



# Die künstliche Seide.

Ihre Herstellung, Eigenschaften und Verwendung.

---

Unter besonderer Berücksichtigung der Patent-Literatur

bearbeitet

von

**Dr. Karl Süvern,**

Regierungsrat.

Zweite vermehrte Auflage.

*Mit 61 Textfiguren und 4 Musterbeilagen.*



Springer-Verlag  
Berlin Heidelberg GmbH

1907.

Alle Rechte, insbesondere das der  
Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

ISBN 978-3-662-36059-0      ISBN 978-3-662-36889-3 (eBook)  
DOI 10.1007/978-3-662-36889-3

Softcover reprint of the hardcover 2nd edition 1907

## Vorwort zur zweiten Auflage.

---

Wie bei der ersten Auflage ist auch bei der vorliegenden Neubearbeitung das Hauptgewicht auf eine erschöpfende und auch die neusten Erscheinungen berücksichtigende Zusammenstellung der zur Herstellung künstlicher Seide bekannt gewordenen Verfahren und Vorrichtungen gelegt worden. Die große Menge des neuen Materials, welches in den seit dem Erscheinen der ersten Auflage verflossenen 6 $\frac{1}{2}$  Jahren hinzugekommen ist, machte eine knappere Darstellung erforderlich, als sie in der ersten Auflage gewählt ist, es wurde infolgedessen auch einiges weggelassen, was entbehrlich erschien. So sind die Verseidungsverfahren (1. Auflage, S. 101), die mit der Erzeugung von Kunstfäden nur in losem Zusammenhange stehen, nicht mehr berücksichtigt worden, auch das Verhalten der künstlichen Seiden gegen chemische Agentien (1. Auflage, S. 110) ist wesentlich kürzer behandelt worden, weil es nur untergeordnetes praktisches Interesse hat und in den seltenen Fällen, in denen es sich um die sichere Feststellung von Kunstseide handelt, doch die mikroskopische Untersuchung den Ausschlag geben dürfte. Neu hinzugekommen ist der Abschnitt über allgemein verwendbare Verfahren und Apparate, über die Herstellung künstlichen Roßhaares und die Patentliste, welche eine raschere Orientierung ermöglichen wird. Die Mustertafeln enthalten Proben der zurzeit im Handel befindlichen Kunstseiden.

Berlin, im November 1906.

**Süvern.**

# Inhaltsverzeichnis.

## I. Abschnitt.

### Die Herstellung der künstlichen Seide.

	Seite
a) Aus Nitrozellulosen . . . . .	1
Nach Chardonnet . . . . .	3
Nach Gérard . . . . .	24
Nach du Vivier . . . . .	26
Nach Lehner . . . . .	31
Nach Bronnert und Schlumberger . . . . .	42
Nach Duquesnoy . . . . .	44
Nach Plaisetty . . . . .	45
Nach Petit . . . . .	46
Nach Sénéchal de la Grange . . . . .	46
Nach Valette . . . . .	46
Nach Turgard . . . . .	47
Nach Cazeneuve . . . . .	47
Nach Vittenet . . . . .	48
Nach Gorrard . . . . .	49
Nach Germain . . . . .	49
Nach Société anonyme de produits chimiques de Droogenbosch	50
Nach Douge . . . . .	51
Nach Stoerk . . . . .	51
Nach Lacroix . . . . .	52
Nach Dietl . . . . .	53
Nach Société anonyme des plaques et papiers photographiques	
A. Lumière et ses fils . . . . .	53
Nach Cadoret . . . . .	56
Nach Oberlé und Newbold . . . . .	57
Nach Breuer . . . . .	58
Nach Crespin . . . . .	59
Nach Société anonyme fabrique de soie artificielle de Tubize	59
Nach Turgard . . . . .	59
Nach Knöfler . . . . .	60

Inhaltsverzeichnis.

V

	Seite
Nach Strehlenert . . . . .	62
Nach Loncle und Chartrey . . . . .	63
Nach Richter . . . . .	63
Nach Denis . . . . .	68
Nach Dervin . . . . .	75
Nach Douge . . . . .	77
Nach Société anonyme pour la fabrication de la soie de Chardonnet . . . . .	77
b) Aus nicht nitrirten pflanzlichen Ausgangsmaterialien . . . . .	78
1. Aus Zellulose und Schwefelsäure . . . . .	78
Nach Langhans . . . . .	78
2. Aus Lösungen von Zellulose in Kupferoxydammoniak . . . . .	83
Nach Despaissis . . . . .	83
Nach Pauly (Bronnert, Fremery und Urban) . . . . .	84
Nach Bronnert, Fremery und Urban (Vereinigte Glanzstoff- fabriken A.-G.) . . . . .	87
Nach Linkmeyer (Société générale de la soie artificielle Linkmeyer) . . . . .	101
Nach Thiele . . . . .	106
Nach Société générale pour la fabrication des matières plastiques . . . . .	113
Nach Langhans . . . . .	117
Nach Bemberg . . . . .	119
Nach Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. . . . .	123
Nach Prud'homme . . . . .	123
Nach Foltzer . . . . .	123
Nach Mahler . . . . .	124
Nach Kracht . . . . .	124
Nach Friedrich . . . . .	125
Waschmaschine nach Foltzer . . . . .	125
Nach Bernstein* . . . . .	127
3. Aus Lösungen von Zellulose in Chlorzink . . . . .	127
Nach Bronnert . . . . .	128
Nach Dreaper und Tompkins . . . . .	131
Nach Tompkins und Crombie . . . . .	133
Nach Werner . . . . .	134
4. Aus Viskose . . . . .	135
Die Herstellung der Viskose nach Cross, Bevan und Beadle . . . . .	135
Nach Stearn . . . . .	140
Nach Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G. . . . .	144
Nach Henckel-Donnersmarck . . . . .	145
Nach Société française de la Viscose . . . . .	146

	Seite
Nach Pissarev . . . . .	156
Nach Waite . . . . .	156
Nach Ernst . . . . .	157
Nach Société générale de soie artificielle par le procédé Viscose	159
5. Aus Lösungen von Zellulosehydrat in Ätzalkali . . . . .	162
Nach Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G. . . . .	162
6. Aus Zelluloseacetaten . . . . .	164
Nach Mork, Little und Walker . . . . .	164
Nach Lederer . . . . .	165
Nach Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. . . . .	165
c) Aus Materialien tierischen Ursprungs und Pflanzenschleimen . . . . .	166
Nach Millar . . . . .	166
Nach Mugnier . . . . .	175
Nach Todtenhaupt . . . . .	178
Nach Jannin . . . . .	180
Nach Société anonyme pour l'étude industrielle de la soie Serret	180
Nach Chatelineau und Fleury . . . . .	181
Nach Timpe . . . . .	181
Nach Bernstein . . . . .	181
d) Auf die Herstellung künstlicher Seide bezügliche, allgemeiner An-	
wendung fähige Verfahren und Apparate . . . . .	182
Die Strehlenertschen Spinnapparate . . . . .	182
Die Granquistschen Spinnapparate . . . . .	194
Die Tophamschen Vorrichtungen . . . . .	196
Die Thieleschen Verfahren und Apparate . . . . .	201
Die Cochiussche Spinnvorrichtung . . . . .	204
Die Vorrichtung der Société générale de la soie artificielle	
Linkmeyer . . . . .	207
Das Hömbergsche Spinnverfahren . . . . .	208
Die Friedrichsche Spinnvorrichtung . . . . .	209
Der Spinnapparat von Ryon und Waite . . . . .	210
Das Cooleysche Verfahren . . . . .	210
Das Bardysche Pergamentierverfahren . . . . .	214
e) Die Herstellung künstlichen Roßhaares . . . . .	214
Nach Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G. . . . .	215
Nach Vereinigte Glanzstofffabriken A.-G. . . . .	217
Nach Waite . . . . .	218

## II. Abschnitt.

### Die Eigenschaften der Kunstseiden.

Aussehen . . . . .	219
Spezifisches Gewicht . . . . .	219
Wassergehalt . . . . .	220

Inhaltsverzeichnis.	VII
	Seite
Dehnbarkeit und Festigkeit . . . . .	222
Dicke der Einzelfäden . . . . .	224
Verhalten im polarisierten Licht . . . . .	225
Brennbarkeit . . . . .	225
Verhalten gegen chemische Reagentien . . . . .	225
Mikroskopie der Kunstseiden . . . . .	226
Das Färben der künstlichen Seide . . . . .	228

### III. Abschnitt.

<b>Die Verwendung der Kunstseide . . . . .</b>	<b>233</b>
Nachtrag . . . . .	235
Namenregister . . . . .	238
Sachregister . . . . .	240
Patentliste . . . . .	244

---

### Berichtigung.

Seite 104, Zeile 6 von oben lies: S. 98 statt S. 198.

## Erster Abschnitt.

# Die Darstellung künstlicher Seide.

---

### a) Aus Nitrozellulose.

#### Nach Chardonnet.

Die ersten Versuche, ein dem Faden des Seidenspinners ähnliches Produkt künstlich herzustellen, bedienten sich als Ausgangsmaterials der Schießbaumwolle. Eine Andeutung, wie die Darstellung künstlicher Seidenfäden sich verwirklichen lasse, findet sich bereits 1734 in Réaumur's Mémoire pour servir à l'histoire des insectes, wo es im I. Bande, S. 154 heißt: „Könnten wir nicht, da die Seide nur eine erhärtete Gummiflüssigkeit ist, mit unserem Gummi und unseren Harzen oder deren Zubereitungen auch Seide herstellen? Diese Idee mag auf den ersten Blick abenteuerlich erscheinen. Wir sind aber bereits dazu gelangt, Firnisse mit den wesentlichsten Eigenschaften der Seide herzustellen, z. B. die chinesischen Firnisse. Hätten wir Fäden aus solchen Firnissen, so könnten wir aus denen Gewebe herstellen, welche an Aussehen und Festigkeit seidenen Geweben ähnlich wären. Doch wie soll man Firnisse in Fäden ziehen? So feine Fäden, wie sie die Seidenraupe erzeugt, braucht man nicht herzustellen, und es darf nicht unmöglich erscheinen, Firnisse in Fäden von genügender Feinheit auszuziehen, wenn man bedenkt, wie weit die Kunst gehen kann“<sup>1)</sup>. Das erste Patent auf die Erzeugung eines Seidenersatzes wurde dem Lausanner Audemars in England erteilt (Brit. P. 283<sup>1855</sup>). Er verwandelt gut gereinigten und gebleichten Bast von jungen Maulbeerbaumzweigen in eine explosive Ver-

---

<sup>1)</sup> Vergl. auch Silbermann, Die Seide, 1897, II. Band, S. 116.  
Süvern, Die künstliche Seide. 2. Aufl.

bindung und löst diese in Alkohol-Äther in derselben Weise auf, wie Kollodium für photographische und andere Zwecke hergestellt wird. Dann wird Kautschuk in kleine Stücke zerteilt, in Ammoniakflüssigkeit eingetaucht (eingeweicht?) und in Äther im Verhältnis von 1 Teil Kautschuk in 10 Teilen Äther aufgelöst. Diese Lösung setzt man dem Kollodium zu. In die Mischung wird eine Stahlspitze getaucht und ein Faden von der Oberfläche der Flüssigkeit aus hochgezogen, dieser Faden wird von einer Haspelmaschine weitergezogen, bis die Flüssigkeit aufgebraucht ist. Dieser Faden wird als Seidenersatz behandelt und verwendet. Über eine Ausführung dieses Verfahrens in größerem Maßstabe ist nichts bekannt geworden. Erst im Jahre 1883 stellte Joseph Wilson Swan in Bromley Fäden, die verkohlt in Glühlampen Verwendung finden sollten, in der Weise her, daß er eine Lösung von Nitrozellulose in Essigsäure oder einem anderen Lösungsmittel, oder durch Hitze plastisch gemachte Nitroglukose durch Preßluft aus engen Öffnungen in 70—80%igen Alkohol oder eine andere Koagulierungsflüssigkeit auspreßte und durch Behandlung mit Schwefelammonium oder einem anderen desoxydierenden Mittel den Fäden die Fähigkeit nahm, mit Explosion zu verbrennen (D. R. P. 30291 Kl. 21 vom 4. V. 1884 ab, Brit. P. 5978<sup>1883</sup>). Nach einer Notiz im Journal of the Society of Chemical Industry 1885, S. 34 sind diese Fäden auch als „künstliche Seide“ bezeichnet worden. Nach Lehner, Chemiker-Zeitung 1906, S. 579 waren auf einer 1884 in London veranstalteten Ausstellung von Swan Tücher ausgestellt, die aus Fäden gewebt waren, welche nach dem geschilderten Verfahren hergestellt waren. Ähnliche Verfahren gaben noch an Swinburne (Brit. P. 4121<sup>1884</sup>), Evans und Wynne (Brit. P. 12675<sup>1884</sup>), Watt (Brit. P. 13133<sup>1884</sup>) und Wynne und Powell (Brit. P. 16805<sup>1884</sup>), die zum Teil auch Lösungen von Zellulose in Chlorzink und anderen Salzen verwendeten. Wichtiger sind die Arbeiten des Grafen Hilaire de Chardonnet, welche die Erzeugung künstlicher Seide im Fabrikbetriebe ermöglicht haben. Die Chardonnetschen Verfahren sind in folgenden Patenten beschrieben:

D. R. P.: 38368 Kl. 29; 46125 Kl. 12; 56331 Kl. 29; 56655 Kl. 78; 64031 Kl. 78; 81599 Kl. 29.

Franz. P.: 165349 vom 17. XI. 1884; Zusätze dazu vom 23. XII. 84 und 7. V. 85; 172207 vom 13. XI. 85; 199494 vom

10. VII. 89; Zusatz dazu vom 12. IX. 89; 201740 vom 5. XI. 89; Zusatz vom 9. I. 90 zum Patent 199494; 203202 vom 16. I. 90; Zusatz vom 25. I. 90 zum Patent 199494; Zusatz vom 13. II. 90 zum Patent 203202; Zusatz vom 3. IV. 90 zum Patent 201740; 207624 vom 13. VIII. 90; 208405 vom 23. IX. 90 mit Zusatz vom 25. X. 90; 216156 vom 15. IX. 91 mit Zusatz vom 18. XII. 91; Zusatz vom 24. III. 91 zum Patent 201704; 216564 vom 6. X. 91; 221488 vom 9. V. 92; 225567 vom 10. XI. 92; 231230 vom 30. VI. 93 mit Zusätzen vom 30. VII. 93 und 30. IX. 93; Zusatz vom 2. X. 93 zum Patent 221488; Zusätze vom 22. XII. 93, vom 19. VI. 95, vom 3. III. 97 und vom 6. V. 97 zum Patent 231230.

Brit. P.: 6045<sup>1885</sup>; 2211<sup>86</sup>; 5270<sup>88</sup>; 1656<sup>90</sup>; 5376<sup>90</sup>; 19560<sup>91</sup>; 24638<sup>93</sup>;

Amer. P.: 455245; 460629; 531158.

Schweiz. P.: 1958; 2123; 3667; 4412; 10506.

Zur Erläuterung der Chardonnetschen Verfahren und der zu ihrer Ausführung dienenden Apparate seien die folgenden Patentschriften angeführt:

**1. Hilaire de Chardonnet in Besançon (Doubs, Frankreich).**  
Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide.

D. R. P. 38368 Kl. 29 vom 20. XII. 1885 ab.

Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung künstlicher Seide aus besonders zusammengesetzten Flüssigkeiten, welche in den Zustand zäher, biegsamer und glänzender Fäden übergeführt werden.

Diese Flüssigkeit ist eine Art Kollodium, welche durch Auflösung von Pyroxylin, eines reduzierenden Metallchlorürs und einer kleinen Quantität einer oxydierbaren organischen Base<sup>1)</sup> in einer Mischung von Äther und Alkohol erhalten wird.

Das Pyroxylin wird durch Nitrierung gereinigter Zellulose, welche aus Holzstoff, Strohpapierzeug, Baumwolle, Lumpen, Fließpapier oder dergleichen hergestellt sein kann, gewonnen.

---

<sup>1)</sup> Über den Zusatz von Tannin zu der Nitrozelluloselösung vergl. Chardonnet, Comptes rendus 1887, 2. Teil, Seite 899.

Zu dem Zwecke löst man in der Wärme 100 g Pyroxylin, 10 bis 20 g eines reduzierenden Metallchlorürs, z. B. Eisen-, Chrom-, Mangan- oder Zinnchlorür, ungefähr 0,2 g einer oxydierbaren organischen Base, z. B. Chinin, Anilin, Rosanilin, in 2 bis 5 l eines Gemisches von 40 % Äther und 60 % Alkohol. Dieser Lösung setzt man noch einen löslichen Farbstoff zu.

Um eine für die vorliegenden Zwecke gute Flüssigkeit zu erhalten, löst man zunächst das Pyroxylin in dem größeren Teil des Gemisches von Alkohol und Äther auf und in seinem kleineren Teil das Metallchlorür, die organische Base und die Farbe. Die beiden Lösungen werden dann miteinander vereinigt.

Die angewendeten Mengenverhältnisse ändern sich je nach der Natur des Pyroxylins und nach der Elastizität, welche der aus der Flüssigkeit herzustellende Faden erhalten soll.

Wenn man die auf diese Weise hergestellte heiße Flüssigkeit durch ein enges, in einer kalten Flüssigkeit, z. B. Wasser, angeordnetes Mundstück austreten läßt, so erstarrt der austretende dünne Strahl der kolloidumähnlichen Flüssigkeit sofort auf seiner Außenfläche und bildet auf diese Weise einen festen Faden. Dieser Faden stellt sich dar als ein außen starres Röhrchen, welches eine innere, noch flüssige Säule umschließt. Man kann dann diesen Faden außerhalb des Wassers an der Luft noch dünner ausziehen. In solchen dünnen Fäden trocknet und erhärtet die Masse dann vollständig und bildet infolge ihres Glanzes die künstliche Seide.

Der Zusatz von Farbstoff geschieht nur, um der künstlichen Seide eine bestimmte Farbe zu verleihen.

Patent-Anspruch: Die Herstellung künstlicher Seide, darin bestehend, daß man eine kolloidumähnliche Flüssigkeit durch Auflösung von Pyroxylin, Eisen-, Chrom-, Mangan- oder Zinnchlorür, Chinin, Anilin, Rosanilin, Nikotin, Brucin, Cinchonin, Atropin, Morphin, Salicin oder Cafein in einer Mischung von Äther und Alkohol unter Zusatz eines löslichen Farbstoffes erzeugt, diese in heißem Zustande befindliche Flüssigkeit durch feine Röhrchen in eine kalte Erstarrungsflüssigkeit austreten läßt und den erst äußerlich erstarrten Faden außerhalb der Erstarrungsflüssigkeit an der Luft noch dünner auszieht, worauf die vollständige Erstarrung und Trocknung eintritt.

**2. *Hilaire de Chardonnet in Besançon (Doubs). Verfahren zur teilweisen Denitrirung und zur Färbung von Pyroxylin.***

D. R. P. 46125 Kl. 12 vom 4. III. 1888 ab.

Die nitrierte Zellulose (Pyroxylin), welche mehr oder weniger gebundene Salpetersäure enthält, wird in Gestalt von natürlichen Fasern, gesponnenem Kollodium (künstlicher Seide) oder auf verschiedene Weise geformten Platten durch das folgende Verfahren zum Teil denitriert:

Das Pyroxylin wird in einem Bade von Salpetersäure, welche mit Wasser auf 1,32 Dichtigkeit verdünnt ist, auf einer Temperatur von 32 bis 35° C. erhalten. Es verliert dadurch nach und nach seine Salpetersäure und fällt nach Verlauf von einigen Stunden in seiner Zusammensetzung unter die Tetranitrozellulose (Mr. Vieille) herab, d. h. enthält mehr als ungefähr 6 bis 6 $\frac{1}{2}$ % Stickstoff.

Man erkennt, daß man zu dem gewünschten Punkt gelangt ist, indem man Proben analysiert, sei es durch die Schloesingsche Methode (Entwicklung von Stickoxyd in Gegenwart von Salzsäure und Eisenchlorür) oder einfacher durch eine Löslichkeitsprobe. (Durch eine Reihe von Analysen ist der Nachweis der Denitrirung nach dem beschriebenen Verfahren erbracht.) Die Operation ist ihrem Ende nahe, sobald der Stoff nicht mehr von den gewöhnlichen Auflösungsmitteln des Kollodiums, wie Ätheralkohol, Essigäther usw., angegriffen wird. Man wäscht den Stoff sodann schnell mit lauwarmem Wasser aus und läßt ihn hierauf in einem Strom lauwarmer Luft trocknen. Das Ende der Operation wird auch durch die beginnende Erweichung, welche das Pyroxylin erleidet, angezeigt.

Bei dieser Reaktion konzentriert sich die Flüssigkeit im Verhältnis zu der dem Pyroxylin entzogenen Salpetersäure; dasselbe Bad kann, nachdem es auf die gewünschte Konzentration zurückgeführt ist, unbegrenzt lange benutzt werden.

Die Konzentration und die Temperatur der Säure können innerhalb sehr weiter Grenzen variieren; die Dauer der Reaktion ändert sich alsdann in umgekehrtem Verhältnis zur Wärme und Konzentration der Salpetersäure.

Um das Pyroxylin zu färben, wäscht man es nach dem Herausnehmen aus der Salpetersäure schnell in lauwarmem Wasser,

taucht es dann in das Färbebad ein, wäscht es hierauf mit kaltem Wasser und läßt es schließlich in einem Bade lauwarmer Luft trocknen.

Wenn man dieses Verfahren auf die künstliche Seide anwendet, deren Darstellung den Gegenstand des Patentes 38368 (s. S. 3 und 4) bildet, so ist unnötig, in die Mutterlösung Metallchlorüre und oxydierbare organische Basen oder Alkaloide, deren Zweck die Verminderung der Explosionsfähigkeit des gesponnenen Kollodiums war, einzutragen.

Verschiedene reduzierend wirkende organische Körper, sogar reines Wasser, denitrieren das Pyroxylin, jedoch tun sie dies weniger gut als Salpetersäure. Pyroxylin und Alkohol wirken über 15 bis 20° C. hinreichend schnell aufeinander; es ist daher, wenn man künstliche Seide präparieren will, besser, vollständig in der Kälte zu operieren, also gerade entgegengesetzt zu verfahren, als in dem oben erwähnten Patente angegeben wurde.

Patent-Ansprüche: 1. Das Verfahren zur Denitrierung und Färbung von Pyroxylin, darin bestehend, daß man den genannten Stoff in Salpetersäure digeriert und sodann färbt, bevor derselbe durch Waschen und Trocknen wieder fest geworden ist.

2. Die Anwendung des in Anspruch 1. gekennzeichneten Verfahrens auf gesponnenes Kollodium (künstliche Seide) und auf in verschiedener Weise geformtes Kollodium, welches zum Ersatz von Glas, Glimmer, Horn oder anderen plastischen und transparenten Stoffen dienen soll.

### **3. *Hilaire de Chardonnet in Paris.* Maschine zur Herstellung künstlicher Seide.**

D. R. P. 56331 Kl. 29 vom 6. II. 1890 ab, Schweiz. P. 1958.

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Maschine zum Spinnen künstlicher Seide nach dem Verfahren, welches schon früher dem Erfinder durch das Patent 38368 (s. S. 3 und 4) geschützt ist.

Die künstliche Seide wird nach diesem Verfahren im wesentlichen aus einer Lösung von Nitrozellulose hergestellt. Diese Lösung verwandelt sich, wenn man sie in eine Flüssigkeit spritzt, welche die Nitrozellulose zum Gerinnen bringt, augenblicklich in einen Faden, welchen man wie einen Kokonfaden aufnehmen und behandeln kann. Um die Brennbarkeit der das Material des Fadens

bildenden Nitrozellulose zu vermindern, entzieht man ihr später einen Teil der Salpetersäure durch eine vorsichtig ausgeführte Dissoziation bzw. Abspaltung derselben, wobei man den Faden gleichzeitig verschiedene Salze und färbende Stoffe aufsaugen lassen kann.

Man verwendet gereinigte Zellulose, welche aus Holzstoff, Strohpapierzeug, Baumwolle, Lumpen, Filtrierpapier, Hanf, Ramie oder dergleichen hergestellt sein kann, und nitriert sie in bekannter Weise derart, daß sie in einer Mischung von Alkohol und Äther löslich ist. Aus dem erhaltenen Pyroxylin stellt man ein mehr oder weniger konzentriertes Kollodium her, indem man

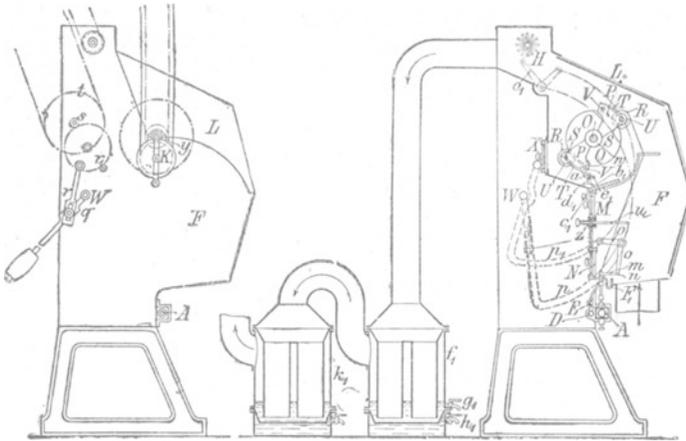


Fig. 1.

Fig. 2.

es in einem Gemisch von 40 Volumprozent Äther und 60 Volumprozent Alkohol auflöst. Man löst dabei zuerst das Pyroxylin in gleichen Mengen Alkohol und Äther und setzt sodann den übrigen Alkohol hinzu. Diese Lösung wird, nachdem sie gut filtriert ist, in die Spinnmaschine eingeführt, welche im nachstehenden erläutert und auf den beiliegenden Zeichnungen dargestellt ist.

Fig. 1 ist eine Seitenansicht, Fig. 2 ein Querschnitt und Fig. 3 eine Vorderansicht der neuen Maschine.

Die Kollodiumlösung wird in einem geschlossenen (auf der Zeichnung nicht dargestellten) Behälter untergebracht, welcher mittels einer Luftdruckpumpe unter einem Druck von 10 oder 12 Atm. gehalten wird. Dieser innen verzinnnte Behälter steht durch ein mit einem Hahn versehenes Rohr mit dem wagerecht

angeordneten Rohr A in Verbindung, welches die Spinnorgane trägt und sich über die ganze Länge der Maschine erstreckt.

Dieses Rohr A (s. die Figuren 4 und 5) enthält drei Abteilungen, eine mittlere B zur Aufnahme der Lösung und zwei

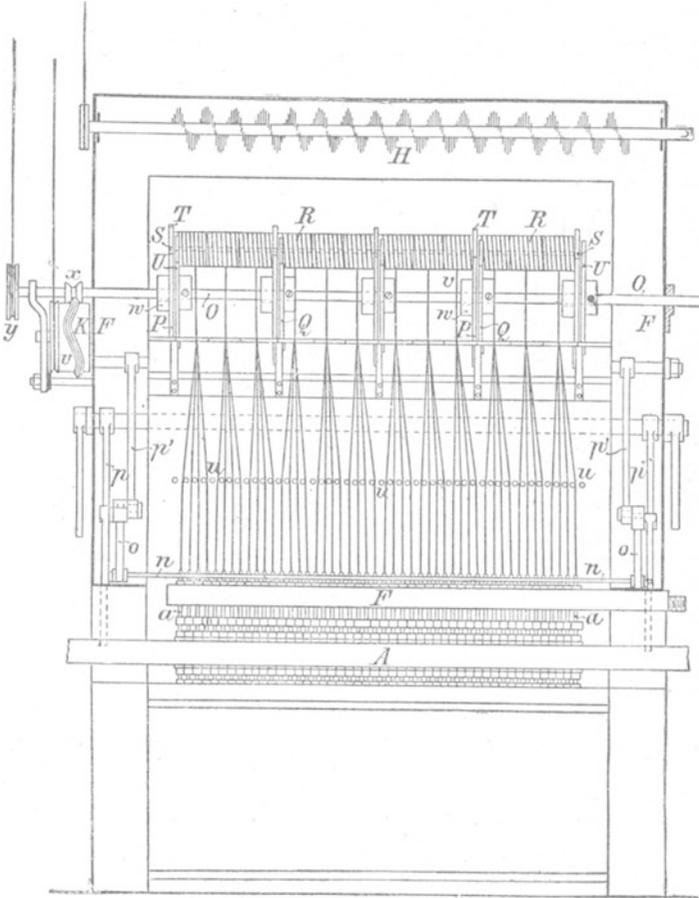


Fig. 3.

seitliche C und C<sup>1</sup>, durch welche heißes Wasser hindurchgeleitet wird, um den Inhalt von B vor Abkühlung zu bewahren.

Jedes der Spinnorgane, welche an sich schon durch Veröffentlichungen (z. B. *Compt. rend.* 108, S. 961; *Fischers Jahrb. d. chem. Technol.* 1889) bekannt geworden sind, besteht aus einer

Röhre a, welche oben mit einem Kapillarrohr b verbunden ist und deren untere Öffnung mit der Bohrung des in das Rohr A eingeschraubten Stutzens c kommuniziert. Die untere Mündung dieses Stutzens taucht in die Lösung ein. Jede Röhre a ist mit dem zugehörigen Stutzen c durch eine Muffe d verbunden und an dieser Stelle durch zwei aus Leder oder anderem Material bestehende Scheiben gut abgedichtet, welche den am unteren Ende der Röhre a gebildeten Flantsch e zwischen sich einklemmen.

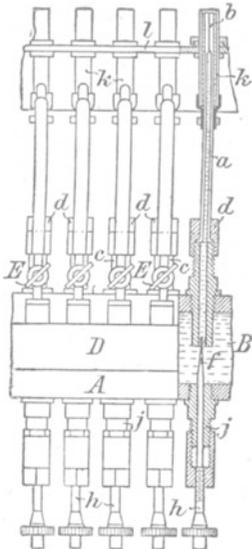


Fig. 4.

