovni proces, nekoliko hitreje. Prednostno je, da se večinski del ali vsaj jedki natron, koji je potreben za tvorjenje nameravane celuloze, uporabi takoj pri izdelovanju mercerizacijske smesi, zato da poslanele koncentracija alkalija v smesi in kvantiteta luga zelo veliki.

Opisana mercerizacijska zmes se potom dodatka žveplo-oglika xanthogenira ob vsaj od časa do časa sledećem burkanju ali gnetenju. Pri nižji temperaturi sulfidiranja in pri večji množini jedkega natrona v zmesi je potrebna, večja množina žveplo-ogljika kot sicer. Prebitni žveplo-ogljik se more n. pr. odstraniti in zopet pridobiti potom odsesavanja. Dobri rezultati se dosežejo n. pr. z 60—80% žveplo-ogljika na 1 kg zračno-suhe staničnine, ako se ob prisotnosti jedkega natrona sulfidira pri 10—15° C.

Tvorjeni xanthat se raztopi ob dodatku vode in eventualno še potrebnega jedkega natrona k viskozni raztopini zaželjene se-

stave. Viskozne raztopine se pred sprede-  
njem, v kolikor je to potrebno filtrirajo,  
evakuirajo in naknadno zore.

Novi postopek ima v večini svojih izved-  
benih oblik prednosti, koja doslej ni bila  
realizirana od nobene metode za izdelo-  
vanje viskoze, da se morejo pri tem reak-  
cijske mase bolje temperirati, ker alkali-  
celuloza in xanthat v tem slučaju ne pred-  
stavljalata suhe, temveč testaste, poltekoče  
mase.

#### 1. Primer:

1 kg zračno-suhe staničnine z 80%<sup>o</sup>-no  
vsebino alfa-celuloze, z alfa + beta —  
celulozno vsebino 92%<sup>o</sup> (računato kot ab-  
solutno suha) in z bakreno viskoziteto 4.2  
se grobo rastrže in nato v gnetilniku gne-  
te 30 minut dolgo s 6.18 kg natronovega  
luga z 17.8%<sup>o</sup> teže pri 12° C; v to merce-  
rizacijsko zmes se pusti nato pritekati 800  
g žveplo-ogljika in se premešava 3½ ure  
pri 12° C. Xanthogenat se nato še vedno  
v istem gnetilniku raztopi s 5.72 kg vode  
tekom treh ur pri 12° C ob nadaljnem bur-  
kanju. Pridobljena viskoza ima z ozirom  
na oborljivo celulozo in alkali naslednjo  
sestavo:

6.0%<sup>o</sup> teže celuloze

8.0%<sup>o</sup> teže NaOH

Filtrirana, evakuirana in na zrelostno  
stopnjo 9 po Hottenroth-u zorena viskoza  
poseduje viskoziteto krogelnega pada 30  
sekund.

#### 2. Primer:

Sveže skuhana, beljena in potom obde-  
lave z razredčenimi alkalijami od hemicel-  
uloz dobro očiščena staničnina se še v  
vlažnem stanju razgleni na 3%<sup>o</sup> gostote in  
zmelje v holanderju. Ta snov ima v abso-  
lutno suhem stanju 96%<sup>o</sup>-no vsebino alfa-  
celuloze in 97.5%<sup>o</sup>-no alfa-beta-celuloze ter  
bakreno viskoziteto 4.1. Od tega se 4 kg  
na 25%<sup>o</sup>-no suho vsebino odvodnene kaše  
staničnine 30 minut dolgo mešajo s 3.5  
kg 33%<sup>o</sup>-ne teže natronovega luga v bur-  
kalkniku pri 10° C in se nato burkajo z 800  
g žveplo ogljika. Po štiriurnem premešava-  
nju pri 10° C sledi raztopitev xanthatne  
mase z 9.8 kg vode pri 10—15° C tekom

2 ur. Pridobljena viskoza vsebuje po filtri-  
ranju in evakuiranju 5.98%<sup>o</sup> oborljive celu-  
loze in 8.04%<sup>o</sup> NaOH. Pri zrelosti 9.2° po  
Hottenroth-u kaže viskoza viskoziteto kro-  
gelnega pada 33 sekund.

Temperatura obdelovanja more ležati pod  
sobno temperaturo 15° C ali nad njo. Vse  
obdelave merceriziranja, sulfidiranja in to-  
pljenja se morejo vršiti pri eni in isti tem-  
peraturi, more pa se tudi za vsako posa-  
mežno obdelovalno stopnjo udesiti poseb-  
na temperatura v enem in istem aparatu

Po tem postopku izdelane viskoze se  
morejo na po sebi znan način spresti v  
običajnih oborilnih kopeljih.

### Patentni zahtevi:

1. Postopek za izdelovanje viskoznih  
raztopin, koje se dajo spresti na umetno  
svilo, stapel-vlakna, žimo, trakce in pod.,  
označen s tem, da se ob izogrenju izli-  
skanja, razvlaknenja in predzorenja alkali-  
celuloze obdeluje celuloza nizke polimeri-  
zacijske stopnje z enim delom ali s celot-  
no množino za tvorjenje viskoze potrebne  
množine raztopljenega jedkega natrona pri  
koncentraciji, koja zadošča za merceriza-  
cije, da se priključujoče na mercerizacijsko  
zmes dovede do učinkovanja žveplo-ogljik  
in se nato xanthogenat-masa raztopi z vodo  
v viskozo event. ob dodatku še manjkajo-  
čega jedkega natrona.

2. Postopek po zahtevu 1, označen s tem,  
da se uporablja staničnina, koja kaže manj-  
šo bakreno viskoziteto nego 5.

3. Postopek po zahtevu 1—2, označen s  
tem, da se uporablja taka staničnina, koja  
je bila podvržena procesu za očiščenje od  
hemiceluloze.

4. Postopek po zahtevih 1—3, stem, da  
se staničnina v vlažnem stanju dovede sku-  
paj z natronovim lugom.

5. Postopek po zahtevu 4, označen s  
tem, da se vlažna staničnina zmelje pred  
učinkovanjem jedkega natrona.

6. Postopek po zahtevih 1—5, označen  
s tem, da se uporablja staničnina v obliki  
kosmov.

