

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

Klasa 55 (3)



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Izdan 1 januara 1934

PATENTNI SPIS BR. 10579

de Nooij Jan Cornelis i Gerritsen Dirk Jan, Zutpher, Holandija.

Postupak za spravljanje rastvora iz celuloze u sumpornoj kiselini i za proizvodjenje kona-
ca iz veštačke svile, filmova, tračica i t. sl. veštačkih produkata uglavnom iz ovih rastvora.

Prijava od 17 januara 1933.

Važi od 1 juna 1933.

Traženo pravo prvenstva od 5 aprila 1932 (Holandija).

Pronalazak se odnosi na postupak za spravljanje rastvora iz celuloze u sumpornoj kiselini i za izradu konaca iz veštačke svile, filmova, tračica i t. sl. uglavnom iz ovih rastvora.

Već je pokušavano, pored poznatih rastvora celuloznih jedinjenja, kao što su na primer celulozni ksantogenat, nitrati i acetati da se upredu u konac rastvori celuloze u sumpornoj kiselini, cinkovom hloridu, hlorovodoničnoj kiselini, rodanidima i t. d., ali se ipak nije mogao postići željeni uspeh.

Smatra se da neuspeh ovih pokušaja, u koliko dolazi u pitanje pretvaranje u konac rastvora celuloze u sumpornoj kiselini, potiče od toga, što sumporna kiselina prouzrokuje šećerenje celuloze. U svakom slučaju do sada nije uspeo, polazeći od rastvora celuloze u sumpornoj kiselini, da se ekonomski proizvede produkt, koji bi se mogao upotrebiti, pošto ne samo smanjenje koncentrisanosti celuloze, nego i prisutnost produkata od razoravanja celuloze nepovoljno utiče na kvalitet konačnog produkta.

Već je predlagano, da se pomoću određenih mera, pri izvlačenju u konac celuloznih rastvora u kiselinama, spreči raspadanje celuloze. Tako je na primer Langhans predlagao za izvestan rastvor celuloze u mešavini fosforne i sumporne kiseline dodatak 45%-ne fosforne kiseline, kao i alkohola, glicerina ili njihovih estera fosforne kiseline, sumporne kiseline i azotne kiseline. Langhans je naveo i

postupak za spravljanje homogenih celuloznih rastvora, po kojem celuloza najpre biva rastvorena u sumpornoj kiselini od 70—80% i obrazovani rastvor po tome biva razblažen sa slabijom sumpornom kiselinom od 63—45%.

Ovi postupci imaju različite nezgode:

1. Potrebne su velike količine razblaženih kiseline, da bi se koncentrisanost kiseline tako snizila, da bude postignut nameravani cilj. Ovo prinudno vodi ka znatnom smanjenju koncentrisanosti celuloze, što je opet štetno, pošto je za spravljanje tehnički upotrebljivog produkta potrebna dovoljno visoka sadržina celuloze.

2. U rastvoru uvek još nastaje vrlo brzo šećerenje. Pri tome postaju produkti, koji se šta više ne daju regenerisati, na primer glikoza. Posledica je, da koncentrisanost celuloze za vreme procesa izvlačenja u konac ne ostaje konstantna, i da osim toga nastaje gubitak u celulozi.

3. Celuloza, koja treba da se regeneriše je već tako razorena, da otpornost konačnog produkta na zatezanje biva upravo nepovoljno uticana.

4. Viskoznost rastvora ne ostaje konstantna, ona usled šećerenja neprekidno opada.

5. Na veličinu delića celuloze se ne može po želji uticati.

Postupak po ovom pronalasku otklanja sve ove nezgode.

On se zasniva na tome, da se rastvoru dodaje toliko vode ili kakve druge mate-

rije ili mešavine materija, koje su rastvorljive u sretstvu za rastvaranje, da koncentrisanost sumporne kiseline u rastvoru, iz kojeg se vrši izvlačenje u konac, iznosi manje od 60%. Posledica toga jeste da se obrazuje više polionih delića tako, da sad metastabilni rastvor praktično više ne podleži razoravanju celuloznih molekula. Sastav rastvornog sretstva je u ovom stadijumu postupka takav, da se u njemu primarna celuloza ne bi dala rastvoriti. Rastvaranje celuloze se po pronalasku vrši u sumpornoj kiselini od preko 60%, prvenstveno se koristi sumporna kiselina od približno 65%. Proces rastvaranja i za ovim sledujuće postupanje ili i samo jedan od ovih procesa postupka mogu se vršiti pod hlađenjem. Takođe može biti primenjen i smanjeni pritisak ili jedino samo hlađenje.