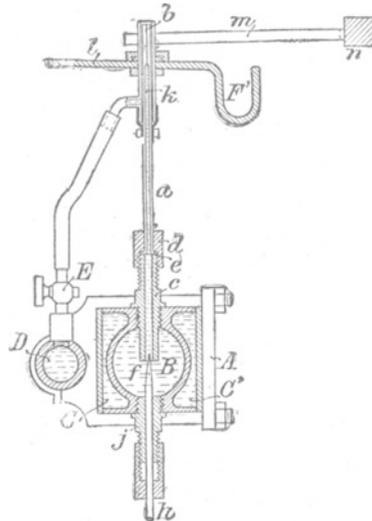


Fig. 5.

Der Ausfluß der Flüssigkeit wird mittels der Spitze f an der mit Gewinde versehenen Stange h geregelt, welche man in die am unteren Teil des Rohres A angebrachte Stopfbüchse j mehr oder weniger tief einschraubt.

Das obere Ende jeder der Spinnröhren a ist von einer Hülse k umgeben, welche sich längs der Maschine erstreckt und am Gestell derselben angebracht ist. Durch diese Hülse k wird dem oberen Ende der Spinnröhre kaltes Wasser zugeführt, welches von dem Leitungsrohr D kommt, mit welchem jede Hülse k durch ein mit Hahn E versehenes Rohr in Verbindung steht. Die Hähne E dienen zum Regeln des Ausflusses des kalten Wassers,

in welchem letzterem der Faden bei seinem Austritt aus den Röhren a b gebadet wird. Das überschüssige Wasser wird durch die Rinne F<sup>1</sup> abgeleitet, welche sich über die ganze Länge der Maschine erstreckt und an dem einen Rande der in der Querrichtung geneigten Platte l gebildet ist.

Wenn die Maschine nicht arbeiten soll, so schließt man die Röhren A und D, welche die Flüssigkeit und das Wasser zuführen, und bedeckt die Mündung der Spinnröhren mit einem Tropfen Mineralöl, um die Lösung oder das Wasser vor der Berührung mit der Luft zu schützen.

Will man die Maschine in Gang setzen, so stellt man den Druck in den Röhren A und D wieder her. Die austretende Kollodiumlösung erstarrt dann bei ihrem Durchgang durch das Wasser und bildet sogleich einen Faden, welcher sich, von dem überfließenden Wasser mitgenommen, rund an die Hülse k legt, von wo er durch eine Zange aufgenommen wird.

Jede dieser Zangen (Fig. 2, 5 und 6) besteht aus zwei Blattfedern m, welche passend gekrümmt sind, um die entsprechende Hülse k umfassen zu können. An ihren freien Enden sind diese Federn dergestalt schräg abgebogen (s. Fig. 6), daß die Enden, wenn die Zange gegen die Hülse k bewegt wird, auf der letzteren hingleiten und dadurch das Öffnen der Zange bewirken.

Sämtliche Zangen m sind an einem Balken n angebracht (s. Fig. 6), welcher an jedem seiner beiden Enden mit einem Winkelhebel o (Fig. 2) fest verbunden ist. Die beiden Winkelhebel o sind mit den beiden gekrümmten Armen pp<sup>1</sup>, Fig. 2, gelenkig vereinigt, von denen der eine p eine schwingende Bewegung empfängt, an welcher der andere durch Vermittelung des Winkelhebels o teilnimmt.

Jeder der Arme p wird in folgender Weise bewegt:

Außerhalb des Gehäuses F, in welches die ganze Maschine eingeschlossen ist, trägt die Welle W des Armes p eine Kurbel q, Fig. 1, welche von dem Lenker r Bewegung empfängt. Der letztere wird seinerseits durch das Zahnrad r<sup>1</sup> bewegt, welches durch den Trieb s in Umdrehung versetzt wird, welcher auf die Welle der Antriebsriemscheibe t aufgekeilt ist. Die Welle der Triebe s und diejenige der Räder r<sup>1</sup> erstrecken sich über die ganze Maschine.

Um die Dämpfe des Lösungsmittels wiederzugewinnen, ist es vorteilhaft, die aus der Maschine heraustretende heiße Luft langsam durch drei mittels eines Wasserstromes abgekühlte Kondensationsgefäße hindurchgehen zu lassen.

Das erste Gefäß  $f^1$  enthält Wasser, welches im Überschuß mit Kaliumkarbonat gesättigt ist. Das von der heißen Luft mitgeführte Wasser kondensiert sich und löst das überschüssige Karbonat auf. Der Alkohol und der Äther kondensieren sich ebenfalls (zum Teil), aber da sie in der Kaliumkarbonatlösung unlöslich sind, so bilden sie auf der Oberfläche eine abgesonderte Schicht, welche man durch einen Hahn  $g^1$  ablassen kann; ein anderer, tiefer angebrachter Hahn  $h^1$  dient zum Ablassen des kondensierten Wassers und zum Aufrechterhalten bzw. Regeln der Höhe des Spiegels der Karbonatlösung. Das aufgelöste Karbonat kann durch Verdampfung wiedergewonnen und unbegrenzt lange benutzt werden. Fast der gesamte Alkohol und ein Teil des Äthers bleiben auf diese Art in dem ersten Gefäß zurück. Durch eine bloße Digestion mit trockenem Kaliumkarbonat, welcher nach Bedarf eine Destillation folgen kann, wird der Alkohol und der Äther in gebrauchsfähigem Zustand zurückgeführt und dann von neuem verwendet. Ein beträchtlicher Teil des Äthers wird von dem Luftstrom mit fortgerissen.

Das zweite und dritte Kondensationsgefäß, von denen nur eins  $k^1$  dargestellt ist, sind bis zur erforderlichen Höhe mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt, welche den Äther und den Rest des Alkohols zurückhält. Sobald die Schwefelsäure des zweiten Kondensationsgefäßes das Vierfache ihres Volumens an Äther aufgesaugt hat, zieht man sie ab und verdünnt sie mit Wasser, wodurch ungefähr  $\frac{3}{4}$  des kondensierten Äthers abgeschieden werden; das letzte Viertel wird durch Destillation gewonnen. Dieser Äther ist nach einer Digestion mit trockenem Kaliumkarbonat und erforderlichenfalls einer Destillation wieder von neuem verwendbar.

Die auf diese Art getrocknete Luft wird durch einen Ventilator oder ein Gebläse wieder, wie oben angegeben, durch die Spinnmaschinen getrieben.

Es empfiehlt sich, drei mit Schwefelsäure gefüllte Gefäße vorzusehen und von diesen immer zwei in Betrieb zu stellen. Wenn die Schwefelsäure des ersten Gefäßes gesättigt ist, so schickt man die Luft, welche aus dem die Karbonatlösung ent-

Unter dem Einfluß dieser schwingenden Bewegung der Arme p und  $p^1$  nehmen die beiden die Zangen m tragenden Winkelhebel o, Fig. 2, bald die in ausgezogenen Linien angegebene Lage und bald die punktiert angedeutete Stellung o', Fig. 2 oben, ein.

Beim Beginn der Arbeit kleben die gebildeten Fäden, nachdem sie über die Ränder der Hülsen k getreten sind, an den Zangen fest und werden von ihnen beim Emporgehen mitgenommen. Die Fäden werden hierbei zunächst zwischen wagerechte Führungsstangen u, Fig. 3, und darauf in andere gegabelte Führungen, welche die Fäden gruppenweise vereinigen, gelegt, um schließlich auf die Spulen R aufgewickelt zu werden. Die gruppenweise vereinigten Fäden haften von selbst zusammen und bilden eine mehrfadige Rohseide.

Sobald das Spinnen begonnen hat, ist zwischen der Mündung der Spinnröhre und der Spule ein fortlaufender Faden vorhanden; der aus der Spinnröhre austretende Stoff wird dann un-

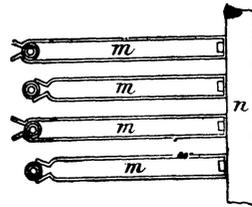


Fig. 6.

unterbrochen ausgezogen und auf die zugehörige Spule aufgewickelt.

Wenn ein Faden reißt, so wird dessen neues Ende wieder von der Zange erfaßt, wie oben erläutert wurde. Am oberen Ende ihres Weges kommen die Zangen mit einer rotierenden Bürste H, Fig. 2 und 3, in Berührung und werden von ihr gereinigt.

Diese Bürste wird von einer Welle gebildet, in welche schmale Blätter hochkantig eingesetzt sind, so zwar, daß sie in Gestalt einer Schraubenlinie um die Welle herumlaufen (Fig. 3). Diese Blätter kratzen von den Zangen den an ihnen haften gebliebenen Stoff ab.

Die Zangen sind abwechselnd lang und kurz (Fig. 6), damit sie nicht alle zugleich auf die Hülsen k einwirken. Dies hat den Zweck, die Erschütterung, welche im Augenblicke des Öffnens der Zangen eintritt, zu vermeiden oder wenigstens abzuschwächen. Außerdem wird dadurch, daß die Zangen wechselweise geöffnet werden, die zum Öffnen derselben nötige Kraft verringert.

Ein Strom von auf ungefähr  $50^{\circ}$  erhitzter Luft tritt unten in das Gehäuse F ein (Fig. 2) und verläßt es oben mit Äther- und Alkoholdämpfen geschwängert.

haltenden Gefäß austritt, in den zweiten und den dritten mit Schwefelsäure gefüllten Kondensator, während der erste Kondensator entleert und von neuem gefüllt wird. Man stellt auf diese Weise einen beständigen Wechsel zwischen den drei mit Schwefelsäure gefüllten Kondensatoren her.

Damit die aufeinander folgenden Windungen des Fadens auf den Spulen sich nicht decken, sondern sich kreuzen, erhalten die Spulen eine hin- und hergehende Bewegung in wagerechter Richtung. Diese Bewegung wird durch eine Kurvenscheibe k, Fig. 1 und 3, hervorgerufen, welche von einer Trommel gebildet ist, deren Umfang eine wellenförmig gekrümmte, vorspringende Leiste v darbietet. Diese Leiste schiebt während der Drehbewegung der Trommel eine Rolle x, welche auf der Welle O der Spulen befestigt ist, abwechselnd nach rechts und links, und zwar während diese Welle O mittels der Schnurscheibe y, welche mit einer passenden Transmission in Verbindung steht, in Umdrehung versetzt wird.

Man könnte die Fäden auf Haspel aufwickeln, aber dies würde den Nachteil haben, daß man die die Haspel tragende Welle abnehmen müßte, um die Strähne von den Haspeln abnehmen zu können. Die Strähne müßten dann noch besonders aufgespult werden, wie dies bei der Zubereitung gewöhnlicher Seide geschieht.

Die Eigenschaften der künstlichen Seide gestatten indessen, sie direkt auf Spulen aufzuwickeln. Diese Spulen sind auf besonderen Wangen montiert und werden auf diesen durch Federn festgehalten. Die Welle O, Fig. 2 und 3, welche eine beständige Drehbewegung und gleichzeitig eine geradlinige hin- und hergehende Bewegung in der Richtung ihrer Achse ausführt, trägt eine Reihe von L-förmigen Wangen P, die in der Mitte mit einem Auge versehen und mit diesem auf die Welle O lose aufgeschoben sind, sowie ferner neben jeder Wange P eine feste Scheibe Q, Fig. 3. Die Spulen R sind auf Spindeln S aufgesteckt, welche auf den Wangen P durch die Blattfeder T festgehalten werden. Jede dieser den Spulen als Drehachse dienenden Spindeln S trägt eine kleine Reibungsrolle U, welche mit dem Umfang der zugehörigen Scheibe Q in Berührung ist und infolgedessen die Spindel sowie die Gruppe von Spulen, welche auf die im Querschnitt viereckig gestaltete Spindel aufgesteckt sind, in Umdrehung

versetzt. Die Wangen P sind sämtlich miteinander durch Stangen V vereinigt, welche gestatten, die ganze Spulvorrichtung zu drehen, um die vollen Spulen abnehmen und durch leere ersetzen zu können. Um zu vermeiden, daß die beiden Spulenreihen gleichzeitig in Umdrehung versetzt werden, gibt man dem Auge w der Wangen P etwas Spiel. Auf diese Weise werden dann die Rollen U der jeweilig oberen Spulen durch das Gewicht der Vorrichtung gegen die Scheibe Q angedrückt erhalten, während die Rollen der jeweilig unteren Spulen ebenfalls durch das Gewicht der Vorrichtung von den Scheiben Q abgezogen sind, so daß die unteren Spulen nicht mitgedreht werden. Damit das Abnehmen der vollen Spulen und das Ersetzen derselben durch leere erleichtert wird, ist in dem Gehäuse F eine Reihe von kleinen Schiebetüren X, Fig. 2, angebracht, welche gestatten, die Hand in die Maschine einzuführen.

Um die Lage der Spulvorrichtung während des Aufspulens zu sichern, ist im Gehäuse F an jedem Ende der Spulvorrichtung eine Gabel a, Fig. 2, vorgesehen, welche das Ende derjenigen Verbindungsstange V umfaßt, welche sich jeweilig unten befindet. Diese Gabeln gestatten die seitliche Bewegung der Spulenträger, verhindern aber, daß letztere im Sinne der Drehbewegung der Welle O mitgenommen werden. Die Gabeln a sind auf Stangen b<sup>1</sup> montiert, welche man von außen mittels der Knöpfe c<sup>1</sup> heben oder senken kann. Ferner läßt sich die Stellung jeder Gabel durch eine Schraube d<sup>1</sup>, welche den Stiel e<sup>1</sup> der Gabel a an b<sup>1</sup> festklemmt, dergestalt regeln, daß die oberen Spulen die für das Aufwickeln der Seidenfäden geeignetste Lage einnehmen.

Das Gehäuse des Apparates ist vorn und hinten mit Glasscheiben versehen und hat oben einen aufklappbaren Deckel L.

Das Wasser, welches die oberen Enden der Spinnröhren umspült, nimmt Alkohol und Äther auf. Um diese Stoffe nicht verloren gehen zu lassen, werden sie aus diesem Wasser wieder so viel als möglich abgeschieden, und es wird dann das Wasser beständig durch eine Pumpe wieder gehoben und immer wieder von neuem verwendet.

An derjenigen Seite, wo sich die mit der Überwachung der Maschine beauftragte Arbeiterin aufhält, sind in dem Gehäuse der Maschine zwei Reihen von Schiebetüren M N, Fig. 2, angebracht, um die Mundstücke der Spinnröhren und die wagerechten

Führungsstangen u reinigen zu können. Die letzteren sind übrigens einfach in die Scheidewand z eingesetzt und können leicht ausgetauscht werden, indem man sie von außen herauszieht.

Es ist oben erwähnt, daß die Fäden während des Trocknens eine gewisse Adhäsion erlangen; dies gestattet, sie wie gewöhnliche Rohseide abzuspuhlen und zu moulinieren. Wenn die Adhäsion nicht genügend groß ist, so kann man in das Wasser, welches die Spinnröhren umspült, irgend ein Bindemittel einführen.

Man könnte auf diese Weise auch Stoffe in die Fäden einführen, welche diese weniger leicht verbrennlich machen; indessen reicht dieses Verfahren nicht aus, um die zu große Brennbarkeit des neuen Spinnstoffes zu verringern.

Nachdem die künstliche Seide mouliniert und in Strähnen gebracht ist, nimmt man die Denitrirung vor, wie dies in dem Patente Nr. 46125 (vergl. S. 5 u. 6) erläutert ist.

Die Wiedergewinnung des Auflösungsmittels mit Hilfe von Natrium- oder Kaliumkarbonat und Schwefelsäure gestattet, die oben beschriebene Maschine zu vereinfachen. Bei einer guten Ventilation, vermöge welcher die ganze mit Dämpfen geschwängerte Luft in die Kondensatoren gesaugt wird, kann man das Gehäuse der Maschinen ohne Gefahr häufig und weit öffnen und sogar vor einer gänzlich offenen Maschine arbeiten. Die Maschine kann dann wie folgt abgeändert werden (s. Fig. 7 und 8, von welchen Fig. 7 einen Querschnitt durch die Maschine und Fig. 8 eine Vorderansicht zeigt).

Die Spinnröhren erstrecken sich von dem Stoffzuführungsrohr A frei nach oben und tragen nur die Hülsen, durch welche dem Mundstück der Spinnröhren Wasser zugeführt wird. Die Fäden werden, nachdem sie den von den festen wagerechten Führungen u gebildeten Kamm passiert haben, mit der Hand über Führungen a<sup>1</sup> und auf die Spulen R gelegt. Diese Spulen, welche die Form der gewöhnlichen Moulinierspulen haben, sind auf Spindeln gesteckt, welche ebenfalls den Spindeln der Seidenmühle gleichen, in wagerechter Richtung umlaufen und senkrecht zur Umfassungsmauer des Fabrikgebäudes angeordnet sind. Die Spindeln empfangen ihre Bewegung von Riemscheiben, welche auf den Spindeln festsitzen bezw. ein Stück mit diesen bilden und in einem kleinen gußeisernen Lagerbock, welcher für sich an der Mauer befestigt ist, durch einen Reibungsriemen (wie bei den gewöhnlichen Seiden-

mühlen) in Umdrehung versetzt werden. Diese Riemscheiben und ihre Spulen drehen sich alle in demselben Sinne, und das Anliegen des Riemens gegen die Scheiben wird durch kleine Leitrollen  $b^1$ , Fig. 8, gesichert, welche den Riemscheiben gleichen, jedoch keine Spindeln tragen. Die Führungen  $a^1$  sind aus starkem gedrehten Kupferdraht angefertigt und alle an einem Querbalken  $c$

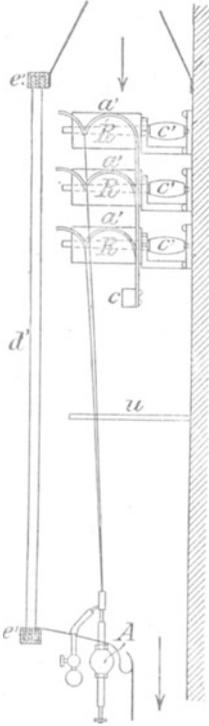


Fig. 7.

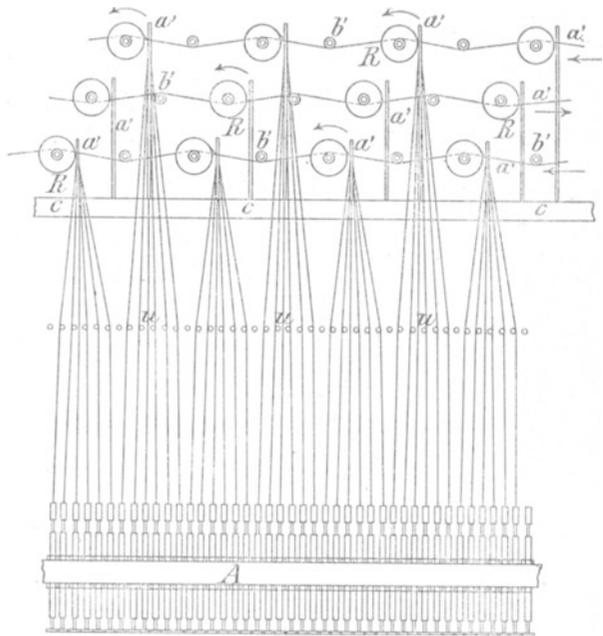


Fig. 8.

befestigt, welcher in wagerechter Richtung senkrecht zur Mauer hin- und herbewegt wird. Diese hin- und hergehende Bewegung wird erzeugt entweder mittels der Kurvenscheibe, welche weiter oben bei der großen geschlossenen Maschine beschrieben wurde, oder durch eine andere der zahlreichen bekannten Vorrichtungen.

Die von den Kondensatoren kommende trockene, wiedererhitzte Luft tritt oben in die Maschine ein und wird nach unten

abgesaugt, wobei sie die schweren Alkohol- und Ätherdämpfe mit sich fortreißt.

Die Vorderseite der Maschine kann nach Belieben mittels Glaswände oder Fenster  $d^1$  geschlossen werden, welche sich in genuteten Leisten  $e^1$  verschieben lassen.

Von drei Spulen sind immer zwei im Betriebe. Sobald eine Spule voll ist, legt die Arbeiterin das Fadenbündel auf die sich drehende leere Spule und ersetzt die volle Spule durch eine leere, welche dann später an die Reihe kommt. Die Spulen werden, wie bei der gewöhnlichen Seidenmühle, lediglich durch Reibung auf ihren Spindeln festgehalten.

Patentansprüche: An einer Maschine zur Herstellung künstlicher Seide:

1. Die Anordnung der bekannten Spinnorgane für das Spinnen der unter Druck stehenden Kollodiumlösung auf einem gemeinsamen Rohr B (Fig. 5), welches von zwei zur Zirkulation von heißem Wasser dienenden Kanälen C C<sup>1</sup> umgeben ist, und die Regelung des unteren Querschnittes jedes Spinnorganes durch eine konische Stange f, welche man mehr oder weniger tief einführt, während das obere Ende jedes Spinnorganes ein Kapillarrohr b bildet und von einem Rohr k umgeben ist, durch welches kaltes Wasser geleitet wird, welches über die Spitze des Spinnorganes hinwegfließt, dergestalt, daß der von der unter Druck stehenden Kollodiumlösung gebildete Faden in das kalte Wasser tritt und darin nach Maßgabe seines Vorschreitens erstarrt.

2. Über jedem Spinnorgan die Anordnung einer Zange, zusammengesetzt aus zwei gekrümmten Blattfedern m, welche das Umhüllungsrohr k mit leichter Reibung umfassen, wobei alle diese Zangen eine auf- und abgehende schwingende Bewegung von den Spinnorganen bis über die Spulen oder Haspel und umgekehrt haben, dergestalt, daß die eben entstandenen Fäden, welche über den Rand der Röhren k gelangen, sowie die Fäden, welche zerreißen, an den Zangen fest kleben und von diesen auf die genannten Spulen gebracht werden, wohingegen die Zangen leer auf- und abgehen, solange der Stoff beim Spinnen nicht zerreißt.

3. Die rotierende Bürste H (Fig. 2), auf welcher die Zangen am oberen Ende ihres Hubes gereinigt werden.

4. Die Anordnung von Wangen P lose auf der Achse O, welche Wangen die Spindeln S der Spulen R tragen, wobei diese

Spindeln S kleine Rollen U haben, welche mit dem Umfang der auf die rotierende Achse O aufgekeilten Scheiben Q in Berührung sind, so daß die Spulen sich alle zugleich drehen und die Wangen alle zusammen bewegt werden können, um die vollen Spulen durch leere ersetzen zu können.

In seinem schweizerischen Patent 3667 verwendet Chardonnet statt der Spulen Haspeln mit beweglichen, verstellbaren Armen, deren Umfang sich verkleinert, wenn der aufgewickelte Faden sich beim Trocknen zusammenzieht. Es wird hierdurch das Zerreißen des Fadens verhindert. Dies Trocknen ohne Spannung ist bemerkenswert, da von anderer Seite auf das Trocknen unter Spannung Wert gelegt worden ist.

Die Spulmaschine des franz. P. 216156 vom 15. IX. 1891 hat voneinander unabhängige Haspeln und gestattet, einige der in Umdrehung befindlichen Haspeln auszurücken, ohne daß die Bewegung der anderen gehemmt wird. In dem Zusatz vom 18. Dezember 1891 zu diesem Patent ist eine Vorrichtung beschrieben, die aufgewickelten Fäden leicht von der Haspel abnehmen zu können, ohne daß ein Reißen der Fäden eintritt. Zu dem Zweck sind die Arme der Haspeln so eingerichtet, daß sie in sich selbst zusammengeschoben werden können. Die folgenden Patente Chardonnets beziehen sich auf die Denitrierung des gesponnenen Fadens sowie auf die Vorbereitung des Rohmaterials.

#### **4. Hilaire de Chardonnet in Paris.** Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide aus Pyroxylin.

D. R. P. 81599 Kl. 29 vom 11. X. 1893 ab, brit. P. 24638<sup>1893</sup>.

Zur Herstellung künstlicher Seide durch Verspinnen von Kollodium benutzt man bisher ein Kollodium, das durch Auflösen trockenen Pyroxylin in einem Gemisch von Alkohol und Äther (40% Alkohol und 60% Äther) dargestellt ist.

Das vollständige Trocknen des Pyroxylin ist eine sehr langwierige und gefährliche Operation und hat außerdem den Nachteil, die Löslichkeit des Pyroxylin zu vermindern.

Diese Mißstände werden beseitigt, wenn man gemäß vorliegender Erfindung zur Darstellung des Kollodiums ein Pyroxylin benutzt, dessen nach der Nitrierung und Auswaschung statfin-

dende Trocknung nur bis zu einem Wassergehalt von 25 bis 30% erfolgt.

Das Pyroxylin wird in bekannter Weise durch Nitrierung von Zellulose in einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure gebildet und von den Säuren durch Auspressen, Abtropfenlassen und Auswaschen befreit, dann aber nicht wie früher völlig getrocknet, sondern nur so weit ausgeschleudert, daß es noch 25 bis 30% Wasser enthält.

Um das Trocknen des Pyroxylins und die hieraus entstehenden Gefahren zu verhüten, kann man das Pyroxylin auch, während es feucht ist, zu zwei verschiedenen Malen ausschleudern oder pressen, und zwar mit wasserhaltigem Äther; derselbe Äther kann unbegrenzt lange benutzt werden.

Das auf diese Weise gewonnene, nicht ganz getrocknete Pyroxylin bildet ein besonderes Hydrat, welches viel löslicher ist als das trockene Pyroxylin und sich von diesem durch das Aussehen im polarisierten Licht unterscheidet. Es läßt sich nicht erhalten, wenn man trockenes Pyroxylin anfeuchtet.

Die Löslichkeit (berechnet auf dieselbe Menge trockenen Pyroxylins) ist für das Hydrat 25 bis 30% größer als für das trockene Pyroxylin.

Einige Fasern von Pyroxylinhydrat bewahren, wenn sie mit Äther gewaschen sind, im polarisierten Lichte die Erscheinungen der nicht getrockneten, d. h. wasserhaltigen Nitrozellulose; dieselbe feuchte Nitrozellulose ruft nach dem Waschen mit Alkohol, der sie entwässert, im polarisierten Licht dieselben Erscheinungen wie die trockene, später angefeuchtete oder nicht angefeuchtete Nitrozellulose hervor.

Nimmt man zwei gleiche Proben von Pyroxylinhydrat und löst davon eine in der zwei- bis dreifachen Gewichtsmenge eines Gemisches von Alkohol und Äther (40% Alkohol und 60% Äther), so erhält man ein klares Kollodium. Trocknet man die andere Probe und setzt eine Wassermenge, die gleich ist der verdunsteten Wassermenge, derselben Menge desselben Lösungsmittels zu, so wird dieses mit Wasser verdünnte Lösungsmittel die getrocknete Nitrozellulose wenig oder gar nicht auflösen, und dennoch ist die Gesamtwassermenge in beiden Fällen dieselbe.

Das Pyroxylinhydrat bietet also hinsichtlich der Sparsamkeit und der Sicherheit — es ist nicht brennbarer als gewöhnliche

Baumwolle — Vorteile dar, die das trockene Pyroxylin nicht besitzt.

Beispiel: Zur Herstellung von Kollodium bringt man 28 bis 30 kg Pyroxylinhydrat in große Knetgefäße oder sich drehende Fässer und mischt mit 40 l Alkohol und 60 l Äther. Die Auflösung des Pyroxyllins vollzieht sich rasch, und man erhält ein klares Kollodium. Dieses wird in einen Satz von zwei oder drei Filtern gebracht, wo es unter Druck durch Schichten gekratzter Baumwolle filtriert wird. Es ist alsdann zum Verspinnen fertig.

Beim Verspinnen, das durch Ausspritzen des Kollodiums durch feine Röhren in die Luft erfolgt, zeigt das aus Pyroxylinhydrat gebildete Kollodium die Eigentümlichkeit, daß es an der Luft augenblicklich gerinnt und einen Faden bildet, der nicht mit dem benachbarten Faden zusammenklebt, da er nach Verlauf einiger Hundertstel einer Sekunde vollkommen fest wird.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide, dadurch gekennzeichnet, daß zur Darstellung des Kollodiums ein Pyroxylin benutzt wird, dessen nach der Nitrierung und Auswaschung stattfindende Trocknung nur bis zu einem Wassergehalt von 25 bis 30% erfolgt, wodurch ein Pyroxylinhydrat gebildet wird, das löslicher ist als das trockene Pyroxylin.

Vergl. hierzu die späteren Patente der Soc. anon. de prod. chim. de Droogenbosch, von Douge, Stoerk, Lacroix und Dietl, S. 50—53.

Die Angaben auf S. 5 und 6 über die denitrierende Wirkung der Salpetersäure hat Chardonnet in seinem

##### 5. D. R. P. 56655 Kl. 78 vom 23. IV. 1890 ab

wiederholt. Als weitere Denitrierungsmittel empfiehlt er dort:

1. Sulfurete und Polysulfurete. Das Pyroxylin verliert seine Salpetersäure vollständig durch eine Digestion mit einer konzentrierten Lösung von Sulfureten oder vielmehr Polysulfureten der Alkalien, alkalischen Erden oder Erden. Wenn man z. B. das Schwefelkalium des Handels anwendet und in dessen Lösung Pyroxylinfasern 12 oder 14 Stunden hindurch untertaucht, so erhält man nach Verlauf dieser Zeit eine Zellulose, welche frei von Salpetersäure ist. Man wäscht, schleudert aus und trocknet.

2. Sulfokarbonate. Die Sulfokarbonate der Alkalien, alkalischen Erden und Erden führen die Pyroxylinfasern in den Zustand reiner Zellulose zurück. Wenn man z. B. eine Lösung

von Kaliumsulfokarbonat benutzt, welche 36° B. zeigt, so erhält man nach Verlauf von 12 Stunden bei 35° C. oder 36 Stunden in der Kälte weiße, glänzende Fasern, welche ihre ganze Zähigkeit bewahren und die Zusammensetzung der Baumwolle oder des Hanfes haben, sowie nicht mehr verbrennlich sind und eine etwas stärkere Dichtigkeit besitzen.