Koristi takvog postupka su sledeće:

1. Pošto rastvor praktično nije izložen nikakvom razaranju molekula celuloze, to sadržina celuloze i viskoznost ostaju konstantni za vreme izvlačenja u konac.

2. Postoji mogućnost, da se spravljanje rastvora i izvlačenje u konac sprovede nezavisno jedno od drugoga. Time je moguće da se sprovedu potrebna naknadna postupanja rastvora za upređanje u konac, na primer oduzimanje vazduha, filtriranje itd.

3. Kod sprovođenja postupka po pronalasku vrši se sazrevanje rastvora za izvlačenje u konac, što je veoma dobro došlo otpornosti na zatezanje konačnog produkta.

4. Usled upotrebe manje koncentrisane sumporne kiseline biva sprečeno neželjeno pretvaranje celuloze pri rastvaranju. Upotreba ne tako jako koncentrisane sumporne kiseline dopušta dalje bez nezgoda korišćenje na primer vode kao sretstva za razblaživanje, i to stoga, što količina toplote, koja pri tome biva slobodna, ne deluje više štetno.

Za izvođenje postupka po pronalasku uspostavilo se kao podesno, da se koncentrisanost sumporne kiseline tako izabere, da se jedanput celuloza koloidalno rastvara, da s druge strane sadržina sumporne kiseline bude što je moguće niža. Za ovo je naročito podesna sumporna kiselina od približno 65%. Koncentrisanost sumporne kiseline rastvora za izvlačenje u konac, koja se po pronalasku višestruko upotrebljuje, nalazi se podesno (nezavisno od celuloze) između 50 i 60 procenata po težini. U praksi se, ako se na primer polazi od 65%-nog rastvora sumporne kiseline, na 100 kgr takve sumporne

kiseline upotrebljuje količina vode, koja se kreće između 30 i 8 kgr.

Već je bilo na to ukazano, da sumporna kiselina prouzrokuje šećerenje celuloze. Da bi se ovaj proces mogao kvantitativno kontrolisati, bila je ispitana viskoznost rastvora celuloze u sumpornoj kiselini različitih koncentrisanosti.

Polazeći od pretpostavke, da je brzina opadanja viskoznosti u jednom izvesnom trenutku proporcionalna viskoznosti, koja postoji u tome trenutku, nađen je sledeći obrazac:

$$S = \frac{(t_2 - t_1) \log. 2}{\log v_1 - \log v_2}$$

U ovom obrascu t_1 i t_2 znače trenutak, u kojem su viskoznosti v_1 i v_2 bile određivane i S vreme u minutima, u kojem nastupa smanjenje viskoznosti rastvora do na polovinu prvobitne viskoznosti.

Merenja naravno treba da se izvede pri konstantnoj temperaturi. Za praktično istraživanje je prednji stabilizacioni obrazac od velike koristi, naročito i stoga što se merenje ne mora izvoditi odmah po rastvaranju. Ma da se ima da izvedu samo dva određivanja viskoznosti, u praksi biva određivano više viskoznosti i po grafičkoj metodi bivaju nađene vrednosti v_1 i v_2 , koje treba da budu unesene u obrazac.

Sa viskoznošću kao merilom za šećerenje i upotrebom stabilizacionog obrazca može se dakle uvek proveravati, koliko izvesna određena promena u sastavu rastvora ima za posledicu povišenje stabilnosti, t. j. koliko deluje suprotno šećerenju.

Dok ovi obrasci za rastvore sa koncentrisanostima iznad 60 procenata po težini jasno pokazuju proces šećerenja, pokazuje da pri niskim koncentrisanostima, koje bivaju dobivene dodatkom vode po rastvaranju celuloze, nastaju odstupanja, koja su u toliko veća, u koliko je više dodano vode, i u koliko je docnije merena viskoznost.

Podrobna su ispitivanja pokazala, da ovo treba pripisati procesu, koji se jednovremeno vrši sa šećerenjem, naime obrazovanju gela.

Kao što je već primećeno, koncentrisanost sumporne kiseline, koja se upotrebljuje, zavisi od vremena, koje se upotrebljuje za naknadno postupanje rastvora za izvlačenje konca, kao što je oslobađanje od vazduha, filtriranje itd. Kod svakog razblaženja do izvesnog metastabilnog rastvora, za šta dakle pripada izvesno određeno vreme za dalju preradu rastvora za izvlačenje konca, stabilnost je za ovo

vreme konstantna, t. j. ostaju održani sadržina celuloze i viskoznost rastvora. Pri tome treba uzeti u obzir, da temperatura i sadržina celuloze utiču na brzinu koagulacije. Povišenje temperature i sadržine celuloze povećavaju naime obrazovanje gela.