3. Ammoniumsulfhydrat. Ein Pyroxylin, welches z. B. ungefähr 12% Stickstoff enthält, verliert, wenn es in dem gewöhnlichen Ammoniumsulfhydrat des Handels 12 oder 15 Stunden hindurch bei einer Temperatur von 30 bis 34° C. digeriert wird, allmählich seine Salpetersäure, ohne seine physikalischen Eigenschaften einzubüßen. Dieses Reagens wirkt wie kein anderes, insofern als es die Faser reiner Zellulose nicht mehr angreift, weder bei einer langen Digestion in der Kälte, noch bei einer 12- oder 24stündigen Digestion bei 60 oder 70°. Es greift auch die anderen Textilstoffe nicht an und kann daher benutzt werden, um mit irgend einem anderen Stoff gemischtes Pyroxylin zu denitrieren.

Man kann die meisten dieser Denitrierungsverfahren dadurch abkürzen, daß man zuvörderst das Pyroxylin mit einer Säure (Salpeter-, Essig-, Phosphor- usw. -säure) imprägniert, welche das Pyroxylin erweicht und die Zersetzung des Reagens einleitet.

Auch Calciummonosulfür und Calciumsulfhydrat sind von Chardonnet als Denitrierungsmittel empfohlen worden (franz. P. 221488 vom 9. V. 1892, mit Zusatz vom 20. X. 1893 ab). Diese Reagenzien, welche in Gegenwart von überschüssigem Ammoniak verwendet werden, sollen außer ihrer Billigkeit den Vorteil haben, die Kunstseide sehr wenig anzugreifen und die einzelnen Fäden nicht zu verkleben.

In dem Zusatzpatent vom 6. V. bzw. 2. X. 1897 zu seinem franz. P. 231220 empfiehlt Chardonnet folgendes Denitrierungsverfahren<sup>1)</sup>: Das gesponnene Pyroxylin wird in Strähnen in ein Bad von 75%igem Alkohol mit oder ohne Zusatz von Holzgeist ungefähr 30 Minuten lang bei einer Temperatur von 40 bis 50° C. eingetaucht. Man nimmt dann die Strähne aus dem Bade, läßt abtropfen und bringt sie in ein 75° warmes Eisen-

---

<sup>1)</sup> Leipziger Färber-Zeitung 1898, S. 435.

chlorürbad, welches pro Kilo Pyroxylin 400 bis 500 g trocknes Eisenchlorür enthält. Dem Bade wird nach Bedarf weiteres Eisenchlorür zugesetzt, das Pyroxylin bleibt so lange in dem Bade, bis die Denitrirung vollständig ist.

Ebenfalls in seinem D. R. P. 56655, Klasse 78, erwähnt Chardonnnet, daß Zellulose, die vor dem Nitrieren gebleicht ist, kein zähes, zur Herstellung von Fäden geeignetes Kollodium liefert.

Man gelangt dagegen zu guten Resultaten, wenn man das fertige Pyroxylin reinigt, indem man die folgenden Vorsichtsmaßregeln beobachtet:

Das Pyroxylin wird in eine große Menge Wasser, welches ungefähr  $\frac{1}{10}$  seines Gewichtes Chlorkalk enthält, gebracht. Man setzt dann mit Salpetersäure oder anderer Säure angesäuertes Wasser hinzu, bis der Chlorkalk sich aufgelöst hat, worauf man wäscht, ausschleudert und trocknet.

**6. Hilaire de Chardonnnet in Paris. Verfahren der Vorbehandlung zu nitrierender Zellulose.**

D. R. P. 64031 Klasse 78 vom 30. X. 1891 ab.

Alle für die Darstellung von Pyroxylin angegebenen Verfahren lassen eine vorgängige Trocknung bei einer in der Nähe von 100° gelegenen, in hinreichend weiten Grenzen veränderlichen Temperatur zu, wobei der Zweck und das Resultat dieser Trocknung sind, lediglich die Feuchtigkeit zu entfernen, welche zu jeder Zeit in die zelluloseartigen Stoffe eindringt. Alle diese Methoden geben Resultate, welche in doppelter Beziehung, nämlich hinsichtlich der Reinheit und der Löslichkeit der Produkte, unvollkommen und unzuverlässig sind.

Ich habe gefunden, daß durch methodische Anwendung hoher Temperaturen die Zusammensetzung zelluloseartiger Stoffe verändert wird, indem dadurch 1. die inkrustierenden und fremden Stoffe so angegriffen werden, daß deren Zerstörung in dem Nitrierungsbad vorbereitet wird, 2. die Zellulose selbst derart verändert wird, daß die Pyroxylinprodukte eine besondere Löslichkeit gewinnen, welche gestattet, Kollodium darzustellen, welches bis 20 oder 25% Pyroxylin enthält. Ich verfare wie folgt:

4—8 Stunden hindurch erhitzte ich bei einer bestimmten, zwischen 150 und 170° gelegenen Temperatur Holzzellulose, Baum-

wolle, Ramie usw. Diese Art Raffinierung geschieht in einer Trockenkammer, deren Abteilungen von aus eisernen oder kupfernen hohlen Röhren bestehenden Rosten gebildet sind, in deren Röhren Dampf von 8 bis 10 Atm. Druck zirkuliert. Register gestatten den Luftstrom so zu regeln, daß die bestimmte Temperatur erhalten wird. Sobald die Operation beendet ist, wird die noch lauwarne Zellulose in das Nitrierungsbad eingetaucht.

Patentanspruch: Verfahren der Vorbehandlung zu nitrierender Zellulose, darin bestehend, daß dieselbe in einem Strom trockner Luft von 150 bis 170° C. erhitzt wird, zum Zweck, die inkrustierenden Bestandteile der Zellulose zum Zerfall zu bringen und bei der Nitrierung ein Produkt zu erhalten, welches in den gewöhnlichen Lösungsmitteln vollkommen zu 20 bis 25<sup>0</sup>/<sub>10</sub>igen Lösungen löslich ist.

Eine weitere Verbesserung seines ursprünglichen Verfahrens gibt Chardonnet in seinem

#### 7. Französischen Patente 231230 vom 30. VI. 1893.

Ich habe beobachtet, daß, wenn man dem Kollodium einige Hundertstel Prozent einer Chlorverbindung, eines Alkohols oder auch von Äther oder Schwefelkohlenstoff zusetzt, die Löslichkeit des Pyroxyllins und die Fließbarkeit der Lösung zunimmt. Man kann auch dem Kollodium Metallchlorüre zusetzen. Das Kollodium darf weder freie Salzsäure noch freies Chlor enthalten.

Beispiel: Zu 60 l Äther und 40 l Alkohol setzt man 1—3 kg Chlormethyl bzw. Mangan- oder Zinnchlorür. In der Mischung löst man 20—25 kg Pyroxylin auf und filtriert in gewohnter Weise. Ein so hergestelltes Kollodium bildet, wie übrigens jedes Kollodium, das mehr als 15 bis 20<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Nitrozellulosen enthält, sofort beim Austreten aus der Spinnöffnung einen Faden, ohne mit Wasser in Berührung gekommen zu sein; um jedoch einen künstlichen Seidenfaden mit den notwendigen Eigenschaften herzustellen, empfiehlt es sich, das Fadenziehen unter Benutzung von Wasser vorzunehmen. Zu dem Zwecke läßt man den Faden in einen hängenden Wassertropfen eintreten oder führt ihn unter Reibung an einer stark benetzten Fläche vorbei. Man erreicht dies dadurch, daß man den Faden an Schwämmen vorbeiführt, die in eine, die ganze Länge der Apparate einnehmende, mit Wasser gefüllte Rinne eintauchen.

In dem Zusatz vom 22. XII. 1893 zu vorstehendem Patent empfiehlt Chardonnet zur Erhöhung der Löslichkeit des Pyroxylins und der Fließbarkeit des Kollodiums den Zusatz einiger Hundertstel Prozente von: Chlormethyl, Chloräthyl<sup>1)</sup>, Magnesium-, Aluminium-, Mangan- oder Zinnchlorür, Essigsäure, Aldehyd, Schwefelkohlenstoff, Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure.

Weiter ist in dem Zusatz vom 19. VI. 1895 empfohlen, die künstliche Seide auf den Haspeln in 30 bis 40<sup>o</sup> warme Räume zu bringen, die Haspeln dort in rasche Umdrehung zu versetzen und so die Seide zu trocknen. Das Trocknen geschieht auf diese Weise durchaus regelmäßig; so daß die Seide sich gleichmäßig anfärben läßt.

Hier sei noch ein Präparat erwähnt, welches dazu dienen sollte, die Chardonnet-Seide unentzündlich zu machen. Es war dies das Antiphlogine Planté (franz. P. 224837 und 228705 vom Jahre 1893). Nach einer Notiz der Leipziger Monatschrift für Textil-Industrie, 1893, S. 620 wird das Präparat folgendermaßen dargestellt: 7 g Borsäure und 70 g phosphorsaures Ammoniak werden in 900 g Wasser von 40 bis 45<sup>o</sup> C. gelöst. Nach dem Erkalten werden 10 g Essigsäure zugesetzt. In das Gemisch wird die gefärbte künstliche Seide eingetaucht. Außer der Entzündlichkeit soll durch diese Behandlung die Kunstseide auch ihre Brüchigkeit verlieren (?).

Um die aus Kunstseide hergestellten Stoffe weniger entzündlich zu machen, hat man noch vorgeschlagen, sie mit Wasserglaslösung zu behandeln.

Eine sehr eingehende Beschreibung des im großen ausgeübten Verfahrens zur Darstellung der Chardonnetschen Seide gibt H. Wyss-Naef in der Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 30—33.

Ebenfalls Nitrozellulose wie die Chardonnetschen Verfahren verarbeitet das nachfolgende, technisch weniger wichtige Verfahren.

#### **Nach Gérard.**

**8. M. P. E. Gérard in Paris.** Verfahren zur Herstellung einer Masse, welche im flüssigen Zustande als Firnis dient und im festen Zustande zu Platten, Blättchen und Fäden verarbeitet wird.

D. R. P. 40373 Kl. 22 vom 14. IX. 1886 ab.

Die vorliegende Erfindung stützt sich auf die Beobachtung, daß gewisse klebrige Massen, besonders Gelatine, bei schnellem

<sup>1)</sup> Vergl. amer. P. 628463.

Herausheben einer geringen Menge aus der Gesamtmasse Fäden bilden. Aber diese Fäden würden sehr brüchig und wegen ihrer Löslichkeit z. B. zu Geweben nicht verwendbar sein, wenn sie aus Gelatine allein hergestellt wären<sup>1)</sup>.

Diesem Übelstande wird nun dadurch abgeholfen, daß Gelatine in Verbindung mit Trinitrozellulose zur Verwendung gelangt. Zu diesem Zweck löst man Gelatine für sich und Trinitrozellulose für sich in einem gleichen Lösungsmittel, als welches sich vorzüglich Eisessig eignet. Es werden 5 Gewichtsteile Gelatine in 30 Gewichtsteilen des Lösungsmittels (des Eisessigs) einerseits und 10 Gewichtsteile Trinitrozellulose in 30 Gewichtsteilen des Lösungsmittels (des Eisessigs) andererseits gelöst, was schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht gelingt. Diese beiden so erhaltenen Lösungen werden mit Hilfe einer geeigneten Mischvorrichtung sehr innig miteinander gemischt. Die hierdurch entstandene Paste wird mit so viel des Lösungsmittels (des Eisessigs) versetzt, daß die Gesamtmenge 125 Gewichtsteile beträgt und an festen Stoffen (Gelatine und Trinitrozellulose) 15 Gewichtsteile enthält. Ein mit dieser Lösung hergestellter Überzug ist unlöslich und nicht leichter brennbar, als es Gewebe im allgemeinen sind. Das Produkt, aus welchem sich leicht auch Fäden herstellen lassen, kann noch geeignete Zusätze, entsprechend dem jeweiligen Zweck, für welchen es verwendet werden soll, erhalten.

So kann man dieses Grundverfahren in verschiedener Weise modifizieren. Setzt man zu dem Eisessig vorher Spuren von Chlorcalcium, so wird das Produkt unverbrennlich. Will man das Produkt geschmeidig und so zur Herstellung von Fäden, dünnen Blättern usw. sehr geeignet machen, so gibt man zu der Mischung Spuren von reinem Kleber, Glukose oder selbst Honig. Auch ist es zur Herstellung von Fäden praktisch, vor der Mischung der einzelnen Substanzen 5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Glycerin und eine Spur von Rizinusöl oder manganhaltigem Leinöl zuzusetzen. Um die Fäden, welche aus dem vorliegenden Produkt hergestellt sind, zu denitrieren, kann man sie in einer Lösung von Eisenchlorür oder Eisenacetat kochen.

Patentanspruch: Bei der Herstellung von Fäden, Platten, geformten Gegenständen und Firnis die Anwendung eines Grund-

---

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu das Millarsche Verfahren, D. R. P. 88225, S. 166 u. f.

stoffes, welcher dargestellt ist durch Auflösen von Gelatine einerseits und Trinitrozellulose andererseits in Eisessig, und Mischen dieser Lösungen mit oder ohne Zusatz von Chlorcalcium, Glycerin, Kleber, Honig, Fetten oder Gummilack.

### **Nach du Vivier.**

Größeres Interesse als das eben geschilderte Verfahren verdient das Verfahren von J. H. du Vivier, für welches folgende Patente in Betracht kommen:

D. R. P.: 52977 Kl. 29.

Franz. P.: 195654 vom 26. I. 1889; 195655 vom 28. I. 89;  
195656 vom 26. I. 89; 208856 vom 14. X. 90; 208857  
vom 14. X. 90; Zusatz zum P. 195655 vom 16. X. 90.

Brit. P.: 2570<sup>1889</sup>; 2571<sup>89</sup>

Amer. P.: 563214.

### **9. J. H. du Vivier in Paris. Verfahren und Apparat zur Herstellung künstlicher Seide.**

D. R. P. 52977 Kl. 29 vom 7. III. 1889 ab.

Das Verfahren liefert eine Masse zur Herstellung von künstlichen Fäden, welche das Aussehen und die Eigenschaften der Fäden von Seidenkokons zeigen, und besteht im wesentlichen in der Behandlung einer Lösung von Trinitrozellulose in Eisessig mittels verschiedener Reagenzien, um diese Eigenschaften hervorzurufen.

Der zur Herstellung der Trinitrozellulose oder Schießbaumwolle dienende Apparat ist in Fig. 9 in Vorderansicht und in Fig. 10 von der entgegengesetzten Seite aus gesehen dargestellt, während Fig. 11 das Gestell des Apparates im Profil zeigt. In diesen Figuren entsprechen gleiche Buchstaben und Zahlen gleichen Apparateilen.

Die Baumwolle wird vor der Nitrierung mit Alkalien behandelt, indem man sie in einer Lösung von 4 kg Ätznatron in 20 l Wasser, welcher man nach dem Abkühlen 80 l käufliches Ammoniakwasser von 22° B. zufügt, unter täglichem Umrühren etwa 3 Tage und 3 Nächte liegen läßt. Darauf wird sie ausgepreßt, mit großen Mengen Wasser bis zur völligen Neutralität

ausgewaschen und nach dem Trocknen zur Lockerung der Fasern gekratzt.

Darauf wird die Baumwolle in dem durch Fig. 9 bis 11 veranschaulichten Apparat der Nitrierung unterworfen. Der Apparat besteht aus einem gegen Temperatur und Druck hinreichend widerstandsfähigen Steingefäß *a* mit einem gut aufgeschliffenem Steindeckel *b* mit Verschlussbügel *f*, welcher mittels Haken *e* unter einen durch Augen eines Reifens *d* führenden Bolzen *c*, Fig. 9, greift.

Ein mit der Achse *g* fest verbundener Ring *h* hält den Behälter *a*. Die Achse *g* führt durch den Träger *i* des Gehäuses *k*,

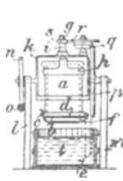


Fig. 9.

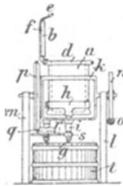


Fig. 10.

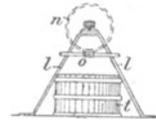


Fig. 11.

welches letztere auf den Gestellen *l* und *m* drehbar gelagert ist und mit Hilfe des Schneckengetriebes *o* *n* gedreht werden kann, wodurch auch das Gefäß *a* eine Drehung in gleichem Sinne erfährt. Außerdem wird infolgedessen der Behälter *a* durch das konische Umlaufgetriebe *p* *q* und Stirnradgetriebe *r* *s*, dessen Stirnrad *s* fest auf die durch den Träger *i* hindurchführende Achse *g* aufgekeilt ist, um die eigene Achse gedreht. Die Zahnung der Getriebe ist derart eingerichtet, daß, während der Apparat um die horizontale Welle des Rades *n* in etwa 5 bis 6 Minuten  $1\frac{1}{2}$  Drehung macht, er sich in derselben Zeit um die Achse *g* etwa 20mal dreht.

Zur Beschickung des Apparates (von z. B. 120 l Inhalt) stellt man ihn mit dem Deckel nach oben ein (Fig. 10) und bringt zunächst z. B. 20 kg weißen, gereinigten, gemahlten und auf ungefähr  $45^{\circ}$  C. erhitzten Salpeter in den Behälter, darauf in mehreren Portionen etwa 30 kg reine Schwefelsäure von  $66^{\circ}$  B., und rührt alsdann das Ganze so lange um, bis die Flüssigkeit völlig gleichmäßig und frei von Klumpen ist. Die Mischung wird alsdann auf  $85^{\circ}$  C. gebracht. Hierauf trägt man 1 kg Baumwolle in kleinen Flocken ein, schließt den Behälter, setzt den Apparat

in Bewegung, hält ihn nach etwa 5 bis 6 Minuten an und entfernt, sobald der Deckel des Behälters nach unten gerichtet ist, den Bolzen c. Der Deckel b öffnet sich alsdann durch sein eigenes Gewicht und sein Inhalt fällt in einen unter ihm aufgestellten Wasserbottich t. Die nitrierte Baumwolle wäscht man in dem Bottich, wohl unter zwölfmaliger Erneuerung des Wassers, sorgfältigst aus und trocknet sie alsdann in einem geeigneten Trockenraum. Zur Vervollständigung der Durchmischung in dem Behälter a kann man mit der Baumwolle Steinstücke oder andere feste Massen oder auch eine Kette mit genügend schweren Kettengliedern aus säurebeständigem Material einbringen.

Zur Verarbeitung der so erhaltenen Schießbaumwolle behufs Herstellung künstlicher Seide sind folgende drei Lösungen (A, B und C) erforderlich:

Lösung A ist eine Auflösung von Guttapercha in Schwefelkohlenstoff (25 g auf 200 ccm).

Lösung B ist eine Auflösung von Fischleim in Eisessig (10 g auf 200 ccm).

Lösung C ist eine Auflösung von Schießbaumwolle in Eisessig (7 g auf 100 ccm).

Diese drei Lösungen A, B und C werden in einem Gefäß mit vertikalem Rührwerk in solchem Verhältnis miteinander innig vermischt, daß das Gemisch auf 4 g Schießbaumwolle etwa 1 g Fischleim und 0,5 g Guttapercha enthält, und außerdem 0,01 g Glyzerin und 1 Tropfen Rizinusöl zugesetzt.

Die filtrierte klebrige oder halbflüssige Masse bildet den Grundstoff für künstliche Seidenfäden. Sie liefert diese, indem man sie einfach durch eine enge Öffnung unter Wasser ausfließen läßt. Damit indessen die so erhaltenen Fäden an Widerstandsfähigkeit, Aussehen und Unverbrennlichkeit gewinnen, müssen diese der Wirkung verschiedener chemischer Mittel unterworfen werden, indem sie mit Hilfe einer geeigneten Vorrichtung durch die erforderlichen Bäder gezogen werden. Die verschiedenen Bäder, welche der Faden zu durchlaufen hat, sind folgende:

1. ein Natronbad zur Entfernung der noch in ihm zurückgebliebenen Essigsäure;
2. ein Albuminbad (mit 3% Albumingehalt), um dem Faden animalische Beschaffenheit zu verleihen;

3. ein Quecksilberchlorürbad<sup>1)</sup> (mit 54% Quecksilberchlorürgehalt) zur Koagulierung der Masse. Nachdem der Faden dieses Bad durchlaufen hat, wird er durch eine Kohlensäureatmosphäre hindurchgeführt, um nach Ansicht des Erfinders die Koagulierung zu vollenden.

Zur Verminderung der Verbrennlichkeit des Fadens führt man ihn durch ein Bad von 10%igem Ammoniak und darauf durch ein Bad von Aluminiumsulfat, wodurch sich in den Poren des Fadens Tonerdehydrat niederschlägt. Endlich durchläuft der Faden ein 3% Albumin enthaltendes Bad, um ihn gleichsam einzuschmieren und so die spätere Handhabung (das Spulen, Zwirnen usw.) des Fadens zu erleichtern.

Um an Stelle eines matten einen glänzenden Faden zu erhalten, kann man Guttapercha, Fischleim und Glyzerin entbehren und die Fadenmasse lediglich aus 360 g Schießbaumwolle, 6 l Eisessig und 90 g Rizinusöl herstellen. In diesem Falle kann man den Faden, wie oben, um ihn zu animalisieren, durch ein Albuminbad führen und die Koagulierung durch eine Lösung von 3 T. Karbolsäure und 1000 T. verdünnten Alkohols bewirken.

Diese Reihe der Bäder kann man auch durch folgende ersetzen:

Der Faden durchläuft zuerst drei aufeinanderfolgende Bäder von 5%iger Natriumbisulfitlösung, von 0,3%iger Albuminlösung und endlich ein Koagulierungsbad von 0,3%iger Karbolsäurelösung. Das Natriumbisulfitbad bietet den Vorteil, daß es gleichzeitig bleichend wirkt.

Patentsprüche: 1. Abänderung des im Patent 38368 beschriebenen Verfahrens zur Herstellung künstlicher Seide in der Weise, daß man das Pyroxylin (Nitrozellulose) in Eisessig statt in einer Mischung von Äther und Alkohol auflöst und dieser Lösung Lösungen von Fischleim in Eisessig oder Guttapercha in Schwefelkohlenstoff oder Rizinusöl allein oder gleichzeitig zusetzt.

2. Verfahren zur Behandlung von gemäß Anspruch 1 hergestellter künstlicher Seide in Form von Fäden, Streifen oder dergleichen, bestehend in der Anwendung folgender Bäder, in welche die Seide eingebracht wird, nämlich:

- a) ein säureneutralisierendes und eventuell bleichendes Bad, bestehend aus einer Lösung von Ätznatron, Soda oder Natriumbisulfit;

<sup>1)</sup> wohl Quecksilberchlorid? D. Verf.

- b) eine Albuminlösung;
- c) ein Koagulierungsbad, bestehend aus einer Lösung von Karbolsäure oder Quecksilberchlorür;
- d) ein die Verbrennlichkeit einschränkendes Bad, bestehend aus einer ein Aluminiumsalz enthaltenden Lösung; eventuell
- e) ein die Oberfläche glättendes, schmierendes Bad aus Albuminlösung.

3. Apparat zur Herstellung von Pyroxylin (Nitrozellulose) für das unter 1. angegebene Verfahren, bestehend aus einem dicht verschließbaren Nitrierungsgefäß (a) zur Aufnahme der Nitrierungsmasse, welches behufs Durchmischung gleichzeitig nach zwei Richtungen gedreht werden und bei seiner mit dem Deckel nach unten gerichteten Stellung durch Öffnung des letzteren seinen Inhalt in einen darunter befindlichen Behälter freiwillig abgeben kann.

In dem Zusatz vom 16. X. 1890 zu seinem franz. P. 195655 hat du Vivier das vorstehende Verfahren noch durch folgende Abänderung ergänzt:

Man unterwirft die fertigen Fäden in irgend einer Flüssigkeit, am besten in Seifenwasser, einer energischen Kompression. Dadurch wird der Faden homogener und ganz bedeutend fester. Außerdem setzt sich das Seifenwasser mit den Eiweißkörpern und den Metallverbindungen des Fadens um, es entsteht in der Faser eine unlösliche Seife, welche für die fernere Behandlung des Fadens sehr kostbar ist. Zur Ausführung dieses Verfahrens tut man die zu komprimierenden Fäden mit dem Seifenwasser in einen glockenförmigen Behälter, verschließt diesen mit Pergamentpapier und bringt ihn dann in ein größeres Gefäß, das man mit der Flüssigkeit anfüllt, mit der man den Druck ausüben will. Das Ganze kommt in einen Autoklaven und wird nun in irgend einer Weise dem gewünschten hohen Druck ausgesetzt.

Der Apparat, den du Vivier zur Darstellung seiner Kunstseide benutzt, besteht nach dem franz. P. 195656 aus folgenden wesentlichen Teilen: ein Reservoir enthält die zur Darstellung der Fäden dienende Mischung und läßt aus einer feinen Öffnung den Faden in Wasser oder eine andere Koagulierungsflüssigkeit austreten. Von dem ersten Bade aus wird der Faden mit Hilfe von Führern und Rollen durch eine Reihe anderer Bäder geleitet

bis zu einem Wagen, auf dem er sich ablagert. Von dem Wagen wird der Faden in regelmäßigen Windungen auf eine Trommel aufgewickelt, die Vorwärtsbewegung des Wagens längs der Trommel ist von der Umdrehung der Trommel abhängig. Während des Aufwickelns wird der Faden durch ein Führerauge sanft gestreift und geglättet. Der aufgewickelte Faden wird dann getrocknet und kommt auf die Bobine. Gezwirnt werden die Fäden auf einer besonderen Mühle, die Fäden der Bobinen, die sich gleichzeitig mit ihrer Drehung um eine gemeinsame Achse gleichmäßig abwickeln, zwirnen sich zu einem Faden zusammen, bevor sie an den Fadenführer gelangen, der sie nach der Haspel führt. Die Spulwellen sind hohl, um erforderlichenfalls einen Flüssigkeitsstrahl auf den sich bildenden gezwirnten Faden fließen zu lassen, der die einzelnen Fädchen verkleben soll<sup>1)</sup>.

Die nach dem Vivierschen Verfahren hergestellte Kunstseide kam als „Soie de France“ auf den Markt. Nach einer Privatmitteilung der Société générale de dynamite in Rouen ist sie bereits seit einer Reihe von Jahren nicht mehr im Handel.

Ein dem Chardonnetschen ebenbürtiges Produkt liefern die nach den nun zu besprechenden Lehnernschen Verfahren arbeitenden Fabriken.

### Nach Lehner.

Für die Lehnernsche Erfindung sind die folgenden Patente zu beachten:

D. R. P.: 55 949, 58 508, 82 555 Kl. 29.

Franz. P.: 221 901 vom 25. V. 92; 224 460 vom 20. IX. 92;  
243 612 vom 13. XII. 94; 243 677 vom 15. XII. 94.

Brit. P.: 11 831 <sup>1891</sup>; 22 736 <sup>1892</sup>; 24 003 <sup>1893</sup>; 24 009 <sup>1894</sup>; 25 95 <sup>1896</sup>;  
10 868 <sup>1896</sup>.

Amer. P.: 559 392; 562 626; 562 732.

Schweiz. P.: 3740; 4984.

Aus den aufgeführten Patenten seien zur Erläuterung des Lehnernschen Verfahrens die folgenden ausgewählt:

---

<sup>1)</sup> Eine sehr ausführliche Beschreibung des du Vivierschen Verfahrens und der zu seiner Ausführung dienenden Apparate gibt G. Richard in der Revue industrielle 1890, S. 194 u. f.

**10. Dr. Fr. Lehner in Augsburg. Verfahren und Apparat zur Herstellung künstlicher Fäden.**

D. R. P. 55949 Kl. 29 vom 9. XI. 1889 ab.

Die künstlichen Fäden bestehen aus einer Mischung von Kopal oder Sandarach, Leinöl, nitrierter Zellulose und einem die Verbrennung verhindernden anorganischen Salz. Aus diesen Bestandteilen werden drei Lösungen hergestellt und dann gemischt.

Zur Herstellung von Lösung 1 schüttelt man 500 g fein gepulverten Kopal oder Sandarach mit 2400 g Äther in einer wohlverkorkten Flasche bei mittlerer Temperatur kräftig durch, läßt die Lösung hierauf einige Tage zur Klärung stehen, gießt sie ab, versetzt sie mit 100 g Leinöl und filtriert.

Lösung 2 bereitet man auf die Weise, daß man Seidenpapier, Baumwolle oder Spinnereiabfall in einer Lösung von Kupferoxydammoniak, welche man durch Auflösen von 10 Teilen Kupfervitriol in 100 Teilen Ammoniakwasser vom spez. Gew. 0,975 herstellt, etwa 15 Minuten lang eintaucht, und zwar verwendet man auf 1 kg zellulosehaltigen Stoffes etwa 12 l Lösung. Die einzelnen Fasern quellen dabei auf, und die spätere Nitrierung geht besser von statten. Die aus dem Bade genommene Masse wird in viel warmem Wasser tüchtig ausgewaschen, gepreßt und gut getrocknet. Man trägt sie dann möglichst feinflockig in ein auf 75° erwärmtes Gemenge von 4 T. Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,84 und 3 T. Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 ein, rührt gut um und gießt nach 5 Minuten die Säure ab. Die entstandene Nitrozellulose wäscht man gründlich mit Wasser, trocknet sie, übergießt sie hierauf mit Holzgeist (9 kg auf 1 kg), schüttelt gut durch, bis alles gelöst ist, stellt die Lösung zum Klären 3 Tage an einen kühlen Ort und gießt sie dann klar von dem vorhandenen Bodensatz ab.

Lösung 3 stellt man aus 100 g essigsaurem Natron (oder Ammoniaksalzen) und 1 kg wasserhaltigem Weingeist durch Lösen und Filtrieren dar.