Kod svake koncentrisanosti sumporne kiseline ispod 60 procenata po težini, rastvor po izvesnom vremenu dospeva u stanje toliko napredovane koagulisanosti, da više nije moguće izvlačenje u konac. Ovo vreme je u toliko kraće, u koliko je niža koncentrisanost. Rastvor biva usled koagulacije viskozniji i najzad dostiže trenutak potpunog obrazovanja gela, pri čemu razume se nije više moguće određivanje viskoznosti. Stoga se konačna koncentrisanost bira tako, da je vreme do nastupanja vrlo brzog porasta viskoznosti još veće, no ono, koje je potrebno za naknadno postupanje rastvora za izvlačenje u konac, pre izvlačenja u konac. Pokazalo se, da je pri niskim koncentrisanostima sumporne kiseline, pri kojima se već javlja izvesna koagulisanost, uticaj na brzinu raspadanja celuloze iznenađujući veliki. Ovo je takođe razumljivo, ako se uzme u obzir, da obrazovanjem polionih delića ukupna površina dispergisanih delića biva smanjena.

U praksi se dakle određuje vreme, koje teče od spravljanja rastvora pa do nameravanog porasta viskoznosti za različite koncentrisanosti sumporne kiseline, i bira se onaj, pri kojem postupanja rastvora mogu biti sprovedena u izvesnom određenom vremenu.

Kao sirovi materijal za izvođenje postupka po pronalasku dolaze u obzir različite vrste celuloze, na primer sulfitna celuloza, pamučni otpatci, vate, mercerizovana celuloza i slični sirovi materijali, koji su u upotrebi u industriji veštačke svile. Ovaj materijal, u datom slučaju po sušenju, beljenju i drugom inače željenom prethodnom postupanju, biva rastvoren u sumpornoj kiselini. Po tome se dodaju ostali dodatci, posle čega rastvor, u datom slučaju po oduzimanju vazduha, po filtriranju ili drugom naknadnom postupanju, u vodi, u razblaženom ili nerazblaženom alkoholu, u kojima kiseline, alkalijske soli, u datom slučaju i mešavine, mogu biti rastvarani, biva izvlačen u konac.

Radi upoređenja sledeju dva primera:

Primer pod a) se odnosi na postupak po pronalasku, a primer pod b) se odnosi na jedan od poznatih postupaka.

a) 7½ kgr sulfitne celuloze biva rastvoreno u 100 kgr sumporne kiseline od 65 procenata po težini. Po tome biva dodato 16 kgr vode, i rastvor biva držan pri temperaturi od 10° C. Za vreme osam časova, koji protiču do koagulacije rastvora, ostaje rastvor sposoban za izvlačenje u konac i sadržina celuloze ostaje konstantna.

b) 7½ kgr sulfitne celuloze biva rastvoreno u 100 kgr sumporne kiseline od 65 procenata po težini i po tome, bez dodavanja vode, isto tako biva održano pri temperaturi od 10° C. Već posle tri časa je ovaj rastvor toliko šećeren, da izvlačenje u konac nije više moguće.

Najzad se pokazalo, da je samo kod postupka po pronalasku moguće, da se postigne izvesna određena veličina delića celuloze, jer ako se radi sa rastvorima za izvlačenje u konac, koji se nalaze u stadijumu koagulisanja, može se rastvor za izvlačenje u konac ostaviti da »sazre«, dok veličina delića ne bude najpovoljnija.

Stvarno se pokazalo, da otpornost izvesnog konca na zatezanje biva veoma povećana, ako je postignuta koncentrisanost sumporne kiseline, pri kojoj se može govoriti o metastabilnom rastvoru.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za spravljanje rastvora iz celuloze u sumpornoj kiselini i za spravljanje konaca iz veštačke svile, filmova, tračica i t. sl. veštačkih produkata uglavnom iz ovih rastvora, naznačen time, što rastvoru celuloze u sumpornoj kiselini biva dodata takva količina vode ili druge materije (odnosno mešavine materija), koje su rastvorljive u sretstvu za rastvaranje, da koncentrisanost sumporne kiseline u metastabilnom rastvoru za upredanje u konac iznosi manje od 60%, pri čemu kako proces rastvaranja, tako i za ovim sledećim postupanjima ili i oboje u slučaju da se želi, mogu biti izvođeni pod hlađenjem ili pod smanjenim pritiskom.

2. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što celuloza biva rastvorena u sumpornoj kiselini od približno 65%.