Die vorstehend beschriebenen drei verschiedenen Lösungen werden nun so gemischt, daß auf 1 kg Nitrozellulose 200 g Kopal oder Sandarach, 50 g Leinöl und 100 bis 200 g essigsaures Natron (oder Ammoniaksalze) kommen. Dieses Lösungsgemisch bildet den Grundstoff zur Erzeugung glänzender Fäden, und zwar erfolgt die

Bildung des Fadens dadurch, daß man das Lösungsgemisch durch eine enge Öffnung frei ausfließen läßt und gleichzeitig die Lösungsmittel mittels Wärme zum Verdunsten bringt und dann wiedergewinnt. In der Zeichnung (Fig. 12) ist ein Vertikalschnitt des Apparates schematisch dargestellt.

Von dem Reservoir a aus fließt die Mischung, durch das Rohr b bei c austretend, auf eine sich fortbewegende glatte Fläche, den Zylindermantel d, welcher sich mit gleichmäßiger Geschwindigkeit um seine Achse e dreht. Um den sich bildenden weichen Faden rascher zum Erhärten zu bringen, ist über dem sich in der Richtung des Pfeiles drehenden Zylindermantel d unmittelbar hinter der Ausflußspitze c, einen großen Teil seines Umfanges überdeckend, ein Wärme abgebender fester Mantel f angeordnet, welcher durch ein Dampfrohr g auf hoher Temperatur erhalten wird. Durch die von ihm ausstrahlende Wärme werden die Lösungsmittel des Fadenbandes auf dem Zylindermantel d rasch verdampft und der Faden erhält feste Konsistenz. Die verdampften Lösungsmittel werden infolge der Drehung des Zylindermantels d nach dem Raum h getrieben, wo sie durch ein den Zylinder d umgebendes Kühlgefäß wieder verflüssigt werden und am Boden bei i abfließen. Im Kühlraum s sind mehrere durchbrochene Flächen v angebracht, um die Dämpfe der Lösungsmittel so viel als möglich den Kühlflächen zuzuführen. Der heiße Verdampfungsmantel f ist vom Kühlraum h durch Wärmeschutzmasse w getrennt, ebenso ist der Heizmantel f nach außen hin durch einen Mantel aus Wärmeschutzmasse  $w_1$  isoliert. Der gebildete feste Faden n wird aus dem sonst überall geschlossenen Apparat zwischen den Punkten l und m von dem Zylindermantel ständig abgezogen, von welchem er sich leicht ablösen läßt.

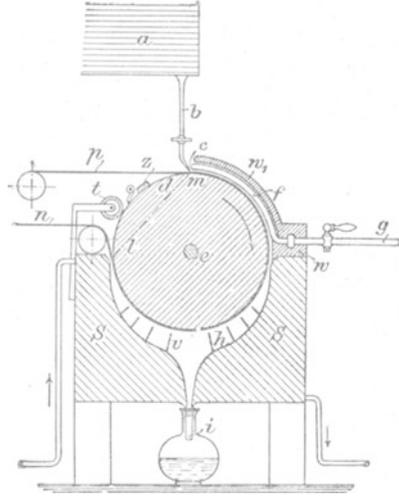


Fig. 12.

Die verdampften Lösungsmittel werden infolge der Drehung des Zylindermantels d nach dem Raum h getrieben, wo sie durch ein den Zylinder d umgebendes Kühlgefäß wieder verflüssigt werden und am Boden bei i abfließen. Im Kühlraum s sind mehrere durchbrochene Flächen v angebracht, um die Dämpfe der Lösungsmittel so viel als möglich den Kühlflächen zuzuführen. Der heiße Verdampfungsmantel f ist vom Kühlraum h durch Wärmeschutzmasse w getrennt, ebenso ist der Heizmantel f nach außen hin durch einen Mantel aus Wärmeschutzmasse  $w_1$  isoliert. Der gebildete feste Faden n wird aus dem sonst überall geschlossenen Apparat zwischen den Punkten l und m von dem Zylindermantel ständig abgezogen, von welchem er sich leicht ablösen läßt.

Sollte der Faden reißen, so wird durch die rotierende Bürste t, welche gegen den Zylindermantel arbeitet, der Faden hinweggenommen, also ein Weitergehen der abgerissenen Stücke verhindert. Die Filzscheibe z liegt fest an dem Mantel an, um die Feuchtigkeit von ihm aufzunehmen.

Läßt man an der Ausflußöffnung c noch einen bereits fertigen Faden aus beliebigem anderen Material, z. B. Baumwolle oder Wolle, gleichzeitig mit einlaufen, so erhält man einen Mischfaden, der ebenso bei l abgezogen wird, oder man kann auch den Faden vor dem Einlaufenlassen gleich mit der Mischung imprägnieren und durch den Apparat gehen lassen.

Statt einer sich bewegenden Fläche kann man zur Bildung des Fadens auch eine bewegliche Ausflußöffnung neben einer feststehenden glatten Fläche anwenden.

Patentansprüche: 1. Die Herstellung eines Grundstoffes für künstliche Fäden, gekennzeichnet durch die Behandlung von Seidenpapier, Baumwolle, Zellulose, Spinnereiabfall mit einer ammoniakalischen Kupferlösung, darauffolgende Nitrierung und durch die Mischung so erhaltener Nitrozellulose mit Leinöl unter Anwendung von Holzgeist, eventuell unter Zusatz von Kopal, Sandarach mit Verwendung von Schwefeläther und einem die Verbrennung hindernden Mittel, wie essigsauerm Natron, Ammoniaksalzen, gelöst in Weingeist.

2. Die Wiedergewinnung der unter 1. genannten Lösungsmittel Holzgeist, Äther, Alkohol durch Hindurchführung des Fadens durch einen erwärmten Raum und Kondensierung der Dämpfe durch Abkühlung.

3. Der Apparat zur Erzeugung des Fadens und Wiedergewinnung der unter 2. genannten Lösungsmittel, bestehend aus einem die Mischung zuführenden Rohre b, dem sich drehenden Zylindermantel d in Verbindung mit dem Wärme abgebenden Mantel f, dem Kühlraum h, der Bürste t.

4. Die Erzeugung eines Mischfadens durch Mitlaufenlassen eines fertigen Fadens aus anderem Material durch diesen Apparat.

**11. Dr. Fr. Lehner in Augsburg. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Seide.**

D. R. P. 58508 Kl. 29 vom 16. IX. 1890 ab, auch schweiz. P. 3740.

Seidenabfälle jeglicher Art, auch die bei der Floretspinnerei abfallenden flockigen unverspinnbaren Rückstände werden gut ge-

reingt und 24 Stunden lang mit konzentrierter Kali- oder Natronlösung oder auch Kupferoxydammoniak digeriert, wobei die Seidensubstanz sich auflöst. Die erhaltene Seidenlösung wird filtriert, mit Wasser verdünnt und darauf mit einer Säure neutralisiert, worauf wieder die Substanz der Seide (ein Gemisch von Fibroïn und Sericin) in Form feiner Fädchen, schwach rötlich gefärbt, langsam sich ausscheidet. Die so erhaltene reine Seidensubstanz wird mit Wasser gut ausgewaschen, leicht abgepreßt und in konzentrierter Essigsäure (1 T. auf 5 T.) aufgelöst. Dies sei die „Lösung A“.

Ferner wird Zellulose, Seidenpapier, Baumwolle oder Spinnereiabfall mit ammoniakalischer Kupferlösung  $\frac{1}{4}$  Stunde lang mazeriert, abgepreßt, gut mit Wasser ausgewaschen und auf die gewöhnliche Art nitriert. Die so erhaltene Nitrozellulose wird nun in einer Mischung von Holzgeist oder Äther (3 T.) und Ätherschwefelsäure (1 T.) aufgelöst. Letztere wird dadurch erhalten, daß 2 T. starker Alkohol und 1 T. Schwefelsäure von 66° B. gemischt und allmählich auf 100° erwärmt werden. In dem Gemisch von Holzgeist, Äther und Ätherschwefelsäure (100 T.) wird nun die Nitrozellulose (8 T.) aufgelöst und 1 Stunde lang auf 30° C. erwärmt. Es entweicht dabei Salpeteräther und es findet eine Denitrierung der gelösten Nitrozellulose statt. Dies ist die zweite „Lösung B“.

Die erwähnten beiden Lösungen (A und B) werden vereinigt, und zwar in dem Maße, daß auf 5 T. Nitrozellulose 1 T. Seidensubstanz kommt. Aus der so erhaltenen Mischung wird durch einfaches Austretenlassen aus einer feinen Öffnung in eine Erstarrungsflüssigkeit, am besten Terpentinöl, Wachholderöl, Petroleum, Benzin, Benzol, flüssige Kohlenwasserstoffe, Chloroform, der Faden gebildet.

Hierzu dient der abgebildete Apparat (Fig. 13). A ist das Reservoir für die Mischung, welche durch das Rohr b in den Glaszylinder D eintritt. Das Rohr b ist bei c unterbrochen und durch einen einfach darübergezogenen Gummischlauch wieder vereinigt, um es beweglich zu machen; bei e ist es etwas fein ausgezogen, und hier fließt die Mischung in den mit einer der genannten Erstarrungsflüssigkeiten gefüllten Zylinder D langsam aus. Der Glaszylinder D ist unten mit einem doppelt durchbohrten Kork geschlossen, durch welchen zwei Rohre gehen.

Oben ist er lose mit einem Deckel bedeckt. Durch das Rohr f fließt stetig aus dem Reservoir G ganz wenig neue Erstarrungsflüssigkeit zu und durch das Rohr i mit den darin aufgelösten Lösungsmitteln der Mischung wieder ab. Das Rohr i geht in ein weiteres, oben leicht mit einem Deckel geschlossenes, nicht luftdichtes Rohr l, welches in gleicher Höhe mit dem Zylinder D sich befindet. Durch das Rohr m findet ein gleichmäßiges Abfließen der gemischten Flüssigkeiten in stets gleichbleibender Niveauhöhe in D und l statt; sie fließen in das Reservoir O, welches durch einen Hahn n entleert werden kann. Das Stativ P hält durch Klammern den Zylinder D und das Rohr l. Der Faden Z wickelt sich auf eine Fadentrommel Q auf, welche mit einer Schnurscheibe r versehen ist und eine gleichmäßige Umdrehung erhält. Die Trommel kann mit der aufgewickelten Seide von den Lagern S abgehoben werden. U ist ein gabelförmiger Fadenführer, welcher eine hin- und hergehende Bewegung durch die Leitstange v erhält, welche am Fuß bei w und ebenso bei X beweglich ist. Der Faden, welcher sich zwischen den zwei Gabeln befindet, wickelt sich kreuzweise bei Q auf.

Die Bildung des Fadens geht so vor sich, daß zuerst bei e ein ganz dicker Faden Z austritt. Dieser wird mittels eines Drahtes gefaßt, langsam aus D gezogen und durch den Fadenführer U auf die Fadentrommel Q gelegt. Es wickelt sich nun ständig der Faden weiter auf, und zwar je nach der Umdrehungsgeschwindigkeit der Lattenspule feiner oder gröber. Der Faden Z ist bei e dick und ganz weich, wird aber durch das Ausziehen rasch dünner und fester und hat nach Zurücklegung etwa des ersten Drittels seines Weges innerhalb D die nötige Feinheit und nach Zurücklegung der zwei anderen Drittel die Hauptmenge seiner Lösungsmittel verloren und Festigkeit gewonnen.

Die Druckdifferenz zwischen dem Reservoir und der Flüssigkeitshöhe in D darf nur einige Zentimeter betragen.

Der so erhaltene Faden ist nach Angabe des Erfinders viel glänzender und seideähnlicher als der nach anderen Verfahren hergestellte, und es tritt als weiterer Vorteil noch hinzu, daß es bei dem Verfahren nicht notwendig ist, eine ganz feine Austrittsöffnung für die Mischung zu haben, welche sich sehr leicht verstopft und schwierig gleichmäßig herzustellen ist, und daß es ferner nicht erforderlich ist, die Fadenbildung durch starken Druck

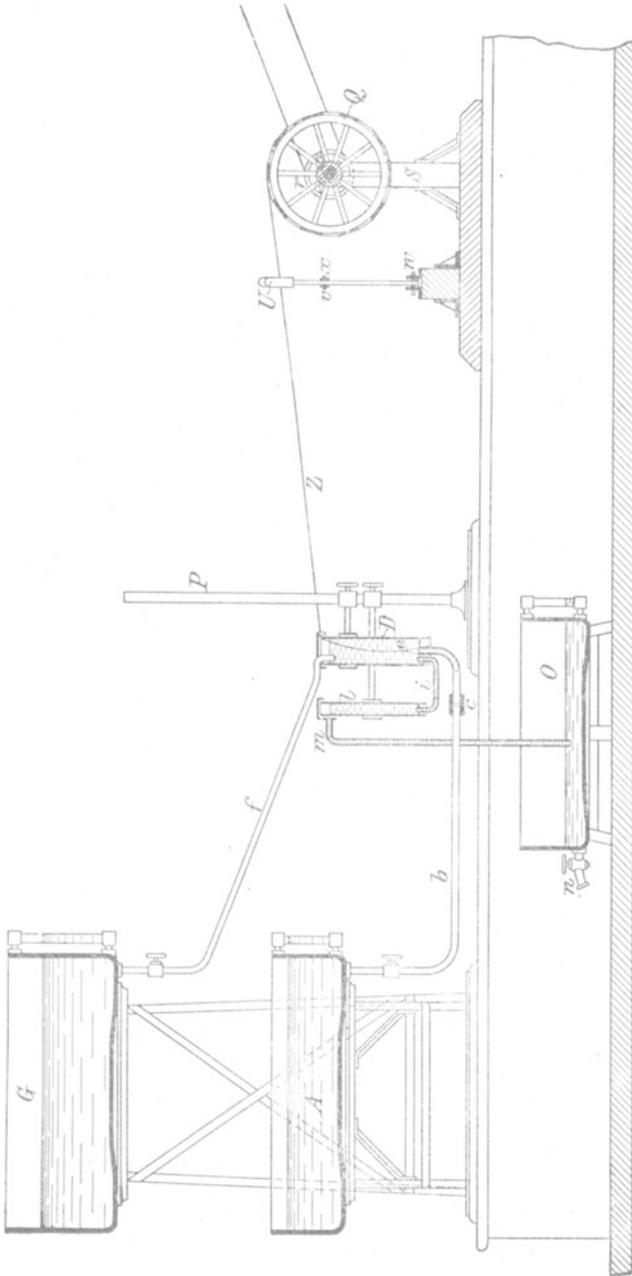


Fig. 13.

zu erzwingen. Bei dem neuen Verfahren wird vielmehr durch einfaches Ausfließenlassen der Mischung aus enger Öffnung in eine der genannten Flüssigkeiten ein Faden erzeugt, und dieser wird in der Flüssigkeit selbst mehr oder weniger fein ausgezogen.

Die weitere Behandlung des gebildeten Fadens bezweckt die Denitrirung des Pyroxylins und Entfernung des anhängenden Terpentins oder Petroleums. Zu diesem Behufe wird der Faden etwa 1 Stunde lang mit Wasser auf etwa 80° C. erwärmt.

Durch die in dem Faden befindliche freie Ätherschwefelsäure und ihre Zersetzung tritt eine weitere Denitrirung des Pyroxylins ein. Der Faden wird hierauf gut in Wasser gespült und einige Tage in eine etwa 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ige Wasserglaslösung gelegt, wodurch die noch anhaftende Schwefelsäure neutralisiert wird und die dabei ausgeschiedene Kieselsäure die Poren des Fadens erfüllt und den Faden noch schwerer verbrennlich macht, oder es wird eine Neutralisation der Schwefelsäure dadurch vorgenommen, daß der Faden vor dem Waschen mit Wasser etwa 24 Stunden lang in eine Ammoniakflüssigkeit vom spez. Gew. 0,975 eingelegt wird; hierauf wird der Faden an der Luft getrocknet.

Bei vorliegendem Verfahren löst sich die Hauptmasse des Lösungsmittels der Mischung in der Erstarrungsflüssigkeit auf und kann aus ihr wieder leicht durch Destillation gewonnen werden.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide, dadurch gekennzeichnet, daß man Mischungen von aufgelöster natürlicher Seide und in Holzgeist, Äther, Ätherschwefelsäure aufgelöster Nitrozellulose aus enger Öffnung in eine Erstarrungsflüssigkeit: Terpentinsöl, Wacholderöl, Petroleum, Benzin, Benzol, flüssige Kohlenwasserstoffe, Chloroform austreten läßt und in derselben den Faden durch mehr oder weniger rasches Abziehen mehr oder weniger fein auszieht; hierbei die Wiedergewinnung des sich in der Erstarrungsflüssigkeit lösenden Lösungsmittels der Mischung durch Destillation.

2. Zur Aufführung des unter 1. gekennzeichneten Verfahrens ein Apparat, bestehend aus einem Reservoir D, in welches die Erstarrungsflüssigkeit durch Rohr f eingeleitet und mittels des mit D kommunizierenden Rohres l mit Ablaufrohr in stets gleichbleibender Höhe erhalten wird, während die Mischung durch die

enge Öffnung e des Reservoirs D einfließt und der sich bildende Faden, von der rotierenden Fadentrommel aufgenommen, aus der Flüssigkeit gezogen wird.

In dem schweiz. P. 4984 beschreibt Lehner eine Vorrichtung, welche die erzeugten Fäden sofort nach ihrer Erzeugung für sich allein oder mit einem Faden aus Seide, Wolle, Baumwolle oder sonstiger Spinnfaser verzwirnt, ohne, wie es bisher der Fall war, die Fäden vorher auf einen Haspel aufzuwickeln. Der Haspel kommt ganz in Wegfall und wird durch eine Abzugsvorrichtung ersetzt; außerdem wird vor dem Verzwirnen der Faden mit einer Flüssigkeit imprägniert, die ein Denitrieren bewirkt.

**12. Dr. Fr. Lehner in Zürich. Verfahren zur Herstellung glänzender Fäden aus nitrirter Zellulose.**

D. R. P. 82555 Kl. 29 vom 15. XI. 1894 ab.

Auf geeignete Art hergestellte reine Tri- und Tetranitrozellulose wird in noch schwefelsäurefeuchtem Zustande mit einem vulkanisierten trocknenden Öle vermischt. Die Herstellung des letztgenannten Produktes, zu welchem jedes an der Luft trocknende Öl angewendet werden kann (z. B. Baumwollsamensöl, Mohnöl, Hanföl, Leinöl, Nußöl, Dotteröl, Rizinusöl, Rottannenöl), geschieht in folgender Weise:

Das zu verarbeitende Öl wird zur Hälfte seines Gewichtes mit Schwefeläther verdünnt, um eine zu heftige Reaktion zu vermeiden, und dazu langsam, unter fortwährendem Umschütteln 10 bis 20% Chlorschwefel gesetzt, je nach der Beschaffenheit des Öls und der gewünschten Dickigkeit. Es findet in kurzer Zeit Reaktion und Ausscheidung eines gelben Produktes statt. Letzteres setzt sich sehr rasch und die dicke, klare, gelbe Flüssigkeit wird durch Dekantieren davon getrennt.

Von diesem so erhaltenen chemisch umgewandelten Liquidum werden etwa 10% von dem Gewichte der säurefeuchten Nitrozellulose zugesetzt. Die Mischung, in der etwa fünffachen Gewichtsmenge Holzgeist, Aceton oder Äther-Alkohol gelöst und filtriert, gibt das Rohmaterial zur Erzeugung der künstlichen Fäden. Diese werden dadurch erhalten, daß man die flüssige Masse aus weiten Glasröhren von  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  mm Durchmesser der Ausflußöffnung durch die eigene Schwere in eine Flüssigkeit oder auch direkt in

die Luft austreten läßt. Es findet dabei sofortige Erstarrung statt, und durch größere oder geringere Schnelligkeit des Ab- und Ausziehens werden mehr oder weniger feine Fäden erhalten, welche an derselben Maschine unmittelbar verzwirnt werden.

Der Zweck und die Wirkungsweise des zugesetzten, chemisch umgeänderten, trocknenden Öls besteht lediglich darin, in der Mischung die leicht bewegliche Nitroverbindung auf derselben gleichen Nitrierungsstufe möglichst zu erhalten und bei der späteren Desoxydation der Nitrogruppen eine unveränderliche, durch Verharzen als Kitt oder Skelett zwischen den Molekülen wirkende Verbindung einzuschieben und dadurch einer zu großen Lockerung derselben entgegenzuarbeiten. Eine Beschleunigung dieser Verharzung wird durch die geringe Menge Salpetersäure, welche sich noch von den Nitriersäuren in dem aufgelösten Gemisch befindet, herbeigeführt.

Die so erzeugten gezwirnten Fäden werden sobald als möglich auf geeigneten Spulen oder im abgehaspelten Zustande in Wasser längere Zeit erwärmt. Es wird dadurch die darin enthaltene freie Säure größtenteils entfernt, die Lösungsmittel, Äther, Alkohol usw. ausgetrieben, teilweise dabei wieder erhalten, die Verbindung der Nitrozellulose mit den fetten Ölen in mechanischer und chemischer Hinsicht fester gestaltet und auch dem Faden damit bedeutend größere Festigkeit erteilt.

Das erhaltene Produkt ist aber noch zu leicht brennbar. Auch läßt es sich schwer oder gar nicht auf die gewöhnliche Art und Weise färben und wird deshalb einer Desoxydation unterworfen. Dies kann bekanntlich geschehen durch eine partielle Herausnahme der Nitrogruppen in der Nitrozellulose durch Behandlung mit Schwefelverbindungen, welche Schwefelwasserstoff abgeben.

Immer aber leidet die Festigkeit des erzeugten Fadens, und das Produkt kann unter Umständen dadurch ganz wertlos werden. Insbesondere wirken alkalisch wirkende Desoxydationsmittel wohl rasch, aber sie beeinträchtigen die Festigkeit stark.

Ferner ist es erforderlich, ein Produkt zu verarbeiten, welches Nitrozellulose möglichst der gleichen Nitrierungsstufe enthält, damit die Desoxydation gleichmäßig von statten gehe. Das letztere wird nach oben genannter Herstellungsweise erreicht; eine Desoxydationsflüssigkeit, welche auch die schädliche Alkalität beseitigt, bereitet man auf folgende Weise:

Konzentriertes Ammoniumsulfhydrat, in bekannter Weise hergestellt, wird mit Wasser bis zu etwa 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> verdünnt und darin ein beliebiges neutrales Magnesiumsalz in ungefähr äquivalentem Verhältnis aufgelöst. In diese Flüssigkeit werden die Fäden bei etwa 40° C. so lange eingetaucht, bis sich unter dem Mikroskope in polarisiertem Lichte der Regenbogenfarben der Zellulose zeigen. Nach darauf folgendem Waschen in viel Wasser und Trocknen ist der Faden fertig. Durch die Zugabe des Magnesiumsalzes wird die so schädlich wirkende, immer vorhandene Alkalität des Schwefelammoniums beseitigt, da das bei der Verwendung sich bildende Magnesiumoxyd nur sehr schwach basische, die Faser wenig angreifende Eigenschaften hat. Es findet keine Magnesiaausscheidung statt, weil das Magnesiumoxyd sogleich in Verbindung mit den vorhandenen Ammoniaksalzen tritt. Ebenso findet bis zu einem gewissen Grade auch keine Schwefelausscheidung statt. Der Schwefel löst sich zunächst in der Flüssigkeit; ist jedoch eine gewisse Grenze erreicht, so scheidet sich beim ruhigen Abkühlen der Lösung Schwefel im kristallinen Zustande aus und kann technisch nutzbar gemacht werden. An Stelle des Ammoniumsulfhydrates kann auch Kalium- oder Natriumsulfhydrat mit einem Magnesiumsalze Verwendung finden. Hier ist, um eine Ausfällung der Magnesia zu verhindern, ein beliebiges geeignetes Ammoniak-salz noch hinzuzufügen, wodurch ein lösliches Ammonium-Magnesiumsalz sich bildet.

Ogleich in dem Vorstehenden von einer Desoxydation der Nitrozellulose gesprochen und ein Überführen derselben durch Reduktion mit Schwefelammonium in reine Zellulose allgemein angenommen wird, hat sich doch gezeigt, daß stets eine noch Stickstoff enthaltende Verbindung erhalten wird. Diese ist wegen ihres Gehalts an Stickstoff keine Zellulose, andererseits ihren Eigenschaften nach aber auch keine Nitrozellulose oder eine Amidverbindung.

Die auf obige Weise hergestellten Fäden zeigen den vollständigen Glanz der natürlichen Seidenfäden; ihre Brennbarkeit ist nicht größer als die von Baumwollfäden.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung glänzender Fäden aus nitrierter Zellulose, darin bestehend, daß schwefelsäurefeuchte reine Tri- und Tetranitrozellulose in Verbindung mit einem vulkanisierten trocknenden Öl in einem der be-

kannten Lösungsmittel aufgelöst und die Lösung zu Fäden ausgezogen wird.

2. Die Weiterbehandlung der nach Anspruch 1 hergestellten Fäden mit kochendem Wasser, zum Zweck der Abtrennung der Säure und der restierenden Lösungsmittel und der Verharzung des vulkanisierten Öls.

3. Die Desoxydation der nach Anspruch 1 und 2 hergestellten Fäden mittels Alkalisulphydrats und eines Magnesiumsalzes, welchem eventuell noch ein Ammoniumsalz beizufügen ist.

Zur Erzielung eines gleichmäßigen und festen Fadens ist es nach dem amer. P. 562626 Lehnerts vorteilhaft, die gereinigte Zellulose in das Nitrierbad in einzelnen Portionen einzutragen und bei jedem Eintragen die Temperatur etwas zu steigern, und zwar so, daß die Temperatur des Nitrierbades, die anfangs 30° C. war, am Schlusse 40° C. beträgt. Es soll auf diese Weise ein nur aus Tri- und Tetranitrozellulose bestehendes Gemisch entstehen. Das Nitrierungsprodukt wird durch Zentrifugieren und durch Waschen mit Schwefelsäure von 1,35 spez. Gew. von aller Salpetersäure befreit und, ohne mit Wasser in Berührung gekommen zu sein, säurefeucht gelöst. Von der Auflösung an stimmt das Verfahren mit dem vorstehenden überein.

Eine neue Beobachtung liegt dem nachfolgendem Verfahren von Bronnert-Schlumberger zugrunde, die nämlich, daß gewisse Salze Nitrozellulose in Alkohol löslich machen.

### **Nach Bronnert und Schlumberger.**

#### **13. Theodor Schlumberger in Mülhausen i. E. Verfahren zur Herstellung von Lösungen von Kollodiumwolle.**

D. R. P. 93009 Kl. 22 vom 19. XI. 1895 ab, brit. P. 6858 1896.

Zur Herstellung von klaren Lösungen von Kollodiumwolle (technischem Gemisch von Tetra- und Trinitrozellulose) sind bis jetzt wesentlich folgende Lösungsmittel bekannt gewesen und technisch angewendet worden: Essigsäure, allein oder gemischt mit Alkohol oder Äther, Schwefelsäure, Ätherschwefelsäure, Aldehyde, Anilin, Lösungen von Kampfer in Alkohol, Äther, Benzol, Toluol oder Tetrachlorkohlenstoff, Essigäther, Aceton, Ätheralkohol, Holzgeist (Methylalkohol), Nitroglyzerin, Nitrobenzol,

Amylacetat. Alle diese Lösungsmittel haben indessen ihre Übelstände. Behufs ausgiebiger technischer Verwendung kommen in erster Linie in Betracht: der Preis, die Explosionsgefahr, die genügende, aber doch nicht zu große Flüchtigkeit, die Zuträglichkeit für die Gesundheit der Arbeiter.

Es wurde nun gefunden, daß schon ziemlich verdünnte alkoholische Lösungen verschiedener Salze die Eigenschaft haben, Kollodiumwolle in großer Menge zu lösen, ohne daß auch nur der geringste Zusatz von Äther erforderlich wäre. Als Beispiele solcher Salze, welche dem Alkohol, der selbst ja keinerlei Lösungsvermögen für Kollodiumwolle besitzt, ein solches erteilen, sind besonders zu nennen: Ammonium-, Calcium-, Magnesium-, Aluminium- und Zinkchlorid, Natriumlaktat, Kalium- und Ammoniumacetat. Der Preis der neuen Lösungsmittel ist meist nur ein geringer. Die Explosionsgefahr, die Feuergefährlichkeit, die Gesundheitsschädlichkeit bei der Herstellung der Lösungen und bei ihrer Anwendung zur Fabrikation von Zelluloid, seidenähnlichen Fäden usw. ist bedeutend herabgemindert, zum Teil sogar aufgehoben. Die Wiedergewinnung der Alkoholdämpfe kann dabei nach einer der bekannten Methoden in einfacher Weise geschehen. Es kann sogar mit Leichtigkeit die durch das erforderliche Austrocknen der Kollodiumwolle bedingte Gefahr umgangen werden, indem die gut gewaschene und abgeschleuderte Kollodiumwolle z. B. mit konzentrierter Chlorcalciumlösung imprägniert und dann erst getrocknet wird. Eine Explosion kann dann nicht mehr stattfinden.

Es werden z. B. 20 kg trockner Kollodiumwolle bei gewöhnlicher Temperatur in einem Mischapparat übergossen mit 10 l starken Weingeistes, in welchem vorher 5 kg essigsäures Ammonium aufgelöst worden sind. Das Ganze wird bis zur völligen Auflösung geknetet. Oder es werden 30 kg nasse, abgeschleuderte Kollodiumwolle mit einer Lösung von 50 kg kristallisiertem Chlorcalcium in 10 l Wasser gut durchtränkt, scharf abgepreßt, nochmals in gleicher Weise mit einer gleich konzentrierten Chlorcalciumlösung behandelt und dann bei etwa 60° getrocknet. 40 kg der erhaltenen trockenen Masse werden in einem Mischapparat mit 150 l starken Weingeistes bis zur völligen Lösung geknetet.

Die relativen Mengenverhältnisse zwischen Metallsalz, Alkohol und Kollodiumwolle können je nach Bedarf abgeändert werden.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung von Lösungen von Kollodiumwolle, darin bestehend, daß man als Lösungsmittel Äthylalkohol mit einem Zusatz von in Alkohol löslichen, die Löslichkeit der Kollodiumwolle in Alkohol fördernden Chloriden, Laktaten oder Acetaten verwendet.

2. Ausführungsform des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens unter Anwendung von Chlorammonium, Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chloraluminium, Chlorzink, Natriumlaktat, Kaliumacetat, Ammoniumacetat.

3. Ausführungsform des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man die Kollodiumwolle mit den unter 2. genannten, die Lösung in Alkohol befördernden Salzen imprägniert und sie dann in Äthylalkohol löst<sup>1)</sup>.

Es folgt eine Reihe von Verfahren, welche bezüglich der verwendeten Lösungsmittel oder der Zusammensetzung der verarbeiteten Kollodiummasse bemerkenswert sind.

#### **Nach Duquesnoy.**

##### **14. Jules Duquesnoy in Paris. Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide.**

D. R. P. 135316 Kl. 29<sup>b</sup> vom 15. V. 1900 ab, brit. P. 8799 <sup>1900</sup>, amer. P. 663739.

Versuche haben gezeigt, daß als Lösungsmittel für nitrierte Zellulose eine Mischung von Aceton, Essigsäure und Amylalkohol besondere Vorteile darbietet. Aceton oder Essigsäure allein bezw. in Mischung oder mit Alkohol oder Äther versetzt als Lösungsmittel für nitrierte Zellulosen anzuwenden, ist bekannt. Auch Amylalkohol hat schon Verwendung gefunden. Diese Lösungsmittel für sich oder nur mit einem anderen dieser Lösungsmittel vermischt zur Anwendung gebracht, liefern jedoch keine brauchbaren Produkte. Eine Lösung von Nitrozellulose in Aceton allein oder unter Zusatz von Essigsäure ist zwar farblos und durchsichtig, liefert aber beim Verdampfen des Lösungsmittels eine weiße, undurchsichtige und morsche Masse. Würde man eine Mischung aus Aceton und Amylalkohol anwenden, so würde man

<sup>1)</sup> Vergl. hierzu das franz. P. 231230 und den Zusatz vom 22. XII. 1893 von Chardonnet (S. 23 und 24).

ebenso schlechte Resultate wie mit Aceton und Essigsäure erhalten. Amylalkohol allein würde als Lösungsmittel nicht verwendbar sein, da er Nitrozellulose nicht zu lösen vermag. Auch eine Lösung aus Essigsäure allein oder mit Alkohol versetzt ist wenig geeignet, da das Lösungsmittel zu langsam verdampft und der daraus hergestellte Faden an freier Luft nicht koaguliert, so daß man nur einen halbflüssigen, aber keinen festen Faden erhält, welcher gestreckt und aufgerollt werden könnte.

Diese Lösungen sind also zur Herstellung künstlicher Seidenfäden ungeeignet, da es erforderlich ist, daß solche Fäden nach Verdampfung des Lösungsmittels durchsichtig bleiben und den Glanz, die Festigkeit und Geschmeidigkeit, welche den natürlichen Seidenfäden eigen ist, besitzen.

Gemäß vorliegender Erfindung werden diese Eigenschaften erhalten, wenn man diese Lösungsmittel nicht für sich oder in Mischung mit nur einem von ihnen, sondern eine Mischung aus Aceton, Essigsäure und Amylalkohol zur Anwendung bringt.

Gute Resultate erhält man beispielsweise, wenn man 540 ccm Aceton, 310 ccm Amylalkohol, 150 ccm Essigsäure (etwa 97prozentig) mischt und darin 200 g Nitrozellulose löst.

Um die gewonnenen Fäden weniger verbrennlich zu machen, kann man sie in bekannter Weise denitrieren.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von künstlicher Seide aus Nitrozellulose, dadurch gekennzeichnet, daß man nitrierte Zellulose in einer Mischung von Aceton, Essigsäure und Amylalkohol zur Auflösung bringt, die erhaltene Lösung in bekannter Weise zu Fäden verarbeitet und letztere denitriert.

### **Nach Plaisetty.**

**15. A. M. Plaisetty in Paris.** Herstellung nicht entzündbarer Nitrozellulose.

Brit. P. 9087 <sup>1900</sup>.

Erfinder erreicht die Unentflammbarkeit der Nitrozellulose durch Zusatz von Aluminiumsalzen. Und zwar setzt er entweder der Nitrozellulose direkt konzentrierte Aluminiumsalzlösungen (Nitrat oder Chlorid) zu und löst dann in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, z. B. Essigäther, oder er nimmt ein wasserfreies Tonerdesalz, löst es in Alkohol und mischt dazu das Lösungs-

mittel für die Nitrozellulose. Die aus dem so hergestellten Kollodium erzeugte künstliche Seide bedarf keiner Denitrirung. Zweckmäßig behandelt man die Fäden, bevor sie getrocknet werden, mit Ammoniak, wodurch ein großer Glanz erzielt wird. Gleichzeitig wird durch diese Behandlung die Faser für das spätere Färben gebeizt.

#### **Nach Petit.**

##### **16. Arthur Petit in Paris.** Herstellung künstlicher Seide.

Brit. P. 15343 <sup>1900</sup>; schweiz. P. 22503; amer. P. 665975.

Ungefähr 100 Gewichtsteile trockene Nitrozellulose in Ätheralkohol gelöst, 7 Gewichtsteile Gummilösung und 5 Gewichtsteile Zinnchlorür oder eines anderen Zinnsalzes werden innig gemischt, eventuell filtriert und unter Druck aus Spinnöffnungen ausgepreßt. Das Produkt bedarf infolge der Anwesenheit des Zinnsalzes keiner Denitrirung, es ist unempfindlich gegen Wasser und soll das Aussehen und die Festigkeit der natürlichen Rohseide haben.

#### **Nach Sénéchal de la Grange.**

##### **17. Eug. Sénéchal de la Grange in Paris.** Künstliche Seide.

Schweiz. P. 22680 Kl. 19.

100 kg trockene Nitrozellulose werden in 500 l Ätheralkohol gelöst, mit mindestens 15 kg einer 25%igen Lösung von Kautschuk in Benzin versetzt und dazu 7 kg Zinnchlorür gegeben. Das Ganze wird gut durchgemischt, filtriert und in üblicher Weise versponnen. Die Seide ist sehr schwer entflammbar.

#### **Nach Valette.**

##### **18. Raoul Valette in Lyon.** Herstellung künstlicher Seide.

Brit. P. 20637 <sup>1904</sup>, franz. P. 344660.

Die bekannte, aus einer Lösung von Nitrozellulose in einem Gemisch gleicher Teile Äther und Alkohol hergestellte Kunstseide muß denitrirt werden, wobei ein Gewichtsverlust von etwa 30% eintritt. Nach vorliegendem Verfahren wird ein Gemisch vorteilhaft gleicher Teile von Aceton und Methyl- oder Äthylalkol, dem Eisessig zugesetzt sein kann, als Lösungsmittel verwendet. Die

mit Nitrozellulose erhaltene viskose Masse wird mit Ammoniumnitrit versetzt, wodurch sie, ohne ihre ursprünglichen Eigenschaften oder ihr Gewicht zu verändern, unentzündbar und nicht explosiv wird.

#### **Nach Turgard.**

##### **19. H. D. Turgard.** Herstellung künstlicher Seide.

Franz. P. 344845.

100 g Nitrozellulose werden mit 2400 ccm Alkohol von 90 bis 95°, 600 ccm Eisessig, 3 g Albumin und 7,5 g Rizinusöl versetzt, die Mischung gut durchgearbeitet, filtriert und aus Öffnungen von gewünschter Größe in eine 1%ige Alaunlösung ausgepreßt. Die erhaltenen Fäden kleben nicht zusammen und sind nach dem Denitrieren fertig zum Bleichen und Färben.

#### **Nach Cazeneuve.**

##### **20. P. Cazeneuve.** Herstellung künstlicher Seide.

Franz. P. 346693.

Als Lösungsmittel für Nitrozellulose wird Aceton ohne Zusatz von Methyl- oder Äthylalkohol, Äther, Essigsäure oder Essigäther angewendet. Aceton ist ein neutrales Lösungsmittel, welches billig ist und leicht und vollständig wiedergewonnen werden kann. Zum Denitrieren des Nitrozellulosefadens wird eine mit Formaldehyd versetzte Lösung von Natriumnitrit verwendet.

**21.** Nach dem Zusatz Nr. 3862 zu obigem Patent wird die Denitrierung nicht nach dem Spinnen vorgenommen, sondern durch Zusatz von Sulhydraten oder Sulfiden von Metallen, besonders Ammonium, Magnesium und Natrium zu der Acetonlösung bewirkt. Es scheinen sich Aminonitrozellulosen zu bilden, welche in dem Aceton gelöst bleiben und spinnbar sind.

##### **22. P. Cazeneuve.** Herstellung künstlicher Seide.

Franz. P. 350723.

Als Lösungsmittel für Nitrozellulose wird mit Kaliumpermanganat von empyreumatischen Stoffen befreites und über Ätzkalk destilliertes, reines, wasserfreies Aceton verwendet. 2—3 Teile solchen Acetons geben mit 1 Teil Nitrozellulose eine durchsichtige,

viskose Masse, die nach dem Filtrieren unter einem Druck von 50—60 kg auf den Quadratcentimeter aus Spinndüsen von  $\frac{7}{100}$ — $\frac{9}{100}$  Millimeter Durchmesser in einem feuchten Raum von 15—20° gesponnen wird. Die Fäden werden dann, um ihnen Glanz zu geben, bei 15—20° mit Ammoniak behandelt und mit Ammoniumsulfid oder -sulfhydrat denitriert. Andere lösliche Sulfide wirken nicht so günstig. Zur Wiedergewinnung des Acetons dient eine analoge Apparatur, wie sie bei der Schwefelkohlenstoffdarstellung zur Kondensation verwendet wird.

23. Nach dem Zusatz Nr. 4445 zu vorstehendem Patent wird die Nitroseide vor dem Denitrieren mit Ammoniumsulfhydratlösung 10 Minuten bis  $\frac{1}{4}$  Stunde in einer Atmosphäre von Ammoniumsulfhydrat belassen. Der Faden soll dadurch an Glanz und Festigkeit gewinnen.

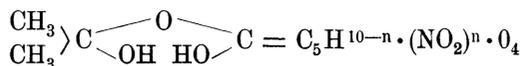
#### Nach Vittenet.

24. *H. E. A. Vittenet in Lyon-Montplaisir.* Herstellung künstlicher Seide.

Brit. P. 1686 <sup>1905</sup>, D. R. P. 171639 Kl. 29<sup>b</sup> vom 7. II. 1905 ab, franz. P. 350383.

Nitrozellulose in Aceton gelöst gibt ein Kollodium, aus dem sich brauchbare Fäden nicht herstellen lassen. Die Fäden sind trübe und brüchig. Die Acetonlösung von Nitrozellulose läßt sich aber auf künstliche Seide verarbeiten, wenn man in dem Aceton zunächst 5—30% Schwefeldioxyd auflöst, z. B. durch Einleiten gasförmiger schwefliger Säure. Diese Mischung gibt man dann zu Nitrozellulose in den zur Herstellung einer verspinnbaren Lösung geeigneten Mengenverhältnissen und läßt sie in Luft, die eventuell noch schweflige Säure enthält, eintreten. Zur Wiedergewinnung des Acetons wird die die Acetondämpfe und schweflige Säure enthaltende Luft durch Natronlauge oder Soda geleitet, wobei Aceton in Form einer Bisulfitverbindung zurückgehalten wird.

In dem Zusatzpatent Nr. 5491 zu obigem franz. P. wird die günstige Wirkung der schwefligen Säure so erklärt, daß die schweflige Säure das gemischte, undurchsichtige Hydrat aus Aceton und Nitrozellulose



spaltet.

**Nach Gorrard.****25. G. Gorrard.** Verfahren zur Herstellung unentzündlicher künstlicher Seide.

Franz. P. 354424.

Als Lösungsmittel für die Nitrozellulose dient ein Gemisch von Aceton, Amylalkohol und Essigäther. Das damit erzeugte Kolloidum wird mit wenig Essigsäure versetzt, in der gebräuchlichen Weise versponnen und mit Ammoniumsulfhydrat denitriert. Die Essigsäure beschleunigt und erleichtert die Denitrierung.

**Nach Germain.****26. P. Germain.** Kautschukierte Kunstseide.

Franz. P. 355016.

Nitrozellulose wird in Acetonöl oder einem anderen analogen Mittel gelöst und diese Lösung mit Kautschuklösung oder der Lösung eines analogen Gummis versetzt. Die Mischung wird in Wasser, Pflanzen- oder Mineralöl gesponnen, wodurch Fäden erhalten werden, die schnell trocknen. Die Fäden sind glänzend, widerstandsfähig, elastisch und luftbeständiger als denitrierte Kunstseide. Sie verbrennen langsam unter Abscheidung von Kohle wie Naturseide. Nach einiger Zeit enthalten sie keine Spur Salpetersäure mehr, diese ist zur Oxydation des Kautschuks verbraucht worden.

**27. P. Germain.** Verbesserungen in der Herstellung von Kunstseide.

Franz. P. 360395.

Nitrozellulose wird mit Zelluloidabfällen oder Naphthalin und unter Umständen noch Farbstoffen zusammen in gereinigtem Aceton gelöst, dazu fein gepulvertes Baryumsulfat gegeben und die Mischung zu Fäden verarbeitet. Die Fäden werden in Schwefelsäure gebracht, wodurch sie hart werden und das Aceton entfernt wird.

Die Seide soll keiner Denitrirung bedürfen, widerstandsfähig gegen Feuchtigkeit sein und in ihren Eigenschaften der Naturseide nahe kommen.

**28. P. Germain. Unentflammare und undurchlässige Kunstseide.**

Franz. P. 360396.

Die zu behandelnde Kunstseide wird mit feuersichermachenden Salzen (Ammoniumphosphat oder -bikarbonat, Magnesiumbikarbonat u. a.) und mit einer Zelluloid- oder Nitrozelluloselösung, die Kampfer oder Naphthalin enthält, überzogen.

Die nachfolgenden 5 Patente beziehen sich auf die Verarbeitung trockener Nitrozellulose und von Nitrozellulose von bestimmtem Wassergehalt.

**Nach Société anonyme de produits chimiques de Droogenbosch.**

**29. Société anonyme de produits chimiques de Droogenbosch in Ruysbroeck bei Brüssel.** Behandlung von Nitrozellulose, welche zur Herstellung glänzender Fäden dient.

Brit. P. 5076 <sup>1901</sup>, österr. P. 6947 Kl. 29.

Um aus Nitrozellulose alle Säure durch Auswaschen zu entfernen, muß man mehrere Tage waschen. Säurespuren in der Nitrozellulose sind aber sehr schädlich, weil sie zu Salzbildungen (aus den Metallteilen der Apparate) Veranlassung geben, welche Verstopfungen der Spinnöffnungen zur Folge haben können. Spuren von Säure können auch durch den Äther in die Kollodiumlösung gelangen.

Zur Vermeidung der durch Säure veranlaßten Nachteile und zur Erzielung einer trockenen Nitrozellulose, welche vorteilhafter zu verspinnen sein soll als das Chardonnetsche Nitrozellulosehydrat mit 25—30%<sub>0</sub> Wasser (vergl. S. 18—20), trocknet Erfinderin die gewaschene und gut abgeschleuderte Nitrozellulose in einem warmen, mit trockenem Ammoniakgas versetzten Luftstrom, dessen Temperatur 5—30° über der der Außenluft liegt, wodurch die Nitrozellulose eine schwach alkalische Reaktion erhält. (Eine geeignete Trockenvorrichtung ist in der Patentschrift beschrieben.)

**Nach Douge.****30. J. Douge in Besançon.** Bereitung von Kollodium zur Herstellung künstlicher Seide.

Brit. P. 2476 <sup>1902</sup>, franz. P. 313453, österr. P. 21118 Kl. 29<sup>b</sup>,  
amer. P. 699155.

Die Verarbeitung wasserfreier Nitrozellulose hat den Nachteil, daß leicht Explosionen entstehen und daß der Trockenprozeß leicht Veranlassung zur Säureabspaltung gibt. Wasserhaltige Nitrozellulose von 25—30<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Wasser zersetzt sich teilweise besonders am Sonnenlicht und das daraus erzeugte Kollodium muß rasch verarbeitet werden.

Erfinder verarbeitet Nitrozellulose, die er nach dem Abschleudern oder Abpressen durch Trocknen an der Luft oder Behandeln mit einem Luftstrom auf einen Wassergehalt von 6 bis 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> gebracht hat. Diese Nitrozellulose wird in Ätheralkohol gelöst, dem eine wässrige alkalische Lösung (von Kali, Natron, Ammoniak oder ihren Karbonaten, Kalk, Baryt, Natriumborat, Alkalisilikat oder dergl.) in solcher Menge zugesetzt ist, daß die Mischung alkalisch ist. Dadurch wird die Säure neutralisiert, die sich beim Verdunsten der Lösungsmittel des Pyroxylins bildet.

**Nach Stoerk.****31. J. Stoerk in Brüssel.** Verfahren zur Erzeugung von Glanzfäden.

D. R. P. 169931 Kl. 29<sup>b</sup> vom 29. XI. 1902, brit. P. 26982 <sup>1902</sup>,  
franz. P. 327301.

Weder die von Chardonnet (vergl. S. 18—20) noch die von Douge (siehe oben) verwendete Nitrozellulose mit 25—30 bzw. 6—10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Wasser erfüllt die Bedingungen, welche sie erfüllen muß, um ein zum Trockenspinnverfahren sich gut eignendes Kollodium zu liefern. Nach den Erfahrungen der Praxis läßt sich Nitrozellulose von einem Wassergehalt unterhalb 12<sup>0</sup>/<sub>0</sub> nicht genügend leicht in Ätheralkohol lösen: die Fasern verhornen, werden hart und setzen dem Eindringen des Lösemittels Widerstand entgegen. Beim Verspinnen der erhaltenen Lösung vollzieht sich die Verdampfung des Äthers zu langsam, was eine entsprechend unvollkommene Ausscheidung der Nitrozellulose zur Folge hat. Ein derartiges Kollodium ist für das Trockenspinnen untauglich, da die Fäden weder die erforderliche Festigkeit noch Trockenheit

erlangen. Benutzt man zur Herstellung des Kollodiums Nitrozellulose von mehr als 27% Wassergehalt, so ergeben sich andere Übelstände: das Kollodium verliert zunächst seinen Glanz, dann wird es trübe, milchig und weißlich und nimmt das Aussehen einer Emulsion an. Diese Wirkung beginnt bei einem Wassergehalt von ungefähr 27% und nimmt mit steigendem Wassergehalt an Stärke zu. Der erhaltene Faden entbehrt vollständig gerade derjenigen Eigenschaft, welche die Bezeichnung künstliche Seide rechtfertigt, nämlich des Glanzes; auch besitzt er nur geringe Festigkeit.

Auf Grundlage dieser Erfahrungen hat Erfinder zahlreiche Versuche mit Nitrozellulosen von 1 bis 33% Wassergehalt angestellt, um denjenigen Wassergehalt ausfindig zu machen, welcher der Nitrozellulose gegeben werden muß, um vermittels des Trockenspinnverfahrens einen bezüglich Glanz und Festigkeit einwandfreien Faden zu erzielen. Es wurde gefunden, daß dies nur mit einer Nitrozellulose von 12 bis 20% Wassergehalt ausführbar ist. Sinkt der Wassergehalt unter 12%, so erschwert die mangelhafte Verdampfung des Äthers das Trockenspinnen bis zur Unausführbarkeit, steigt der Wassergehalt über 20%, so beeinträchtigt er die Fadenqualität.

Zur Bereitung einer Nitrozellulose von 12 bis 20% Wassergehalt verfährt man am zweckmäßigsten in der folgenden Weise: Die aus dem Wascher kommende Nitrozellulose wird in einer kräftigen Presse (hydraulische Presse, Handpresse) zu einem dicken Kuchen zusammengepreßt; letzterer wird zerstückelt und in dünner Schicht an der freien Luft, in einem Luftstrom oder in sonst bekannter Weise dem Trocknen überlassen, bis der Wassergehalt auf 12 bis 20% heruntergegangen ist.

Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung von Glanzfäden mittels des Trockenspinnverfahrens aus einer Lösung von Nitrozellulose in Ätheralkohol, gekennzeichnet durch die Verwendung einer Nitrozellulose von 12 bis 20% Wassergehalt.

### **Nach Lacroix.**

#### **32. G. D. Lacroix in Brüssel.** Herstellung künstlicher Seide.

Brit. P. 2192<sup>1905</sup>, franz. P. 351265.

Nach der Erfindung wird zur Herstellung von Kollodium Nitrozellulose mit 35—45% Wasser verwendet, wie sie erhalten

wird, wenn die gewaschene Schießbaumwolle nur schwach abgepreßt wird. Dieser Wassergehalt erteilt der Nitrozellulose die Eigenschaft, bereits in einem Gemisch von 50 % Alkohol und 50 % Äther löslich zu sein, während andere Sorten Nitrozellulose ein Gemisch von 60 % Äther und 40 % Alkohol zur Lösung erfordern. Die Löslichkeit ist dieselbe wie die des bekannten Nitrozellulosehydrats mit 25—30 % Wasser.

### Nach Dietl.

#### 33. G. Dietl. Herstellung künstlicher Seide.

Franz. P. 356323, brit. P. 15 029 <sup>1905</sup>.

Nach den Angaben des Erfinders hat ein aus Nitrozellulose mit 25—30 % Wasser hergestelltes Kollodium die unangenehme Eigenschaft, Fäden zu liefern, die, wenn man mehrere Einzeläden zu einem dickeren Faden auf der Spinnmaschine vereinigen will, auf den Spulen zusammenkleben. Dieser Übelstand soll wegfallen, wenn man Nitrozellulose mit 33—38 % Wasser zur Herstellung der Lösung verwendet. Die nitrierte Zellulose wird nur abgeschleudert und 17—23 kg dann in 100 l Alkohol, Äther, Methylalkohol, Aceton usw. oder Mischungen dieser Lösungsmittel gelöst.

Die beiden folgenden Verfahren betreffen eine besondere Herstellungsweise des Kollodiums und ein neues Verfahren zum Austreiben des Kollodiums aus den Spindüsen.

### Nach Société anonyme des plaques et papiers photographiques A. Lumière et ses fils.

#### 34. Société anonyme des plaques et papiers photographiques A. Lumière et ses fils in Lyon. Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide.

D. R. P. 171752 Kl. 29<sup>b</sup> vom 30. IV. 1905 ab.

Zur Herstellung von künstlicher Seide aus Nitrozelluloselösungen benutzt man bekanntlich am häufigsten eine Lösung von Nitrozellulose in einem Alkoholäthergemisch. Solche Lösungen müssen, um in Spindüsen zu Fäden verarbeitet werden zu können, durch Filtration von den mechanischen Verunreini-

ungen befreit werden und einen bestimmten Konzentrationsgrad haben, den man bisher dadurch erreichte, daß man von vornherein bestimmte Mengen von Nitrozellulose in den genau entsprechenden Mengen des Lösungsmittels auflöste und die gewonnene, verhältnismäßig hochkonzentrierte Lösung einem Filtrationsprozeß unterwarf. Infolge des hohen Konzentrationsgrades lassen sich solche Lösungen bekanntlich nur langsam und schwer filtrieren. Andererseits ist es bekannt, daß die Nitrozelluloselösungen verhältnismäßig viel Luft einschließen, und daß der Luftgehalt die Erzeugung tadelloser Fäden verhindert bzw. daß die aus solchen Nitrozelluloselösungen hergestellten Fäden ungleichmäßig sind und leicht zerreißen. Durch Luftverdünnung oder durch Erhitzen der Lösungen kann man wohl ihren Luftgehalt verringern, gleichzeitig mit der Luft entfernt bzw. verdunstet man aber das leicht flüchtige Lösungsmittel, so daß die zum Teil luftfrei gemachte Lösung von neuem zum Ersatze des verflüchtigten einen Zusatz von frischem Lösungsmittel erhalten muß, wobei aber mit dem frischen Lösungsmittel wiederum neue Mengen Luft in die Lösung eingeführt werden.

Diesen Übelständen soll durch das vorliegende Verfahren in der Weise abgeholfen werden, daß Nitrozellulose in einem großen Überschuß eines geeigneten Lösungsmittels, z. B. Ätheralkohol, von zweckmäßig überschüssigem Äthergehalt gelöst und die Lösung nach u. U. erforderlicher Filtration einem Destillationsprozeß so lange unterworfen wird, bis sie die zur Fadenerzeugung notwendige Dichte erlangt hat, wobei während des Destillationsprozesses mit den Dämpfen des Lösungsmittels auch die in der Lösung eingeschlossene Luft entweicht. Auf diese Weise gelingt es einerseits, vollkommen luftfreie Nitrozelluloselösungen zu erlangen, andererseits dagegen lassen sich die ursprünglichen äußerst dünnen Lösungen bei weitem leichter und schneller filtrieren als die üblichen dickeren Lösungen, so daß auch die Anwendung der kostspieligen Filterpressen zu diesem Zweck nicht mehr erforderlich ist.

Es werden z. B. 300 kg gut getrockneter Nitrozellulose aufgelöst in 200 l Methylalkohol, 200 l Äthylalkohol und 1600 l Äther. Die Lösung wird unter schwachem Druck filtriert und hierauf in einen luftdicht verschlossenen und mit Rührwerken ausgestatteten Kessel gebracht, welcher am zweckmäßigsten durch

ein Wasserbad geheizt wird. Man destilliert so lange, bis etwa 1000 l Äther übergegangen sind, und hält aus diesem Grunde die Temperatur des Wasserbades annähernd auf der Höhe des Siedepunktes des Äthers (36—38°). Während des Destillationsprozesses wird das Rührwerk in ständiger Bewegung gehalten, so daß mit den in Form von Bläschen aus der Lösung entweichenden Ätherdämpfen auch die in der Lösung eingeschlossene Luft zum Entweichen gebracht wird. Durch eine Probenahme wird die Dichte der Lösung festgestellt und der Destillationsprozeß in dem Augenblick unterbrochen, in welchem die Lösung den zur Erzeugung von Fäden erforderlichen Dichtegrad aufweist. Man entfernt dann das warme Wasser des Wasserbades, ersetzt es durch kaltes Wasser und leitet die nunmehr zur Fadenerzeugung geeignete Lösung durch möglichst weite Röhren in luftdicht geschlossene Vorratsbehälter, aus denen die Lösung nach Maßgabe des Verbrauches entnommen wird.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide, gekennzeichnet durch die Verwendung von Nitrozelluloselösungen, welche dadurch erhalten sind, daß Nitrozellulose in einem großen Überschuß eines geeigneten Lösungsmittels, z. B. Ätheralkohol von zweckmäßig überschüssigem Äthergehalt, gelöst und die Lösung nach u. U. erforderlicher Filtration einem Destillationsprozeß so lange unterworfen wird, bis sie die zur Fadenerzeugung notwendige Dichte erlangt hat, wobei während des Destillationsprozesses mit den Dämpfen des Lösungsmittels auch die in der Lösung eingeschlossene Luft entweicht.

**35. Société anonyme des plaques et papiers photographiques  
A. Lumière et ses fils in Lyon.** Verfahren zum Komprimieren von  
Kollodium bei der Herstellung künstlicher Seide.

D. R. P. 168173 Kl. 29<sup>b</sup> vom 30. IV. 1905 ab.

Bekanntlich wird das Kollodium bei der Herstellung künstlicher Seide zwecks Durchpressens durch die Spinn Düsen in einem mit diesen verbundenen Zylinder komprimiert, der durch einen sich in dem Zylinder bewegenden Kolben in zwei Kammern geteilt ist, von denen die eine zur Aufnahme des Kollodiums, die andere hingegen zur Aufnahme des flüssigen Druckmittels bestimmt ist. Als solches kommt bisher lediglich Wasser zur An-

wendung. Hiermit sind Nachteile verbunden, weil das Wasser bei Undichtigkeiten in den Kollodiumraum gelangen kann und sich dann Klumpen bilden, welche die feinen Düsenöffnungen, durch die das Kollodium gedrückt werden soll, verstopfen. Auch bei völlig guter Abdichtung zwischen Kolben und Zylinder kann derselbe Übelstand dadurch hervorgerufen werden, daß die Zylinderwandung durch das Wasser genetzt wird. Um diese Mißstände zu beseitigen, wird nach dem vorliegenden Verfahren als Druckmittel an Stelle des Wassers ein Lösungsmittel für Nitrozellulose verwendet, und zwar vornehmlich Amylacetat. Dieses darf selbst in größeren Mengen in den Kollodiumraum eintreten, ohne eine Klumpenbildung hervorzurufen.

Patentanspruch: Verfahren zum Komprimieren von Kollodium bei der Herstellung künstlicher Seide, dadurch gekennzeichnet, daß als Druckmittel an Stelle von Wasser ein beliebiges Lösungsmittel für Nitrozellulose, vornehmlich Amylacetat, verwendet wird.

Die bisher behandelten Verfahren verarbeiten Lösungen von Nitrozellulosen. Abweichend davon wird in dem folgenden Verfahren eine im wesentlichen aus Nitrozellulose bestehende plastische Masse verarbeitet.

#### Nach Cadoret.

36. Das Verfahren von *Eug. Cadoret* setzt sich aus folgenden Operationen zusammen<sup>1)</sup>:

I. Vorbereitung der Zellulose. Baumwolllumpen werden mit Sodalösung behandelt, mit Seife gewaschen, gespült und in verdünnte Schwefelsäure eingelegt, danach wieder gewaschen.

II. Umwandlung der Zellulose in Nitrozellulose. Die trockne, gereinigte Zellulose wird durch halbstündiges Einlegen in ein Gemisch von 42 grädiger Salpetersäure und 66 grädiger Schwefelsäure in Dinitrozellulose übergeführt.

III. Bleichen der Nitrozellulose. Dies geschieht in einem Gemisch aus 100 kg Chlorkalk, 60 kg Aluminiumsulfat, 27 kg Magnesiumsulfat und 2000 l Wasser. Es bildet sich das unbeständige Aluminium-Magnesiumhypochlorit, welches sehr gut

---

<sup>1)</sup> L'Industrie textile 1896, S. 227—229.

bleicht. Es ist darauf zu achten, daß die Nitrozellulose nach dem Bleichen keinen Kalk mehr enthält.

IV. Auflösung der Nitrozellulose. Die gewaschene und mit Hyposulfit entchlorte Nitrozellulose wird durch hydraulischen Druck von Wasser befreit, getrocknet, gepulvert und in einem verzinkten, hermetisch verschlossenen Gefäße auf 50 kg Nitrozellulose mit einem Gemisch aus 0,800 kg Eisessig, 9,200 kg Äther, 18,400 kg Aceton, 6,600 kg Alkohol von 95<sup>o</sup> und 3,00 kg Toluol versetzt. Dem Gemisch hat man vorher noch 22 kg Seifenfirnis und 10 kg Rizinusöl zugesetzt. Die Mischung bleibt 24 Stunden sich selbst überlassen, bis sich eine gleichmäßige Paste gebildet hat.

V. Verarbeitung der Masse. Die Masse wird auf mit Dampf geheizten Zylindern durchgearbeitet, wobei sie nach 2 bis 3 Stunden konsistent und elastisch wird. Dabei werden 20 bis 25<sup>o</sup>/<sub>o</sub> der angewendeten Lösungsmittel wiedergewonnen.

VI. Einverleibung von Substanzen organischen Ursprungs. Zu der so bearbeiteten Masse läßt man eine Eisessiglösung von Gelatine, Albumin oder anderen Proteinkörpern zufließen und knetet gut durch.

VII. Spinnen. Aus der so erhaltenen plastischen Masse werden durch Auspressen aus engen Öffnungen Fäden von  $\frac{1}{10}$  bis  $\frac{1}{20}$  mm Durchmesser hergestellt. Mit einer Maschine werden am Tage 2 kg Seide erzeugt.

VIII. Passage durch Tannin. Um den Fäden Elastizität zu verleihen, werden sie mit einer Tanninlösung behandelt.

In mechanischer Hinsicht bemerkenswert sind die nachstehenden vier Verfahren.

### **37. Nach E. Oberlé und Harry Newbold.**

Neu an diesem Verfahren (franz. P. 258287, vergl. Leipziger Färber-Zeitung 1897, S. 311) ist, daß das Kollodium nicht aus den Spinnröhren herausgedrückt, sondern durch den luftverdünnten Raum herausgesaugt wird. Der zur Ausübung des Verfahrens dienende Apparat besteht aus einem beiderseits verschlossenen Glaszylinder, welcher an eine Luftpumpe angeschlossen wird. Oben auf dem Zylinder befindet sich der Behälter für die Nitrozelluloselösung, welcher durch ein Kapillarrohr mit dem Zylinder und mit der Außenluft in Verbindung steht. Wird in dem Glas-

zylinder ein Vakuum erzeugt, so tritt die Nitrozelluloselösung in Form eines dünnen Strahls aus, das Lösungsmittel verdampft sofort, und der gebildete Faden wird am Boden des Zylinders angesammelt. Das verdunstete Lösungsmittel wird durch geeignete Kondensationsapparate zurückgewonnen.

### Nach Breuer.

**38. Emil Breuer in Crefeld.** Herstellung von gefärbten oder metallglänzenden Fäden aus Kollodium.

D. R. P. 55293 Kl. 29 vom 26. I. 1890 ab.

Man überzieht eine Walze (von Metall oder anderem festen Material) zuerst mit Kollodium, darauf mit aufgelöstem Leim, dann wieder mit Kollodium und fährt so abwechselnd fort, bis man die gewünschte Stärke der Schicht erreicht hat. Die so präparierte Walze bringt man auf eine Leitspindeldrehbank und setzt diese, nachdem man einen Schneidestahl befestigt und so weit an die Walze vorgeschoben hat, daß er die Schicht durchritzt, in Bewegung. Die Walze dreht sich alsdann um ihre Achse, der Schneidestahl bewegt sich (durch die Konstruktion der Drehbank bedingt) in der Längsrichtung der Walze und durchschneidet die Schicht in Spirallinien. Der Faden ist dann zum Spulen fertig und läßt sich von der Walze abhaspeln.

### Nach Crespin.

**39. Lucien Crespin in Paris.** Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Seide, künstlichen Roßhaares oder Strohes.

Brit. P. 27565 <sup>1904</sup>, franz. P. 342077.

Eine Lösung von 12—20 T. trockener Nitrozellulose in einem Gemisch aus 36 T. Methylalkohol, 48 T. Äthylalkohol, 12 T. Äther und 4 T. Rizinusöl, Palmöl oder Glycerin läßt man aus runden, schlitzförmigen oder gewellten Öffnungen in einen Zylinder austreten, der in der Austrittsrichtung der Fäden von Wasser durchströmt wird. Das Wasser, dessen Strömungsgeschwindigkeit geregelt werden kann, nimmt das Lösungsmittel auf und wirkt auf die zunächst gelatinös ausgefällten Fäden streckend. Am oberen Ende des Zylinders wird das Wasser mit dem Lösungsmittel abgezogen, während die Fäden weitergehen und aufgewickelt werden.

Das mit Lösungsmittel beladene Wasser wird durch Erhitzen von den flüchtigen Lösungsmitteln befreit, welche wiedergewonnen werden. Die Nitrozelluloselösung wird nicht sehr stark gemacht, dünne Lösungen haben den Vorteil, daß ein nur geringer Druck zum Austreiben des Kollodiums angewendet zu werden braucht und die Leitungen daher aus Glas, Ebonit oder ähnlichem Material bestehen können. Statt runder Spinnöffnungen können auch flache oder gewellte angewendet werden. Sie werden in einem Platinblech angebracht, welches in einer mit einem nach innen umgebogenen Rande versehenen Glasröhre durch einen Gummiring befestigt ist.

**Nach Société anonyme fabrique de soie artificielle  
de Tubize.**

**40. Société anonyme fabrique de soie artificielle de Tubize.**

Behandlung künstlicher Seide.

Franz. P. 358987.

Nitrozelluloseseide wird direkt auf Bobinen gesponnen, die dann in einen Kessel mit Flüssigkeitsein- und -auslaßröhre gebracht werden. Durch Waschen mit Wasser wird nun zunächst der Alkohol entfernt und durch Rektifikation der Waschflüssigkeit wiedergewonnen. Dann wird in demselben Apparat mit erst schwächerer, gebrauchter, dann stärkerer frischer Denitrierflüssigkeit denitriert, gewaschen und gebleicht. Nach abermaligem Waschen wird im Luftstrom getrocknet.

Das Verfahren hat den Vorzug, schnell, gefahrlos und sparsam zu arbeiten, die Gesundheit der Arbeiter wenig zu gefährden und ein gleichmäßiges, festes Produkt zu liefern.

Es folgen verschiedene Verfahren, welche die Nachbehandlung fertiger Kollodiumseide, besondere Denitrierungsverfahren u. dergl. zum Gegenstand haben.

**Nach Turgard.**

**41. H. D. Turgard in Nanterre, Frankreich.** Verfahren zum Denitrieren von Nitrozellulose.

Amer. P. 508124, franz. P. 218759.

Das bisher zum Denitrieren von Nitrozellulose verwendete Ammoniumsulfid und -hydrosulfid und die Alkalihydrosulfide geben

durch Abscheidung von Schwefel leicht Veranlassung zur Fleckenbildung. Dies soll vermieden werden durch gleichzeitige Verwendung eines Metallsulfids, z. B. von Silbersulfid und Ammoniumhydrosulfid. Silbersulfid wird zu etwa 2 g im Liter in Ammoniumhydrosulfid gelöst und die zu denitrierenden Nitrozellulosefäden bei nicht über 20<sup>0</sup> C. in die Lösung eingebracht. Etwa eingetretene Färbung wird durch ein Bleichmittel, z. B. Wasserstoffsuperoxyd, beseitigt. Statt des Silberoxyds sind andere in Ammoniumhydrosulfid lösliche Sulfide verwendbar.

### Nach Knöfler.

Sowohl das Bronnert-Schlumbergersche<sup>1)</sup> wie das Chardonnet'sche Zusatzpatent vom 22. XII. 1893 zum franz. P. 231230<sup>2)</sup> erwähnen Aldehyde als Zusatz zu den Lösungsmitteln für Nitrozellulose. Nach Chardonnet soll der Aldehydzusatz die Löslichkeit der Nitrozellulose und die Fließbarkeit des daraus hergestellten Kollodiums erhöhen. In dem folgenden Patent wird Aldehyd zur Denitrierung der aus Nitrozellulose hergestellten Fäden verwendet. Das Verfahren, welches künstliche Seide nicht für Textilizwecke herstellt, sondern dem Gemisch, welches zur Bildung der Fäden dienen soll, einen Zusatz bestimmter anorganischer Salze gibt, um die aus dem erzeugten Gewebe nach der Veraschung hinterbleibenden Skelette als Glühkörper für Gasglühlicht verwenden zu können, bietet in der Darstellung der künstlichen Seide selbst nichts wesentliches Neues; des eigentümlichen Denitrierprozesses wegen sei es aber hier erwähnt.

#### 42. Dr. Oskar Knöfler in Charlottenburg. Verfahren zur Darstellung von Glühkörpern für Gasglühlicht.

D. R. P. 88556 Kl. 26 vom 29. III. 1894 ab, brit. P. 11038 <sup>1895</sup>, amer. P. 593106.

Der Lösung von Nitrozellulose in Ätheralkohol werden Salze der Leuchterden (Edderden), am besten in Alkohol gelöst, zugesetzt. Nicht in Alkohol lösliche Verbindungen werden in feinsten Verteilung dem Kollodium zugesetzt. Das so erhaltene Gemisch

<sup>1)</sup> S. Seite 42—44.

<sup>2)</sup> S. Seite 24.

von Kollodium mit anorganischen Salzen, dem nach Bedarf noch andere organische Substanzen fest oder gelöst zugesetzt werden (Zucker, Kampfer u. dergl.) wird unter Druck aus kapillaren Röhrchen ausgepreßt (eventuell durch Luftleere ausgesaugt) und der so entstandene Faden entweder in warmer Luft getrocknet oder durch Passierenlassen durch Wasser fixiert; besser noch geschieht die Fixierung durch Flüssigkeiten, die, wie Benzol, Petroläther, Toluol, Schwefelkohlenstoff u. dergl. die Eigenschaft haben, den Alkohol und Äther zu extrahieren, ohne die im Faden enthaltenen anorganischen Salze herauszulösen. Man erhält so Fäden, die ohne weiteres aufgehaspelt, versponnen und verwebt werden können. Die Verbrennung solcher Fäden bzw. daraus hergestellter Gewebe oder dergl. geht nun aber, sofern nicht andere organische Stoffe, wie Zucker, Kampfer und ähnliches beigemischt sind, so energisch vor sich, daß es schwer ist, gute, haltbare Glühkörper zu bekommen. Deshalb ist es notwendig, den Faden vorher zu denitrieren. Die hierzu bisher gebräuchlichen Reduktionsmittel, welche in wässriger Lösung zur Verwendung kommen, sind im vorliegenden Falle weniger geeignet, da durch das Wasser auch ein Teil der dem Faden einverleibten anorganischen Salze herausgezogen würde. Diesem Übelstande ließe sich dadurch begegnen, daß der oben genannten Fixierungsflüssigkeit (Benzin, Benzol u. dergl.) etwas Formaldehyd beigemischt würde, so daß Fixierung und Denitrierung gleichzeitig erfolgen. Besser ist es aber, die Denitrierflüssigkeit längere Zeit einwirken zu lassen und daher den einfachen oder versponnenen oder verwebten Faden länger in der genannten Denitrierflüssigkeit, in welcher auch der Formaldehyd durch ein anderes passendes Reduktionsmittel, z. B. Hydroxylamin u. a. ersetzt werden kann, liegen zu lassen. Aus solchen Fäden hergestellte Glühstrümpfe zeichnen sich durch außerordentliche Festigkeit aus und lassen sich besser formen als anders hergestellte Glühstrümpfe. Auch ihr Lichtemissionsvermögen ist besser.

Der Knöflersche Glühkörper hat in der Fachliteratur eine beifällige Kritik erfahren, vergl. W. Gentsch, Glühkörper für Gasglühlicht, Berlin 1899, S. 11 bis 14, und ist in großen Mengen fabrikmäßig hergestellt worden.

Über ähnliche Verfahren vergl. die amerikanischen Patente 365832, 367534, 430508, 439882, 516079, 516080 sowie die britischen Patente 7429 <sup>1896</sup>, 12056 <sup>1896</sup>, 26381 <sup>1897</sup>, 3770 <sup>1898</sup>.

**Nach Strehlenert.**

Ein sowohl dem bereits mehrfach erwähnten Chardonnetschen franz. P. 231230, Zusatz vom 22. XII. 1893 als dem Knöflerschen Denitrierverfahren mittels Formaldehyd nahestehendes Verfahren ist das folgende von

**43. Robert Wilhelm Strehlenert in Stockholm. Neues Lösungsmittel für Nitrozellulose.**

Brit. P. 22540<sup>1896</sup>.

Die künstliche Seide, die in bekannter Weise aus Zellulose hergestellt wird, hat nicht so allgemeine Verbreitung gefunden, als erwartet wurde. Dies liegt hauptsächlich an dem Verhalten der Kunstseide gegen Wasser. Im feuchten Zustande verliert sie etwa 90% ihrer Festigkeit, was ihre weitere Behandlung, namentlich das Färben, sehr erschwert. Die vorliegende Erfindung will der künstlichen Seide ihre Hygroskopizität, d. h. ihr Bestreben, Wasser zu absorbieren, nehmen. Das Verfahren besteht darin, dem Lösungsmittel für die Nitrozellulose Formaldehyd, Acetaldehyd, Paraldehyd, Benzaldehyd oder andere Aldehyde zuzusetzen oder die ausgezogenen Fäden mit einer Lösung dieser Aldehyde zu behandeln. Die Eigenschaft des Formaldehyds, mit Gelatine eine in Wasser unlösliche Verbindung zu geben, ist allbekannt und vielfach benutzt. Nach vorliegender Erfindung wird diese Eigenschaft des Formaldehyds und anderer Aldehyde auf andere stickstoffhaltige Körper, insbesondere auf künstliche Seide aus Nitrozellulose angewendet, um diesen Körper widerstandsfähiger gegen Wasser zu machen, und es hat sich gezeigt, daß die Widerstandsfähigkeit gegen Wasser in hohem Grade zunimmt. Die Aldehydmenge, die dem Lösungsmittel für die Nitrozellulose oder dem Bade, mit dem der fertige Faden vor der Denitrierung behandelt wird, zugesetzt werden soll, beträgt ungefähr 15% vom Gewichte der Nitrozellulose. Da Formaldehyd und die andern oben genannten Aldehyde in Mischung mit Äthyl- oder Methylalkohol, Äther u. a. m. ein sehr gutes Lösungsmittel für Nitrozellulose darstellen, ist es am vorteilhaftesten, die Aldehyde vor der Auflösung der Nitrozellulose zuzusetzen.

**44. Nach A. Loncle und H. Chartrey.**

Das Verfahren besteht darin, daß man die künstliche Seide mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Schwefeläther und Methylalkohol, dem man 1% Aceton zugesetzt hat, behandelt. Man läßt die Fäden 17 Stunden in dieser Mischung und trocknet danach an der Luft. Das Verfahren soll eine ganz außerordentliche Zunahme der Festigkeit der Seide zur Folge haben<sup>1)</sup>.

**Nach Richter.****45. Dr. Hugo Richter in Berlin.** Denitrierverfahren für verarbeitete Nitrozellulose.

D. R. P. 125392 Kl. 29<sup>b</sup> vom 1. II. 1901 ab, brit. P. 12695<sup>1901</sup>,  
österreich. P. 13163 Kl. 29<sup>b</sup>.

Das vorliegende Verfahren zur Denitrierung der Nitrozellulose besteht darin, daß die verarbeitete Nitrozellulose in saurer Lösung mit den Salzen der niederen Oxydationsstufe eines Metalles, welches auch höhere Oxydationsstufen bildet, behandelt wird. Als Metallsalze, welche sich für die Denitrierung der Nitrozellulose besonders eignen, hat sich Kupfer in seinen Oxydulverbindungen besonders bewährt. Namentlich wirkt Cuprochlorid und Cuproxychlorid in saurer Lösung vollständig denitrierend. Außer den Cuprosalzen sind auch Ferro-, Mangano-, Chromo-, Stibio-, Stanno-, Quecksilberoxydul- und Cobaltosalze, sowie die Ferro- oder Metalloxyanverbindungen verwendbar. Man kann die Salze einzeln oder miteinander gemischt verwenden.

Die Säuren, welche verwendet werden, sind je nach dem gewünschten Grade der Denitrierung und deren Verlaufe zu wählen. Von Einfluß für die Auswahl der Säuren ist auch die Natur der verwendeten Metallsalze. Bei Anwendung der Cuprosalze hat sich besonders Salzsäure als vorteilhaft erwiesen.

Bei der Denitrierung können Lösungs- und Quellungsmittel der Nitrozellulose vorteilhaft zugesetzt werden, z. B. Alkohol, Äther, neutrale und saure Ester, Ketone, indifferente Kohlenwasserstoffe und deren Derivate (Chlor-, Nitro-, Aminverbindungen), Glycerin, Epichlorhydrin, Terpentin, Kautschuklösungen, Leim (besonders Fischleim) und dergleichen. Durch derartige

<sup>1)</sup> Moniteur de la teinture, 41, S. 66.

Zusätze wird die Denitrierung vollständiger und glatter, während die Faserfestigkeit, die sonst bei der Denitrierung meist leidet, erhalten bleibt. Bei der Wahl der Zusätze entscheidet die Natur der verwendeten Metallsalze, ebenso wie es maßgebend ist, ob man die Festigkeit und Struktur des behandelten Produktes erhalten will. Bei Anwendung von Kupfersalzen ist z. B. die Anwendung der erwähnten Zusätze nicht unbedingt erforderlich.

Ein besonderer Vorteil des vorliegenden Verfahrens besteht darin, daß die abgespaltenen Stickstoffverbindungen, namentlich das Stickstoffoxyd die regenerierte Zellulose bleicht, und daß die Stickstoffverbindungen quantitativ regenerierbar sind und so bei der Denitrierung wiedergewonnen und nutzbar gemacht werden können.

Die Säuremenge kann nach dem vorliegenden Verfahren auf die zur Bildung der höheren Oxydstufe notwendige Menge beschränkt werden. Es ist dies besonders bei Anwendung von Cuprosalzen möglich. Die Säure kann so schwach gewählt werden, daß die Faser nicht angegriffen wird.

Es können auch Zusätze gemacht werden, welche die angewendeten Salze lösen. Bei Cuprosalzen können z. B. Alkali-thiosulfate, Ammonsulfat, Chloralkalien, Erdalkalichloride, die Chloride des Eisens, Zinks und Mangans verwendet werden.

Ein weiterer Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß eine Bewegung der zu denitrierenden Nitrozellulose, die sonst notwendig ist, unterbleiben kann. Hierdurch wird die Wiedergewinnung der Stickstoffoxyde besonders vollständig erreicht. Man kann die Stickstoffoxyde fortlaufend absaugen und durch Oxydation regenerieren oder mit Schwefelsäure absorbieren. Auch eine Regenerierung in Plattentürmen oder dergleichen ist möglich.

Die zur Denitrierung angewendeten Metalloxydulsalzlösungen können regeneriert werden, wobei es möglich ist, die zugesetzten Lösungs- und Quellungsmittel der Nitrozellulose unangegriffen zu erhalten, so daß sie in dem Denitrierungsprozesse nicht verloren gehen, sondern immer wieder verwendet werden können. Bei Cuprolösungen kann die Regenerierung der aus den Denitriergefäßen abgelassenen Flüssigkeit, welche nun Cuprisalz enthält, durch Zusatz von Kochsalz und Einleiten von Schwefeldioxyd erfolgen. Die Regenerierung kann auch durch Zugabe von metallischem Kupfer geschehen. Eine andere Regenerierungsart

besteht darin, daß das entstandene Oxydsalz durch die Oxydulverbindung eines anderen Metalles reduziert wird, z. B. Cuprichlorid oder Stannichlorid durch Eisenchlorür. Auch weitere Verfahren sind anwendbar. Man kann z. B. das Metall elektrolytisch oder durch ein anderes ausscheiden, z. B. Kupfer durch Eisen, und in beliebiger Weise verwenden, bezw. mit dem erhaltenen metallischen Kupfer neue Quantitäten Cuprichlorid reduzieren.

Bemerkenswert ist, daß die denitrierte Faser nach dem vorliegenden Verfahren wasserbeständiger ist als die nach den bekannten Verfahren denitrierte Faser.

Vor der bekannten Denitrierung durch Schwefelalkalien hat das vorliegende Verfahren den Vorteil, daß eine Schwefelablagerung auf der Faser ausgeschlossen ist, daß die Bewegung der zu denitrierenden Produkte nicht notwendig ist und eine völlig egale Färbung der Strähnen stattfinden kann.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Denitrierung von verarbeiteter Nitrozellulose, dadurch gekennzeichnet, daß die verarbeitete Nitrozellulose der Einwirkung von Metalloxydulsalzen, die in Metalloxydsalze überführbar sind, in saurer Lösung ausgesetzt wird, wobei die Verwertung der Stickstoffoxyde und die Regenerierung der Metallsalzlösungen stattfinden kann.

2. Die Ausführungsform des unter 1. geschützten Verfahrens, gekennzeichnet durch die Verwendung von Cuproverbindungen, namentlich Cuprochlorid oder Cuprooxychlorid in salzsaurer Lösung.

3. Die Ausführungsform des unter 2. geschützten Verfahrens, gekennzeichnet durch Zusatz von Salzen, welche Cuproverbindungen zu lösen vermögen.

4. Die Ausführungsform des unter 1. bis 3. geschützten Verfahrens, gekennzeichnet durch einen Zusatz von Lösungsmitteln oder Quellungsmitteln für Nitrozellulose.

**46. Dr. Hugo Richter in Berlin. Denitrierverfahren für verarbeitete Nitrozellulose.**

D. R. P. 139442 Kl. 29<sup>b</sup> vom 7. VI. 1901 ab, Zus. z. P. 125392 vom 1. II. 1901.

Durch weitere Versuche des Erfinders hat sich gezeigt, daß Kupferoxydul und seine Verbindungen nicht bloß in saurer Lösung

die Nitrozellulose denitrieren. Im Hauptpatent wurde ausgeführt, daß Cuproverbindungen sich auch deshalb besonders zur Denitrierung eignen, weil durch Anwendung von Lösungsmitteln für Cuproverbindungen, die zur Denitrierung erforderliche Säure bis auf die theoretische Menge reduziert werden kann. Dieser Umstand ist von größter Bedeutung, da die Denitrierung um so schonender ist, je verdünnter die Säure ist. Es zeigte sich nun, daß die Säure, die zum Lösen der Cuproverbindungen gebraucht wird, vollständig durch Ammoniak abgesättigt werden kann, so zwar, daß die Denitrierung in ammoniakalischer Lösung vor sich geht. Ebenso lassen sich die Cuproverbindungen direkt in Ammoniak auflösen, worauf dann in dieser ammoniakalischen Lösung denitriert werden kann, da Cuproammoniumverbindungen leicht in Kupferoxydammoniak übergehen.

Man nimmt z. B. auf 1 kg Kunstseide

1. etwa 2,5—6 kg Kupferchlorür (je nach dem Stickstoffgehalte der Nitrozellulose und dem Gehalte des verwendeten Kupferchlorürs an  $\text{CuCl}$ ),

2. die 5—20fache Menge Ammoniak, je nach dessen Konzentrationsgrade und berechnet auf das Gewicht des nach 1. angewendeten Kupferchlorürs. Wendet man Lösungsmittel für Kupferchlorür an, z. B. Kochsalz, Salmiak, Ammonsulfat usw., so nimmt man z. B. 5—10 kg Kochsalz und dann die zur weiteren Lösung des Kupferchlorürs notwendige Ammoniakmenge, das sind etwa 5—12 kg Ammoniak,

3. fügt man so viel Wasser hinzu, daß die Gesamtlösung schließlich etwa 1—5% Ammoniak enthält.

Die Denitriertemperatur richtet sich nach der Konzentration der Lösung und nach der gewünschten Beschaffenheit des Endproduktes und liegt etwa zwischen 20 und 80° C.

Patentansprüche: 1. Abänderung des Verfahrens des Patentes 125392 zur Denitrierung fertiger Nitrozelluloseprodukte durch Kupfer und seine Oxydulverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß die Cuproverbindungen in ammoniakalischer Lösung bei oder ohne Gegenwart von metallischem Kupfer verwendet werden, wobei in sinngemäßer Abänderung die im Hauptpatente geschilderte Verwertung der Stickoxyde und Regenerierung der Denitrierlaugen stattfinden kann.

2. Ausführungsform des unter 1. geschützten Verfahrens, gekennzeichnet durch Zusatz der im Hauptpatente angeführten Salze, welche Cuproverbindungen zu lösen vermögen.

3. Ausführungsform des unter 1. und 2. geschützten Verfahrens, gekennzeichnet durch die im Hauptpatente angeführten Lösungs- und Quellungsmittel für Nitrozellulose.

Das Denitrieren von Nitrozelluloseseide mit Kupferchlorür in salzsaurer oder ammoniakalischer Lösung erwähnt auch das franz. P. 349134 von L. Bergier.

**47. Dr. Hugo Richter in Berlin.** Denitrierverfahren für verarbeitete Nitrozellulose.

D. R. P. 139899 Kl. 29<sup>b</sup> vom 30. VII. 1901 ab. Zus. z. Pat. 125392 vom 1. II. 1901.

Wie im Hauptpatent 125392 und in dem Zusatzpatent 139442 (s. S. 63 u. 65) ausgeführt wurde, sind Cuproverbindungen ein ausgezeichnetes Denitrierungsmittel für Nitrozellulose jeder Art.

Durch weitere Versuche hat sich gezeigt, daß Cuproverbindungen nicht nur in saurer und ammoniakalischer Lösung die Nitrozellulose denitrieren, sondern daß Cuproverbindungen auch ohne Säure und ohne Ammoniak bei bloßer Gegenwart von Alkalichloriden, z. B. Chlornatrium, Chlorkalium, Chlorammonium u. a., ein gutes Reduktionsmittel für verarbeitete Nitrozellulose darstellen.

Auf 1 kg Nitrozellulose, Kunstseide, Films usw. nimmt man z. B.

1. etwa 2,5 bis 6 kg Kupferchlorür (je nach dem Stickstoffgehalt der Nitrozellulose und dem Gehalte des verwendeten Kupferchlorürs an Cu Cl);

2. 20 bis 50 kg Kochsalz (bei Anwendung von Chlorammonium nur etwa 30 kg davon) und mindestens so viel Wasser, daß je nach der Temperatur der Denitrierlösung kein Auskristallisieren stattfindet. Die Temperatur kann etwa auf 25 bis 100° C. gehalten werden und richtet sich nach der gewünschten Beschaffenheit des denitrierten Produktes.

Oder man nimmt auf 1 kg Nitrozellulose:

1. etwa 4 bis 10 kg Kupferchlorid, gelöst in etwa 40 bis 100 l Wasser;

2. etwa 20 bis 30 kg Kochsalz bezw. etwa 20 kg Salmiak;

3. etwa 3 bis 6 kg metallisches Kupfer.

Die Temperatur kann zwischen 25 bis 100° C. gehalten werden.

Patentansprüche: 1. Abänderung des Verfahrens des Patentes 125392 zur Denitrirung fertiger Nitrozelluloseprodukte durch Kupferoxydulverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß Cuprosalze, besonders Kupferchlorür in Lösung von Alkalichloriden, Chlorammonium, Erdalkalichloriden oder ähnlichen Lösungsmitteln mit oder ohne Zusatz von metallischem Kupfer, aber ohne Zusatz von Säure und Ammoniak fertig gebildet oder während ihrer Darstellungsweise zur Verwendung gelangen.

2. Ausführungsform des unter 1. geschützten Verfahrens, gekennzeichnet durch den Zusatz der im Hauptpatent angeführten Lösungs- und Quellungsmittel für Nitrozellulose.

3. Ausführungsform des im Hauptpatent angeführten Verfahrens zur Regenerierung der Kupferlösung und Nutzbarmachung der Stickoxyde bei den Verfahren nach 1. und 2. in sinngemäßer Anwendung<sup>1)</sup>.

Besondere Bedeutung wird in neuerer Zeit auf möglichste Verbilligung des Betriebes durch Wiedergewinnung der zum Lösen der Nitrozellulose verwendeten Lösungsmittel, besonders des Alkohols und Äthers, gelegt. Hierfür kommen folgende Patente in Betracht:

#### **Nach Denis.**

**48. J. M. A. Denis in Reims (Frankr.).** Vorrichtung zur Wiedergewinnung der Lösungsmittel der Nitrozellulose für Maschinen zum Spinnen von Kollodiumseide.

D. R. P. 165331 Kl. 29<sup>b</sup> vom 23. IV. 1904 ab, schweiz. P. 33571.

Der Gegenstand der Erfindung besteht in einer Vorrichtung für Maschinen zum Spinnen von Kollodiumseide, welche die Wiedergewinnung der Lösungsmittel für die Nitrozellulose — Äther und Alkohol — ermöglichen soll.

---

<sup>1)</sup> E. Herzog teilte 1903 mit, daß das Richtersche Verfahren von der Kunstfäden-Gesellschaft in Jülich ausgeübt werde (Bericht über den V. internationalen Kongreß für angewandte Chemie in Berlin, Band II, S. 933).

Diese Wiedergewinnung erfolgt unter Anwendung einer geeigneten Flüssigkeit, welche in einem geschlossenen Kreis unter solchen Bedingungen in bezug auf die sie durchlaufenden Kollodiumfäden läuft, daß einerseits die Ätherdämpfe sich abscheiden und in einem geeigneten Behälter kondensieren können und andererseits der Alkohol sich in der Flüssigkeit löst, die nach genügender Sättigung zu seiner Wiedergewinnung destilliert wird.

Die Vorrichtung gestattet ferner bei Anwendung einer geeigneten Reduktionsflüssigkeit gleichzeitig mit der Wiedergewinnung des Ätheralkohols noch die Denitrirung des aus den Spinnöffnungen austretenden Gespinstes.

In diesem Falle ermöglicht vorliegende Vorrichtung eine besonders vorteilhafte Einwirkung dieser Flüssigkeit, weil sie die Anwendung einer Flüssigkeit von hoher Temperatur und einen verhältnismäßig langen Aufenthalt des Fadens in diesem Bade vorsieht.

Fig. 14 der Zeichnung zeigt an einer Gesamtdarstellung einer Maschine zum Spinnen der Kollodiumseide die Vorrichtung zur Wiedergewinnung der Lösungsmittel.

Fig. 15 zeigt im einzelnen in größerem Maßstab eine der Spinnformen bezw. Preßdüsen an dem Zirkulationsrohr für die Wiedergewinnungsflüssigkeit.

Fig. 16 und 17 sind von oben gesehene Teilschnitte nach A-A bezw. B-B in Fig. 14, welche eine jederseits verschiedene Ausführungsform der Austrittsteile für das Gespinst zeigen, und zwar Fig. 16 eine solche für eine konstante Fadennummer, Fig. 17 eine solche für beliebig starke Nummern.

Mit den Spinnformen 6, welche in bekannter Weise durch die Zuleitungen 5 gespeist werden, ist die aus dem geschlossenen Kreis bestehende Anordnung in Verbindung gebracht, welche sich einmal aus der Leitung für eine zur Trennung bezw. Lösung der wiederzugewinnenden Dämpfe geeigneten Flüssigkeit und ferner aus einer Kondensationseinrichtung für diese Dämpfe zusammensetzt, die aufgefangen und somit während des Spinnvorgangs selbsttätig wiedergewonnen werden. Die Zirkulation der zur Lösung dienenden Flüssigkeit wird durch Rohre 9 bewirkt, welche einerseits mit den Stützen 8 mittels hermetisch dichtender Scheiben 10 auf die die Spinnformen 6 tragende Mutter 7 aufgesetzt und andererseits mit der Behälteranordnung 14 unter Einschaltung eines mit Hahn 13 und Gelenkstützen 11 versehenen

Rohres 12 verbunden sind. Die Rohre 9 führen unten zu einem von der Abflußleitung 36 sich abzweigenden Sammelrohr 19. In

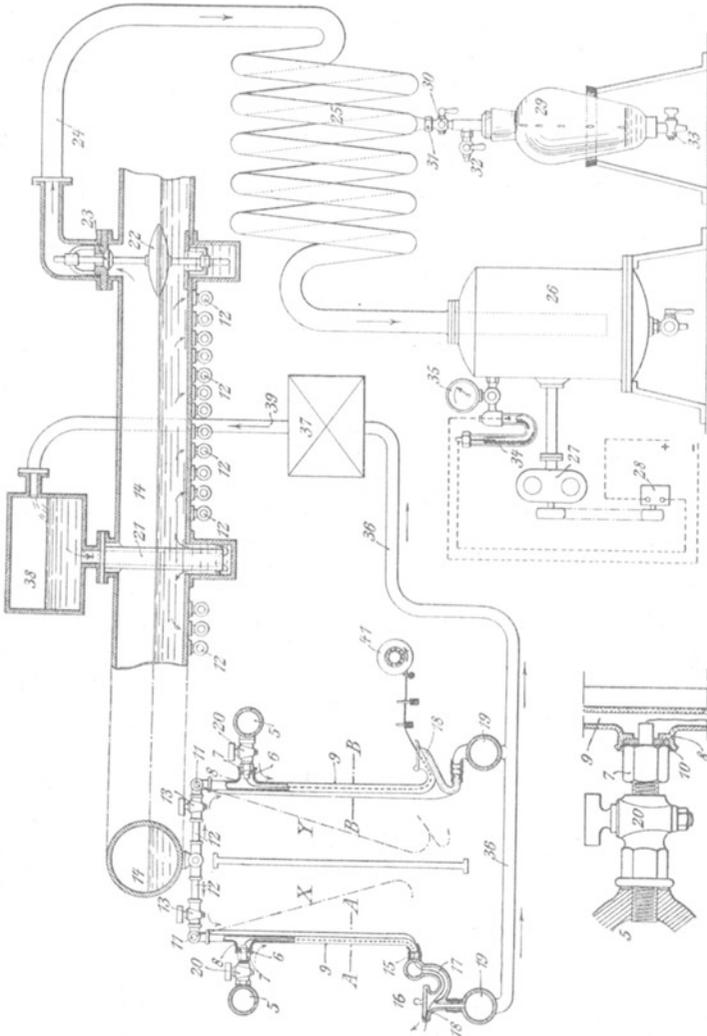


Fig. 14.

Fig. 15.

36 ist eine Pumpe 37 eingeschaltet, deren Ausfluß durch die Leitung 39 zu dem Hochbehälter 38 und durch ein Tauchrohr 21 zum Sammelbehälter 21 führt.

Wie in Fig. 14 (Seite x) und 16 bzw. in Fig. 14 (Seite y) und 17 dargestellt ist, kann die Verbindung der Rohre 9 mit dem Sammelrohr 19 nach der zu wählenden Spinnart getroffen werden. Bei der Anordnung Fig. 14 und 16, die zum Spinnen einer gleichbleibenden Fadennummer bestimmt ist, ist das Rohr 9 unten durch eine Schlauchhülse 15 an einen wagerechten gläsernen Kollektor 16 angeschlossen, in welchen alle Fäden zusammenlaufen, und der wieder mit dem senkrechten Kollektor 17 verbunden ist; letzterer endigt in ein Schalenmundstück 18, das mit einem Abflußstutzen unten am Sammelrohr 19 angeschlossen ist.

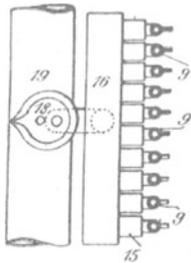


Fig. 16.

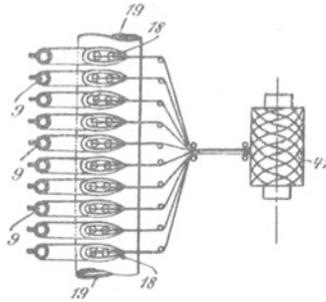


Fig. 17.

Bei der Anordnung Fig. 14 und 17, die für das Spinnen aller möglichen Fadennummern bestimmt ist, ist ein besonderes Mundstück 18 für jeden Faden zwischen jedem Rohr 9 und dem Sammelrohr 19 eingefügt, und die Vereinigung der Fäden erfolgt hier in mehr oder weniger großer Zahl außen auf den hierzu vorgesehenen Spulen 41.

Bei beiden Anordnungen können durch die Gelenkstutzen 11 die Rohre 9 abgehoben und in dieser Lage gehalten werden, wenn man die von den Muttern 7 getragenen zum Auswechseln eingerichteten Spinnformen 6 ändern, ausbessern oder ersetzen muß.

Der obere Behälter 14, in welchem, wie weiter unten ausgeführt werden wird, sich die von der kreisenden Flüssigkeit mitgerissenen Dämpfe sammeln, ist mit einer Kondensations-einrichtung für die Dämpfe verbunden. Diese besteht aus einem Schlangenrohr 25, welches zwischen einem von dem Schwimmer 22 bewegten, in einem von dem Sammelrohr 14 abgezwigten Kniestück eingebauten Ventil 23 und einem Saugwindkessel 26 ein-

geschaltet ist; in letzterem unterhält eine Luftpumpe 27, die durch einen Elektromotor 28 angetrieben wird, ein konstantes Vakuum, und zwar ein sehr geringes, von nur wenigen Zentimetern Wassersäule, was von einem Manometer 35 angezeigt und selbsttätig durch eine Röhre mit einer Quecksilbersäule 34 geregelt wird. Letztere wirkt durch den elektrischen Strom auf den Elektromotor 28 ein und beeinflusst seinen Gang entsprechend der Wirkungsweise der ganzen Vorrichtung. An den Windungen des Schlangenrohres 25 sind bei 31 Glasbehälter 29 mit Hähnen 30 und Lufteinlaßhähnen 32 angebracht; außerdem haben diese Behälter 29 an ihrem unteren Ende noch einen Abfaßhahn 33.

Die Wirkungsweise der Vorrichtung ist folgende:

Aus dem Behälter 14, welcher eine genügende Menge geeigneter Lösungsflüssigkeit von einer höheren Temperatur als die Siedetemperatur des Äthers haben muß, fließt nach Öffnen der Hähne 13 diese Flüssigkeit, welche auch Wasser sein kann, durch die Gelenkstutzen 11 in das Rohr 9 und darauf unter Durchgang durch die Zwischenteile je nach der zu wählenden Spinnart (Fig. 14 und 16 bzw. Fig. 14 und 17) in das Sammelrohr 19. Sodann werden die Hähne 20 des Kollodiumrohres 5 geöffnet. Es tritt ein Faden aus, welcher im Augenblick seines Austrittes unter Abschluß der Außenluft, wo auch noch keine Verengung der Austrittsöffnung stattfindet, mit der heißen Flüssigkeit in Berührung kommt. Da die konstante Temperatur, auf welcher diese gehalten wird, erheblich höher ist als die des Siedepunktes des einen der beiden Lösungsmittel, des Äthers, so scheiden sich dessen Dämpfe, zumal in diesem Moment eine sie einschließende erhärtete Haut noch nicht besteht, sie also frei werden können, aus und steigen, entgegengesetzt der Richtung des aus dem Behälter 14 fließenden Wassers an dem Rohr 9 entlang nach oben. Die Strömung des Wassers ist dabei in Wirklichkeit aufs äußerste verringert, und zwar durch eine Verengung des Durchmessers der Rohre 9 an der Stelle unterhalb des Fadenauftritts, so daß sich die Flüssigkeitssäule bei 8 und bis zum Behälter 14 nahezu in Ruhe befindet. Die in den Rohren 9 hochsteigenden Ätherdämpfe treten schließlich in den durch Rohr 21 gespeisten Behälter 14 und sammeln sich in seinem oberen Teil.

Bei der Inangansetzung des Apparates ist der Behälter 14 vollständig gefüllt. Sobald die Ätherdämpfe eintreten und sich

oben sammeln, drücken sie den Flüssigkeitsspiegel langsam herab. Ist der Wasserspiegel auf eine regelbare Grenze gesunken, so öffnet der Schwimmer 22 das Ventil 23 und läßt die Ätherdämpfe oben aus dem Behälter 14 entweichen und in die Leitung 24 und das Schlangrohr 25 treten, in welchem die Temperatur genügend niedrig gehalten wird, um die Ätherdämpfe zu kondensieren. Der kondensierte Äther fließt dann in eine Reihe von Glasbehältern 29, die unter den Windungen des Schlangrohres in der erforderlichen Anzahl angeordnet sind. Hat die Ätherflüssigkeit im Behälter 29 einen bestimmten Höhestand erreicht, so wird er durch Schließen des bei 31 an das Schlangrohr angeschlossenen Hahnes 30 ausgeschaltet. Die Flüssigkeit kann dann nach Öffnen des seitlichen Lufthahnes 32 mittels des unteren Hahnes 33 abgelassen werden. Nach Schließen dieses Hahnes und des Lufthahnes wird durch Öffnen des Hahnes 30 der Behälter wieder eingeschaltet. Die Wiedergewinnung des Äthers vollzieht sich auf diese Weise intermittierend, und zwar jedesmal dann, wenn eine bestimmte Menge der angesammelten Ätherdämpfe den Wasserspiegel im Behälter 14 auf eine ebenfalls bestimmte Höhe herabgedrückt hat. Sobald das Wasser infolge des Saugens der Pumpe 27 wieder steigt, sperrt der Schwimmer 22 durch Ventil 23 die Verbindung mit der Leitung 24, 25, 26 und Pumpe 27 ab.

Während der Äther im Wasser sehr wenig löslich ist, ist die Löslichkeit des Alkohols darin sehr groß. Dieses Wasser gelangt aus den Sammelrohren 19 durch die Leitung 36 in die Pumpe 37, die es durch die Leitung 39 in den Behälter 38 hebt und aus letzterem schließlich wieder durch das Tauchrohr 21 in den Behälter 14. Dasselbe Wasser, das an einer Stelle der Leitung durch einen außen beheizten Behälter auf gleicher Temperatur gehalten wird, wird so lange benutzt, bis eine an einer geeigneten Stelle der Leitung entnommene Probe anzeigt, daß das Wasser genügend mit Alkohol gesättigt ist. Es wird dann eine bestimmte Menge dieses gesättigten Wassers abgezogen und eine gleiche Menge alkoholfreien Wassers gleicher Temperatur eingelassen. Das abgezogene Wasser wird einem bekannten Destillationsverfahren unterworfen, um den Alkohol abzuscheiden.

Die Vorrichtung gestattet die Anordnung eines gemeinsamen Sammelbehälters 14, an welchen alle über den Kollodiumbehältern 5

der Spinnmaschinen befindliche Sammelbehälter angeschlossen werden können. Der Betrieb erfolgt dann für alle Spinnmaschinen durch eine einzige, allen Ätherdampf in ein gemeinsames Schlangenrohr 25 saugende Luftpumpe 27 und eine einzige, das gebrauchte, auf gleicher Temperatur gehaltene alkoholreiche Wasser in einen gemeinsamen Hochbehälter 38 befördernde Wasserpumpe.

Es ist ferner bei dieser Einrichtung möglich, statt Wasser eine Flüssigkeit anzuwenden, welche auf geeigneter Temperatur gehalten außer der Wiedergewinnung des Äthers und Alkohols auch der Denitrirung des Gespinstes dient.

Patentansprüche: 1. Vorrichtung zur Wiedergewinnung der Lösungsmittel der Nitrozellulose für Maschinen zum Spinnen von Kollodiumseide, dadurch gekennzeichnet, daß die Spinnformen bzw. Preßdüsen in die Leitung einer einem geschlossenen Kreislauf unterworfenen, auf erhöhter Temperatur gehaltenen Flüssigkeit münden, derart, daß einerseits unter vollständigem Luftabschluß der Ätherdampf hinter den Preßdüsen in einen Sammelbehälter tritt, aus dem er mittels selbsttätig spielenden Ventiles in einen Kondensator gelangt, der mit einem oder mehreren Gefäßen zum Ablassen des Kondensates und einer selbsttätig gesteuerten Luftpumpe verbunden ist, und andererseits der Alkohol in der kreisenden Flüssigkeit absorbiert wird, um nach genügender Anreicherung aus dieser später abdestilliert zu werden, wobei in bekannter Weise durch Wahl einer denitrierenden Flüssigkeit für den Kreislauf in der Maschine außer der Wiedergewinnung der Lösungsmittel auch die Denitrirung des Gespinstes erfolgen kann.

2. Eine Ausführungsform der im Anspruch 1 gekennzeichneten Vorrichtung, bei welcher das Kollodium aus den Preßdüsen (6) in gelenkig an den Zuflußrohren (12) eines Sammelbehälters (14) aufgehängte Rohre (9) tritt, welche durch leicht lösbare Anschlüsse an einen Sammelbehälter (19) bzw. einen mit diesem verbundenen Kollektor (16) der Abflußleitung (36) und an die Preßdüsen (bei 8) luftdicht angelegt werden, während in die Abflußleitung eine Pumpe (37) eingeschaltet ist, welche die Flüssigkeit mittels eines Hochbehälters (38) und Tauchrohres (21) dem Sammelbehälter (14) wieder zuführt, der seinerseits durch ein vom Flüssigkeitsspiegel beeinflusstes Ventil (23) mit einem als Kondensator für die Ätherdämpfe dienenden Schlangenrohr (25), mit einem oder mehreren Sammelgefäßen (29) und einer Luft-

pumpe (27) in Verbindung steht, deren Antriebsmotor (28) durch einen von dem Druck im Windkessel (26) beeinflussten Quecksilberkontakt ein- und ausgeschaltet wird.

### **Nach Dervin.**

#### **49. J. M. E. Dervin.** Wiedergewinnung von Alkohol und Äther aus der Luft der Kunstseidefabriken.

Franz. P. 350298.

Das Verfahren besteht darin, daß man die Luft, welche Alkohol und Ätherdämpfe enthält, mit Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur in innige Berührung bringt und zwar nacheinander in zwei getrennten Apparaten. Die Säure im ersten Apparat hat den Zweck, die Luft zu trocknen und Alkohol zurückzuhalten, während die Säure im zweiten Apparat, die annähernd 66° B. hat, Äther absorbiert. Das Verfahren beruht auf folgenden Beobachtungen:

1. Das Absorptionsvermögen der Schwefelsäure für Äther bei 18° hängt von der Konzentration der Säure und der Dampfspannung des Äthers ab. Luft, welche, wie bei den Kunstseidefabriken, nur einige Tausendstel Äther enthält, gibt an Schwefelsäure von 66° B. nur 1 Mol. Äther (?) ab, während Schwefelsäure mit 1 oder mehreren Molekülen Wasser fast gar keinen Äther absorbiert.

2. Ein äquimolekulares Gemisch von Schwefelsäure 66° B. und Äther verliert fast den ganzen Äthergehalt, wenn man einen feuchten Luftstrom hindurchgehen läßt und nachdem die Säure genügend Hydratwasser aufgenommen hat (ausgenommen die Äthermenge, welche in Form von Äthylschwefelsäure vorhanden war).

3. Wird durch Schwefelsäure von 66° B. bei 18° Luft, die einige Tausendstel Wasserdampf, Alkohol und Äther enthält, hindurchgeleitet, so nimmt die Schwefelsäure zuerst alle drei Substanzen auf. In dem Maße aber, wie die Hydratierung der Säure wächst, nimmt auch die Dampfspannung des Äthers in der Flüssigkeit zu und bei zunehmender Hydratierung tritt der Zeitpunkt ein, wo die Dampfspannung des Äthers größer ist als die der die Flüssigkeit durchstreichenden Luft, infolgedessen nimmt jetzt die Luft den Äther mit, der ursprünglich von der Säure aufgenommen war. Die Aufnahme des Äthers durch die Luft

wird vollständig, sobald die Hydratierung der Säure genügend fortgeschritten ist. Zuletzt hält die Schwefelsäure nur Wasser und Alkohol zurück. Wichtig ist, daß man sich zum Trocknen der Luft und zu ihrer Befreiung von Äther der Säure bedienen kann, welche aus zwei oder drei (selbst mehreren) nacheinander folgenden Operationen der Wiedergewinnung von Äther her stammt. Diese Säure kann noch wenigstens 20—30% ihres Gewichtes Wasser und Alkohol absorbieren. Aus diesem Rückstand kann man durch Destillation in Gegenwart von Wasser Alkohol wiedergewinnen. Wichtig ist es, bei dem Verfahren Temperaturerhöhungen über 18—20° zu vermeiden.

Zur praktischen Ausführung des Verfahrens läßt man die Luft durch zwei Batterien, jede aus wenigstens zwei Absorptionskolonnen bestehend, zirkulieren. Die Kolonnen der ersten Batterie enthalten als Absorptionsflüssigkeit eine rückständige Schwefelsäure, die Wasser und Alkohol absorbiert. Die Kolonnen der zweiten Batterie enthalten Schwefelsäure von 66° B. oder Säure, die bereits zweimal zur Absorption von Äther gedient hat, und absorbieren den Äther. Die aus der letzten Kolonne kommende trockene Luft wird in die Spinnräume zurückgeleitet. Die Kolonnen selbst besitzen die Einrichtung von Gay-Lussac-Türmen der Schwefelsäurefabrikation, sie sind mit zahlreichen, geneigt angeordneten, hohlen Bleiplatten angefüllt, in denen kaltes Wasser zirkuliert. Die Schwefelsäure fällt von oben in dünnen Strahlen herab, während die Luft unten einströmt. Die Säure wird mehrmals durch die Kolonne gepumpt. Die Kolonnen sind so miteinander verbunden, daß man in jeder Batterie die erste Kolonne zur zweiten machen kann und die zweite zur ersten. Aus der Flüssigkeit der zweiten Kolonne wird der Äther durch Destillation im Vakuum wiedergewonnen.

#### **Nach Douge.**

**50. J. Douge.** Wiedergewinnung der Lösungsmittel der Nitrozellulose, besonders des Alkohols und Äthers, aus den aufgespulten Fäden.

Franz. P. 356835, brit. P. 15372 1905.

Man hat vorgeschlagen, die in den aufgespulten Nitrozellulosefäden enthaltenen Lösungsmittel in geschlossenem Gefäß unter vermindertem Druck abzudestillieren und das Wasser durch trockenes Kaliumkarbonat zu entfernen. Das Verfahren erfordert

einen komplizierten Apparat und beeinträchtigt die Eigenschaften der Fäden. Nach vorliegender Erfindung werden die Lösungsmittel durch Diffusion entfernt, d. h. die aufgespulten Fäden werden mit einer die Lösungsmittel aufnehmenden Flüssigkeit methodisch in der Weise behandelt, daß mit dem Lösungsmittel bereits beladene Flüssigkeit mit noch unbehandelten Fäden in Berührung kommt, daß dann Flüssigkeit mit weniger Lösungsmittel und schließlich reines Wasser zur Anwendung kommt. Die mit Lösungsmittel angereicherte Flüssigkeit, in den meisten Fällen Wasser, wird durch fraktionierte Destillation von den Lösungsmitteln befreit. Durch dieses methodische Extrahieren erhält man in 12 Stunden bei 30—35° eine Flüssigkeit mit 15—20% Alkohol und kann  $\frac{2}{5}$  bis die Hälfte des angewendeten Alkohols zurückgewinnen. Die Spulen, auf denen die zu behandelnden Fäden aufgewickelt sind, sind zweckmäßig mit in der Längsrichtung verlaufenden Vertiefungen oder Löchern versehen, um der Diffusionsflüssigkeit bequemen Zutritt zu den Fäden zu verschaffen. Der Apparat zur Ausführung des Verfahrens enthält mehrere nebeneinander angeordnete Behälter, in denen die in Körben untergebrachten Spulen mit Diffusionsflüssigkeit von fallendem Gehalt an Lösungsmittel und schließlich reinem Wasser behandelt werden.

Nach dem französischen Zusatzpatent 5160 desselben Erfinders sind die Spulen mit in der Längsrichtung verlaufenden Schlitzern versehen, um eine noch bessere Diffusion zu ermöglichen.

Auch das bei der Kollodiumseideherstellung gebrauchte Filtermaterial sucht man neuerdings wieder brauchbar zu machen.

**51. Société anonyme pour la fabrication de la soie de Chardonnet.** Wiedergewinnung der Watte und Gaze, die zum Filtrieren des Kollodiums bei dem Chardonnetschen Kunstseideverfahren dienen.

Franz. P. 354398.

Die zum Filtrieren des Kollodiums benutzte Watte und Gaze verbrannte man bisher. Nach dem vorliegenden Verfahren werden die Filtermaterialien dadurch wieder brauchbar gemacht, daß sie durch Behandlung mit einem Lösungsmittel für Nitrozellulose (Aceton, Äther-Alkohol, Essigester und Methylalkohol) von den inkrustierenden Stoffen befreit werden, oder daß die Nitrozellulose

durch Behandlung mit einem Denitrierungsmittel (Alkali- oder Erdalkalisulphydrate, Metallsalze) in Zellulose (Hydro- oder Oxyzellulose) übergeführt wird. Am besten führt man die abgeschiedene Nitrozellulose durch Alkalien oder Alkalisulfide in lösliche Körper über, die durch Waschen entfernt werden. Diese Behandlung wird in einem Bottich mit falschem Boden ausgeführt. Unter dem falschen Boden befindet sich eine Dampfschlange, welche die Flüssigkeit erhitzt. Die erhitzte Flüssigkeit steigt durch ein in der Mitte des falschen Bodens angebrachtes Rohr empor und ergießt sich über das auf dem falschen Boden liegende Filtermaterial, um dann abermals emporgetrieben zu werden. Die alkalische Flüssigkeit wird eingedampft und das Alkali nach den aus der Natronzellulosedarstellung bekannten Methoden regeneriert.

## b) Die Darstellung künstlicher Seide aus nicht nitrierten pflanzlichen Ausgangsmaterialien.

Die bisher aufgeführten Verfahren verwenden nitrierte Zellen zur Herstellung der Kunstseide. Um nun die Übelstände zu vermeiden, welche die Verarbeitung dieser explosionsgefährlichen Körper naturgemäß mit sich bringt, hat man nach anderen, weniger gefährlichen Ausgangsmaterialien gesucht und deren im Laufe der Jahre auch eine ganze Reihe aufgefunden. Besondere Bedeutung haben die Lösungen von Zellulose in Kupferoxydammoniak und Chlorzinklösung, sowie die wässrige Lösung des Zellulosexanthogenates, die Viskose erlangt.

### Aus Zellulose und Schwefelsäure.

#### Nach Langhans.

1. *Rudolf Langhans in Berlin.* Verfahren zur Umwandlung von Zellulose in eine formbare Masse durch aufeinander folgende Anwendung von Schwefelsäure verschiedener Konzentrationsstufen.

D. R. P. 72572 Kl. 21 vom 17. VI. 1891 ab, franz. P. 217557,  
amer. P. 571530.

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Umwandlung von Zellulose in eine formbare Masse durch aufeinander folgende Anwendung von Schwefelsäure verschiedener Konzentrationsstufen.

Das Verfahren besteht im allgemeinen darin, die gereinigte Zellulose nacheinander mit Schwefelsäure von verschiedenen Konzentrationsstufen zu behandeln, um daraus eine gelatinöse und formbare Masse (Sulfozellulose) herzustellen, dann aus dieser Masse die verlangten Körper zu formen und schließlich letztere in Wasser zu bringen, worin deren Substanz gerinnt und welches die Schwefelsäure auszieht, um selbst an deren Stelle zu treten und mit der umgewandelten Zellulose Hydrozellulose zu bilden.

Die Zellulose wird zunächst gereinigt. Bei Verwendung natürlicher Zellulose, wie Baumwolle, wird diese erst mit einer schwachen Alkalilösung und darauf mit verdünnter Salzsäure behandelt, alsdann mit Wasser ausgesüßt und schließlich getrocknet. Die gereinigte Zellulose wird nun kurze Zeit mit einer Schwefelsäure durchtränkt, welche einen solchen Verdünnungsgrad hat, daß sie die Zellulose noch nicht zu gelatinieren vermag und deren Bau unverändert läßt. Bei einer Lufttemperatur von  $15^{\circ}$  C. ist hierzu eine Säure von 40—50 % Gehalt an Schwefelsäurehydrat geeignet. Hierauf folgt eine Behandlung mit Schwefelsäure, welche hinreichend stark ist, um die Zellulose zu lösen und in Sulfozellulose überzuführen, was sich mit einer Säure erreichen läßt, die 70—80 % Schwefelsäurehydrat enthält. Von dieser setzt man unter Umrühren und Kneten so viel zu, daß eine steife Gelatine erzielt wird. Infolge der voraufgegangenen Durchtränkung der Zellulose mit schwächerer Säure geht die Vermischung und Verbindung mit der starken Säure leicht von statten. Damit nun während des ferneren Teiles des Verfahrens, d. i. der Erzeugung der Fäden usw., welche eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt, keine Zersetzung eintrete, wird die in der Masse enthaltene starke Säure durch Zusatz und Einkneten einer angemessenen Menge einer schwächeren Schwefelsäure wieder verdünnt. Je nach dem Konzentrationsgrad der starken Säure ist hierzu eine Säure von 63 bis herab zu 45 % Gehalt an Schwefelsäurehydrat zu verwenden, und man setzt so viel davon zu, als nötig ist, um den für die weitere Verarbeitung erforderlichen Grad von Konsistenz zu erzielen. (Eine Verdünnung mit Wasser würde nachteilig sein wegen der dadurch eintretenden Erhitzung, welche der Zersetzung Vorschub leisten würde.) Man kann auch gleich zu Anfang bei rascher und sorgfältiger Durchknetung eine Säure von etwa 70—75 % und darauf eine solche von 55—50 % Säure-

hydrat verwenden. Im ganzen lassen sich auf die eine oder die andere Weise durch 100 g Säurehydrat und Wasser bis zu 10 g Zellulose auflösen und in die gewünschte Masse umwandeln.

Als Endprodukt des beschriebenen Verfahrens erhält man einen homogenen glasigen Kleister von starker Klebkraft, welcher die besondere Eigenschaft hat, mit Wasser sofort zu gerinnen, und zwar unter Bewahrung der Form, welche die Masse vorher besaß. Vor der Verwendung der Masse ist es angezeigt, daraus die durch das Kneten hineingekommenen Luftblasen zu entfernen, was sich mittels einer Luftpumpe oder einer Schleudermaschine erreichen läßt.

Aus der erzeugten Masse formt oder gießt man nun diejenigen Körper, welche man zu haben wünscht. Oder man bringt die Masse in eine mit geeigneten Düsen oder Löchern versehene Spritze, drückt sie durch jene hindurch und erzeugt auf solche Weise Fäden oder Bänder von unbegrenzter Länge und überall gleichem Querschnitt, die hinreichende Festigkeit haben, um sofort ein Aufhaspeln zu ertragen. Schließlich legt man die Fäden oder anderweitigen Körper in Wasser, welches man wiederholt erneuert. Auch können wässrige Lösungen hierzu benutzt werden. Dabei entzieht das Wasser der Gelatine die Säure und verbindet sich selbst mit der umgewandelten Zellulose zu Hydrozellulose. Unter Voraussetzung normaler Zimmertemperatur erfolgt bei Fäden und dünnen Platten die Umsetzung in einigen Stunden. Stärkere Stücke erfordern dazu eine Zeit bis zu mehreren Tagen. Die beendigte Entsäuerung und Umsetzung erkennt man daran, daß die Körper Lackmuspapier nicht mehr röten. Mit Vorteil erfolgt dann eine Behandlung mit Alkohol oder Äther, um das überschüssige Wasser zu entfernen. Schließlich trocknet man langsam an der Luft.

Die so hergestellten Fäden und anderen Körper besitzen eine glänzende Oberfläche, sind glasartig durchsichtig und von bedeutender Zug- und Biegefestigkeit, so daß die Fäden sich zur Anfertigung von Geweben verwenden lassen. Bei Benutzung zu diesem Zweck ist es jedoch vorteilhaft, die Fäden mit Harzen oder Fetten zu imprägnieren, um ein Aufquellen durch Feuchtigkeit zu verhindern. Dies geschieht bei oder nach der Entwässerung durch Lösungen der Harze und Fette in geeigneten Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Benzin u. a. m. Auch können die

Fäden gefärbt werden, sei es nach ihrer Herstellung oder durch Hinzufügung von Farben zu der Masse, woraus sie bestehen.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Umwandlung von Zellulose in eine formbare Masse von vollkommener Homogenität, dadurch gekennzeichnet, daß der durch starke Schwefelsäure von 70—80 % Schwefelsäurehydrat in Sulfozellulose übergeführten Zellulose nachträglich eine schwächere Schwefelsäure von 45 bis 63 % Schwefelsäurehydrat beigemischt wird, um die Sulfozellulose während der Formung chemisch beständig zu halten.

2. Das durch Anspruch 1. gekennzeichnete Verfahren mit der Maßnahme, daß die zu verarbeitende Zellulose vorher mit Schwefelsäure von 40—50 % Schwefelsäurehydrat durchtränkt wird.

**2. Rudolf Langhans in Berlin.** Verfahren zur Herstellung einer verspinnbaren Masse aus Zellulose.

D. R. P. 82857 Kl. 29 vom 16. IV. 1893 ab.

Die vorliegende Erfindung nimmt zur Erzeugung einer zur Herstellung seidenähnlicher Fäden geeigneten Masse aus Kohlehydraten von der Anwendung von Nitrozellulose und ähnlichen nitrierten Kohlehydraten als Ausgangsmaterial und wesentliches Endprodukt gänzlich Abstand. Es gelang, durch Anwendung von reiner Zellulose oder ähnlichen Kohlehydraten, welche durch Behandlung mit Phosphor- und Schwefelsäurehydraten in Lösung gebracht sind, eine Masse zu erhalten, die, mit geeigneten Flüssigkeiten behandelt, die reine Zellulose in gewässerter Form zurückläßt.

Zu diesem Zwecke wird Zellulose oder ähnliche Kohlehydrate mittels wässriger Alkalilösung und hierauf mit wässriger Salz- oder Schwefelsäurelösung gereinigt; hiernach werden die Zellulosen mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und bei 40° getrocknet. Diese Zellulosen werden einige Zeit mit verdünnten wässrigen Lösungen von Phosphor-Schwefelsäurehydraten durchtränkt, welche man z. B. erhält, wenn man zu wässriger Phosphorsäure von 33 %  $P_2O_5$ -Gehalt so lange Schwefelsäuremonohydrat hinzufügt, bis die Lösung 20 %  $H_2SO_4$ -Gehalt aufweist; die Menge des angewendeten Phosphor-Schwefelsäurehydrats soll nicht mehr betragen, als nötig ist, die Zellulosen vollständig zu durchfeuchten; die Dauer der Einwirkung genügt, wenn die Fasern

aufzuquellen beginnen. Alsdann wird die Masse mit doppelt gewässertem Schwefelsäure behandelt, und zwar vermittels Knetens in einem Knetwerk, und dadurch eine gleichmäßigere Einwirkung erzielt. Ist die Masse homogen geworden, so stellt sie einen zähen Teig dar. In diese Masse wird nun reines konzentriertes Phosphorsäurehydrat eingebracht und durch Kneten gleichmäßig in dem Teig verteilt; dieser verwandelt sich hierbei in einen glashell durchscheinenden zähen Sirup, welcher sich leicht in Fäden ausziehen läßt. Zwecks Erzielung einer größeren Beständigkeit in der Zusammensetzung dieser Masse ist es vorteilhaft, gewisse Umlagerungen in ihr vorzunehmen, die darin gipfeln, die schnelle selbsttätige Überführung der sauren Zellulosen in Dextrin bezw. Zuckerkörper zu verlangsamen bezw. aufzuhalten. Dies erzielt man

1. durch Hinzukneten einer wässrigen Phosphorsäure von 45 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Gehalt. Letztere spaltet die vorhandenen gelösten sauren Zellulosen in säureärmere Zellulosekörper, die beständiger und langsamer umwandlungsfähig sind.

2. An Stelle von wässrigen Säurelösungen können erfolgreich die Phosphor-, Schwefel- oder Salpetersäureester des Äthylalkohols oder Glycerins verwendet werden. Diese Ester wirken auf die vorhandenen sauren Zellulosen Säure abspaltend, indem sie unter Vereinigung mit dem abgespaltenen Säurekomplex Äthersäuren bilden.

3. Schwieriger kann eine derartige Umlagerung erzielt werden, indem man in die Masse in kleinen Anteilen absoluten Alkohol oder Glycerin hineinrührt und das Ganze rasch verknetet (wobei Esterbildung eintritt), bis die Masse die gewünschte Konsistenz erreicht hat.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung einer ver-spinnbaren Masse aus Zellulose oder Holzstoff, dadurch gekennzeichnet, daß diese Materialien nach vorangegangener Reinigung der Einwirkung eines Gemisches von konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorsäure bezw. der folgewisein Einwirkung dieser Agentien ausgesetzt werden, bis ein zäher Sirup entstanden ist, der zu Fäden ausgezogen wird.

2. Die Behandlung des nach Anspruch 1. hergestellten Sirups mit den Äthyl- bezw. Glycerin-Estern der Phosphorsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure oder mit Alkoholen.

In einem Artikel im „Textile Record of America“ 1896, S. 815 und 817 empfiehlt der Erfinder die Nachbehandlung der Fäden mit einer wässrigen Lösung von Chromgelatine; eine dünne, auf dem Faden zurückbleibende Schicht davon erteilt dem Faden nach dem Trocknen hohen Glanz und macht ihn wasserunlöslich. Nach einer Angabe in der Zeitschr. f. Farben- und Textil-Industrie 1905, S. 383 sind nach den Langhansschen Verfahren hergestellte Produkte nicht in den Handel gekommen.

### Aus Lösungen von Zellulose in Kupferoxydammoniak.

#### Nach Despaissis.

#### 3. *Louis Henri Despaissis*. Neues Verfahren zur Darstellung künstlicher Seide.

Franz. P. 203741 vom 9. V. 1890.

In dem Verfahren, welches den Gegenstand des vorliegenden Patentes bildet, ist die Anwendung des Pyroxylins ganz vermieden. Das Ausgangsmaterial bildet reine Zellulose (Baumwolle, Holz- faser, Stroh). Diese Zellulose wird in Kupferoxydammoniak (Schweizers Reagens) aufgelöst, und diese Lösung läßt man aus kapillaren Öffnungen austreten, deren Querschnitt der gewünschten Dicke des Fadens entspricht. Der austretende Strahl der zähen Zelluloselösung kommt in ein chemisches Bad, z. B. verdünnte Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Alkohol, verdünnte Karbolsäure usw., welches sofort die Zellulose in einen festen Faden umwandelt und einen Teil des Kupfers und Ammoniaks wegnimmt. Durch ein beliebiges System von Winden, Spulen, Trommeln gelangt der Faden in verdünnte Salzsäure, wo durch chemische Einwirkung und durch Osmose der Rest von Kupfer und Ammoniak unter Bildung von leicht löslichem Kupferchlorid und Chlorammonium weggenommen wird. Dieses Salzsäurebad kann durch jedes andere Bad ersetzt werden, welches chemisch ebenso wirkt, mit Kupfer und Ammoniak lösliche Verbindung gibt und die Zellulose ausfällt. Man könnte ebenso gut heißes Wasser benutzen und das Kupfer elektrolytisch wiedergewinnen. Ist die elektrolytische Wiedergewinnung des Kupfers ausgeschlossen, so muß dies auf chemischem Wege aus seinen Lösungen gefällt werden. Den durch die methodischen Waschungen gereinigten Faden trocknet man in einem Trockenapparat oder durch heiße Luft. Man braucht ihn dann nur auf

Trommeln oder Spulen aufzuwinden, von denen er später abgehaspelt und zu Strähnen verarbeitet wird, die dann wie Kokonfäden gefärbt, verwoben und versponnen werden. Um die künstliche Seide der natürlichen in der Zusammensetzung noch ähnlicher zu machen, kann man der Zelluloselösung tierische Substanzen, wie Albumin, Seidenabfälle u. dergl. zusetzen, die sich leicht in Kupferoxydammoniak lösen und an der Bildung des Fadens teilnehmen. Auch kann man den Faden nach völligem Auswaschen in eine sehr verdünnte Albuminlösung tauchen. Um die Auflösung der Zellulose zu beschleunigen, ist es gut, sie vorher von den begleitenden fettigen und harzigen Substanzen zu befreien, sie möglichst fein zu verteilen und die Mischung oft zu rühren. Die Lösung filtriert man über Sand oder Asbest, um sie vom Ungelösten zu befreien.

Das vorstehende Verfahren kann auch angewendet werden auf die Behandlung von Fäden oder Geweben aus Baumwolle, Leinen, Ramie, Hanf oder jedem andern aus Zellulose bestehenden Textilmaterial, um diesen das Aussehen von Seide zu geben. Man läßt die Fäden oder Gewebe längere oder kürzere Zeit mit Kupferoxydammoniaklösung in Berührung, so daß ihre Oberfläche mehr oder weniger stark angegriffen wird. Unmittelbar darauf kommen die behandelten Materialien in ein Koagulierungsbad, darauf in ein Wasch- und Reinigungsbad und werden dann getrocknet. Sie haben dann das Aussehen von Seide. Auch Papier kann ebenso behandelt werden. (Nach J. Perroz, Rev. gén. mat. col. 1899, Nr. 27, S. 86—89.)

#### **Nach Pauly (Bronnert, Fremery und Urban).**

**4. Dr. Hermann Pauly in M.-Gladbach.** Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide aus in Kupferoxydammoniak gelöster Zellulose.

D. R. P. 98642 Kl. 29 vom 1. XII. 1897 ab, franz. P. 272718, brit. P. 28631 <sup>1897</sup>, amer. P. 617009.

Zur Herstellung künstlicher Seide hat man im allgemeinen die Anwendung von Lösungen der Nitrozellulose vorgeschlagen, welche ev. noch mit Ölen oder dergl. gemengt wurden, um angeblich den Glanz des Endproduktes zu erhöhen. Da diese Nitrozellulose aber äußerst leicht verbrennlich ist, hat man entweder den betreffenden Lösungen reduzierende Agentien beigemischt, um

eine Denitrierung des künstlichen Fadens zu bewirken, oder man hat auch diese Denitrierung durch Anwendung von entsprechenden Chemikalien für den schon fertigen Faden zu erzielen versucht, um so eine von Nitrokörpern freie Masse zu erhalten. Da nun einer solchen Herstellungsweise sich Schwierigkeiten bezüglich einer genügenden Denitrierung entgegenstellten, so ist auch schon vorgeschlagen worden, von der reinen Zellulose auszugehen und diese mit Hilfe von Schwefelsäure und Phosphorsäure in einen zähen Sirup zu verwandeln, welcher zu Fäden geformt werden soll. Ein derartiges Verfahren hat bis jetzt keinen Eingang in die Praxis gefunden. Aus einer solchen zähen dicken Gallerte lassen sich künstliche Fäden, welche den natürlichen Seidenfäden in ihrer äußeren Beschaffenheit gleichkommen, in der Praxis nicht erzielen. Auch lassen sich zu diesem Zweck nicht die für die Herstellung von Zellulosefäden behufs Erzeugung von Glühlampenkohlenfäden vorgeschlagenen Chlorzinkzelluloselösungen benutzen.

Es wurde festgestellt, daß mit Hilfe aller dieser vorgeschlagenen Lösungen Fäden, welche einen wirklichen Ersatz der natürlichen Seide darstellen, nicht erhalten werden können, sondern daß diese Lösungen sich höchstens für die Herstellung von Kohlenfäden eignen. Es gelang nicht, aus diesen Lösungen die zur Herstellung von künstlicher Seide erforderlichen Fäden von etwa 0,004 bis 0,009 mm Durchmesser zu erzeugen, während die aus künstlichen Zellulosefäden hergestellten Kohlenfäden bei gleicher Länge das tausendfache Volumen haben. Es zeigte sich, daß solche Lösungen nicht geeignet sind, um sie durch hinreichend feine Öffnungen hindurchfließen lassen oder pressen zu können und dabei einen ununterbrochenen haltbaren Faden von der verlangten Feinheit zu erzeugen. Außerdem war der 60 bis 80 % betragende und mit Alkohol auszuwaschende Gehalt an Chlorzink für die Verwendbarkeit und Haltbarkeit der Fäden hinderlich. Es ist daher über anderweitige Versuche, mittels einer Lösung von Chlorzinkzellulose künstliche Seide herzustellen, nichts bekannt geworden.

Weiterhin angestellte Versuche zeigten ferner, daß bei Anwendung eines geeigneten Lösungsmittels, welches genügend Zellulose aufzulösen vermag, und bei welchem die erzeugte Lösung die geeignete Konsistenz und Fähigkeit, filtriert zu werden, besitzt, die Herstellung genügend feiner und haltbarer, den Seiden-

fäden ähnlicher Fäden möglich ist. Es gelang dies bei der Anwendung einer geeigneten Kupferoxydammoniaklösung, mit deren Hilfe man bisher nur durch Eintrocknen in Schalen Häutchen erzeugen konnte, die alsdann in Streifen zerschnitten wurden und als Rohmaterial für Glühlampenkohlenfäden Verwendung finden sollten, ihrer schwierigen Herstellung halber jedoch nie in die Praxis eingeführt wurden,

Es wurde nun gefunden, daß man mit Hilfe des Kupferoxydammoniaks imstande ist, die für die Herstellung künstlicher Seide notwendigen, früher angegebenen Bedingungen zu erfüllen und so unter Anwendung billiger und in einfacher Weise in nutzbarer Form wiedergewinnbarer Chemikalien den bei der Kunstseideherstellung aus Nitrozellulose über die Nitrozellulose bisher eingeschlagenen Umweg zu vermeiden, bei welchem kostspielige Stoffe wie Salpetersäure, Alkohol, Äther und Denitrierungsmittel verwendet werden. Für die Herstellung der künstlichen Seide hat es sich weiterhin als eine notwendige Bedingung erwiesen, die Zersetzung der gelösten Zellulose zu vermeiden.

Die Ausführung der Erfindung mag an folgendem Beispiel näher erläutert werden.

Zellulose irgend welcher Herkunft wird zunächst durch Waschen mit verdünnter Alkalilösung entfettet, sorgfältig getrocknet und darauf in Kupferoxydammoniaklösung gelöst. Diese kann zweckmäßig durch Einwirkung von Luft auf metallisches Kupfer in Gegenwart von Ammoniakwasser ev. unter Zusatz eines sich nicht lösenden elektronegativeren Metalles, wie z. B. Platin, oder unter Mitwirkung des elektrischen Stromes erzeugt sein, wobei man auch die Luft durch reines Sauerstoffgas ersetzen kann. Die Lösung enthält vorteilhaft mindestens etwa 15 g Kupfer und etwa das Zehnfache an Ammoniakgas im Liter. Man löst etwa 45 g Zellulose oder auch etwas mehr in einem Liter einer solchen Kupferoxydammoniakflüssigkeit auf. Die vollständige Lösung erfordert etwa 8 Tage. Da die Löslichkeit der Zellulose in Kupferoxydammoniaklösung mit steigender Temperatur abnimmt, andererseits dagegen die Zersetzung der Zellulose in obiger Lösung mit steigender Temperatur zunimmt, so ist es zweckmäßig, die Lösungsgefäße möglichst kühl zu halten. Um nun eine derartige, bei möglichst niedriger Temperatur hergestellte Lösung zur Bereitung künstlicher Seide verwenden zu können, ist es erforderlich,

daß die Lösung vollkommen homogen ist, so daß sie vor ihrer Verwendung sorgfältig filtriert werden muß. Als Filter können Gewebe aus Wolle, Schießbaumwolle, Glaswolle, auch kann Sand Verwendung finden. Die Filtration kann mittels Nutsche oder Zentrifuge ausgeführt werden.

Die Lösung tritt dann durch feine Öffnungen in eine die Zellulose abscheidende Fällflüssigkeit, z. B. verdünnte Essigsäure. Die abgeschiedenen Zellulosefäden werden auf eine in einem Bad von verdünnter Säure, z. B. Essigsäure, rotierende Walze naß aufgewickelt, nach Entfernung des Kupfers und des Ammoniaks, welche beide aus diesem Bade als die entsprechenden Salze wiedergewonnen werden, werden die Fäden von der Walze abgehaspelt und bei diesem Abhaspeln durch warme Luft oder erwärmte Walzen getrocknet und dann gespult.

Gewünschtenfalls kann man mit der Zellulose auch noch Seidenabfälle auflösen oder auch Substanzen zufügen, welche zur Beschwerung sowie zur Erhöhung des Glanzes, der Festigkeit usw. dienen, was jedoch nicht zum Wesen der Erfindung gehört, welches darin besteht, eine vollkommene homogene Zelluloselösung von geeigneter Konsistenz zu verwenden, bei deren Herstellung eine Zersetzung der Zellulose vermieden ist.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide, darin bestehend, daß man eine bei niedriger Temperatur hergestellte Lösung von Zellulose in Kupferoxydammoniak aus feinen Öffnungen in eine diese Lösung zersetzende Flüssigkeit (z. B. Essigsäure) austreten läßt, wobei die Fäden ev. auf eine in dieser Flüssigkeit rotierende Walze aufgehaspelt werden.

Ein zur Ausführung des obigen Verfahrens dienender Apparat ist in dem schweiz. P. 16077 von Fremery und Urban beschrieben.

**5. Dr. Emil Bronnert in Mülhausen i. E. Verfahren zur Herstellung von in Ammoniak löslicher Kupferhydroxydzellulose.**

D. R. P. 109996 Kl. 29 vom 2. V. 1899 ab, österr. P. 3638 Kl. 29, franz. P. 278371, amer. P. 646381, brit. P. 13381 <sup>1899</sup>

Es hat sich gezeigt, daß technisch verwertbare Lösungen von Zellulose auf einfache und bequeme Weise sofort erhalten werden können, wenn die Zellulose in Form von Kupferhydroxydzellulose in Ammoniak gelöst wird.

Am besten wird zur Herstellung der Kupferhydroxydzellulose so verfahren, daß die fein zerteilte Zellulose aufgeschlossen wird durch Überführung in die auch zur Cross und Bevanschen Viskose-Darstellung benutzte sehr reaktionsfähige Natronzellulose.

Diese wird dann in geeigneten Mischmaschinen mit der molekularen Menge von kristallisiertem Kupfersulfat zusammengerieben. Durch doppelte Umsetzung entsteht dabei schwefelsaures Natrium und eine lose Verbindung von Kupferhydroxyd und Zellulose. Diese lose Verbindung ist durch Wasser genau wie die Natronzellulose zersetzlich unter Abscheidung von Zellulosehydrat und Kupferhydroxyd. In Ammoniak ist sie sofort löslich zu einer selbst bei höherer Temperatur ihre Viskosität bewahrenden Flüssigkeit.

Es werden z. B. 162 g trockene Zellulose (1 Molekül) fein zerschnitten und bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von 80 g reinem Natronhydrat in 500 g Wasser gut durchgemischt. Nach etwa einstündigem Stehen werden sodann 249 g (= 1 Molekül) kristallisierten Kupfersulfats ( $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ ) in fein gepulvertem Zustande zugefügt und unter Vermeidung erheblicherer Erwärmung innig gemischt.

Das so erhaltene homogene hellblaue Produkt ist direkt in konzentrierter wässriger Ammoniakflüssigkeit löslich, wobei der größte Teil des gebildeten Natriumsulfates zurückbleibt. Zweckmäßig werden dabei die Verhältnisse so gewählt, daß auf je 1 Molekül Kupferhydroxydzellulose beiläufig 16 bis 20 Moleküle Ammoniakgas kommen.

Zur Verwendung kann gelangen: Baumwolle, Zellstoff oder auch Zellulosehydrat irgend welcher Art. Auch Hydrozellulose (nach Girard aus Zellulose durch Tränken mit 2%iger Salzsäure, Trocknen bei 60—80° und Waschen) liefert nach vorstehendem Verfahren bis zu 12 und mehr % Zellulose haltende prächtige Lösungen von kolloidumähnlichem Charakter. Da diese Hydrozellulose in Schweizerscher oder Wrightscher Flüssigkeit sonst nur in ganz unbedeutendem Maße löslich ist, so ist hierin ein wichtiger Beweis zu erblicken für die Richtigkeit der Annahme einer in Ammoniak als solche löslichen Kupferhydroxydverbindung der Zellulose.

Die Lösungen sollen Verwendung finden im Zeugdruck und zur Herstellung von Glanzstoffäden.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung von in Ammoniak löslicher Kupferhydroxydzellulose, dadurch gekennzeichnet, daß 1 Molekül der bekannten Dinatriumzellulose  $C_6H_8Na_2O_5$  mit 1 Molekül Kupfersulfat ( $CuSO_4 + 5 H_2O$ ) oder einer äquivalenten Menge eines anderen geeigneten Kupfersalzes zusammengerieben werden unter Vermeidung erheblicherer Erwärmung.

2. Ausführungsform des unter 1. geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß statt Dinatriumzellulose die analog dieser erhältliche Dinatriumhydrozellulose oder irgend ein Dinatriumzellulosehydrat zur Verwendung kommt.

**6. Dr. Max Fremery und Joh. Urban in Oberbruch, Station Dremmen.** Vorbereitung der Zellulose zwecks direkter Auflösung.

D. R. P. 111313 Kl. 29 vom 17. III. 1899 ab, brit. P. 6557<sup>1899</sup>, österr. P. 3636 Kl. 29, amer. P. 657818, franz. P. 286925.

Versuche haben ergeben, daß die Zellulose in Form von entfetteter Baumwolle, ferner Zellulosehydrat, wie solches erzeugt werden kann z. B. durch Pergamentisieren von Zellulose in Schwefelsäure von 59° B. in der Kälte oder durch Ausfällen geringprozentiger Lösungen von Zellulose in Chlorzink oder Kupferoxydammoniak, auch Hydrozellulose, wie solche z. B. nach den bekannten Girardschen Methoden (Ber. d. Deut. chem. Ges. 9, S. 65) leicht erzeugt wird, der Einwirkung von direkten Lösungsmitteln, wie Kupferoxydammoniak oder Chlorzink, weit zugänglicher wird, d. h. daß die Lösung rasch und leicht erfolgt und bei Anwendung der entsprechenden Menge Kupfer und Ammoniak fast zu einem doppelt so hohen Prozentsatz als sonst führt, wenn die Zellulose oder deren genannte Derivate einer vorgängigen energischen Behandlung mit oxydierenden oder reduzierenden Bleichmitteln unterworfen wird. Als Bleichmittel können schweflige-saure Salze oder Chlor als Hypochlorit, in wässriger Lösung nascierendes Chlor oder Chlorwasser in Anwendung kommen. Die Konzentration des Bleichmittels und die Dauer seiner Einwirkung richtet sich in jedem Falle nach der besonderen Art des verwendeten Zellulosematerials. Während z. B. eine relativ schwache Bleiche bei Baumwolle bereits den gewünschten Effekt hervorruft, bedarf Ramiefaser einer kräftigeren Behandlung; noch

höher prozentig muß die Bleichflüssigkeit bei Holzstoffzellulose sein, um den gewünschten Effekt zu erzielen, in jedem Falle aber muß die Behandlung energischer sein, als dies zu anderen Zwecken üblich ist.

Käufliche entfettete Baumwolle, z. B. Verbandwatte, löst sich nur zu etwa 4% in Kupferoxydammoniak oder Chlorzink. Die Lösung erfolgt auch nur sehr langsam. Dasselbe Ausgangsmaterial während längerer Zeit, z. B. 18 Stunden, in einer Bleichflüssigkeit belassen, deren Konzentration etwa 18 g Chlorkalk im Liter entspricht, löst sich nach dem Waschen und Trocknen bis zu etwa 8% und in wenigen Stunden in Kupferoxydammoniak.

Wird die Bleichung noch energischer vorgenommen, so entsteht beispielsweise bei dem Auflösen in Kupferoxydammoniak nicht mehr eine zähe viskose Masse, sondern ein dünnflüssiges Produkt, welches zur technischen Weiterverarbeitung von Zelluloselösungen, z. B. auf Kunstseide, nicht mehr geeignet ist, indem es der nötigen Spinnbarkeit ermangelt und nur Fäden von geringem Glanze und geringer Festigkeit liefert.

Patentanspruch: Verfahren, die Löslichkeit von Zellulose, von Zellulosehydrat oder von Hydrozellulose in direkten Lösungsmitteln, wie Kupferoxydammoniak oder Chlorzink, zu erhöhen, dadurch gekennzeichnet, daß man vor Einwirkung des direkten Lösungsmittels obige Materialien einer energischen Vorbehandlung mit oxydierenden oder reduzierenden Bleichmitteln unterwirft.

In dem franz. P. 361048 empfiehlt E. Crumière eine Vorbehandlung mit Ozon und Alkali zur Erleichterung der Auflösung der Zellulose in der Kupferlösung.

**7. Dr. M. Fremery und J. Urban in Oberbruch.** Verfahren zum Waschen von aufgespulten oder aufgewickelten Zellulosefäden, -häutchen u. dergl.

D. R. P. 111409 Kl. 29 vom 11. III. 1899 ab, brit. P. 6641<sup>1899</sup>, österr. P. 6843, amer. P. 661214.

Bei der Gewinnung künstlicher Seide auf nassem Wege aus Lösungen von Zellulose ist es ungemein schwierig, aus den auf Walzen aufgespulten Zellulosefäden das Lösungsmittel sowie die die Abscheidung der Zellulose bewirkenden Chemikalien vollständig auszuwaschen. Selbst bei Aufwand großer Mengen Waschwasser, sowie bei mehrtägig fortgesetztem Waschen gelingt es nicht, die

Zellulose absolut rein zu erhalten, wie dies z. B. bei ihrer Verwendung als künstliche Seide erforderlich ist.

Dieses Erfordernis wird mit geringen Mengen Waschflüssigkeit und in kurzer Zeit vollkommen erreicht, wenn man die zum Auswaschen benutzte Flüssigkeit nacheinander das auf einer Anzahl übereinander angeordneter Walzen befindliche Fadenmaterial berieseln läßt.

Dabei wird das Waschen systematisch derart durchgeführt, daß die unter dem Berieselungsrohr befindlichen Walzen zum Trocknen von Hand weggenommen werden, sobald festgestellt ist, daß die auszuwaschenden Chemikalien vollständig entfernt sind, die unter diesen Walzen liegenden Walzen höher gelegt und schließlich die untersten, ebenfalls höher gelegten Walzen durch noch nicht gewaschene Walzen ersetzt werden.

Patentanspruch: Verfahren zum Waschen von Zellulosefäden, -häutchen u. dergl., dadurch gekennzeichnet, daß man die oben eintretende, zum Auswaschen dienende Flüssigkeit die übereinander gelagerten Walzen oder Spulen, auf welchen die Fäden oder Häutchen aufgespult oder aufgewickelt sind, nacheinander berieseln läßt.

Eine zur Ausführung des Verfahrens geeignete Vorrichtung ist in den Patentschriften abgebildet.

**8. Dr. Max Fremery und Johann Urban in Oberbruch.**  
Neuerung in dem Verfahren zum Waschen von Zellulosefäden,  
-häutchen u. dergl.

D. R. P. 111790 Kl. 29 vom 5. XII. 1899 ab, Zus. z. P. 111409 vom 11. III. 1899 (brit. P. 24101 <sup>1899</sup> amer. P. 705748).

Bei dem Verfahren des Hauptpatentes (s. vorstehend) kommt es darauf an, die Zellulosegebilde von Metall bzw. Metallverbindungen zu befreien, was durch Waschen mit Wasser in der dort angegebenen systematischen Weise gelingt. Statt Wasser kann nun auch jede Flüssigkeit benutzt werden, die Metallreste oder Metallverbindungsreste in lösliche Form überzuführen vermag. Zweckmäßig berieselt auch hier die Waschflüssigkeit (Säure oder Salzlösung) in möglichst verdünntem Zustande und in möglichst geringer Menge die Zellulosefäden auf den übereinander gelagerten Walzen oder Spulen nacheinander systematisch nach dem Gegenstrom. Eine

schädliche Bildung basischer Salze findet dann nicht statt, was bei Anwendung großer Wassermengen immerhin der Fall sein könnte. Das Verfahren ist wenig kostspielig. Etwa verbliebene Spuren Säure oder Salzlösung sind sehr leicht und rasch unter Aufwand von nur geringen Mengen reinen Wassers durch eine analog durchgeführte Waschoperation auszuwaschen. Wird Essigsäure oder eine andere leicht flüchtige Säure angewendet, so kann ein weiteres Waschen mit reinem Wasser sogar entbehrt werden, da solche Säure beim nachfolgenden Trocknen sich verflüchtigt, ohne das Zellulosegebilde chemisch schädlich zu beeinflussen.

Patentanspruch: Bei dem Verfahren nach dem Hauptpatent 111409 die Verwendung angesäuerten oder salzhaltigen Wassers als Auswaschwasser, wonach namentlich bei Verwendung nicht flüchtiger Säuren oder salzhaltigen Wassers eine Nachwaschung mit reinem Wasser erfolgen kann.

**9. Dr. Max Fremery und Johann Urban in Oberbruch und Dr. Emil Bronnert in Mülhausen i. Els.** Verfahren zur Überführung der Zellulose in eine in Kupferoxydammoniak besonders leicht lösliche Form.

D. R. P. 119098 Kl. 29<sup>b</sup> vom 9. V. 1899 ab, österr. P. 8596, brit. P. 13330 <sup>1899</sup>, franz. P. 292988, amer. P. 646351.

Das Verfahren schließt sich eng an das des oben (s. S. 89) erwähnten Patentes 111313 an und ist aus dem Patentanspruch deutlich zu erkennen.

Patentanspruch: Verfahren zur Überführung von Zellulose irgend welcher Art in eine in Kupferoxydammoniak besonders leicht lösliche Form, dadurch gekennzeichnet, daß die genannten Stoffe bei niederer Temperatur mit konzentrierten Ätzalkalien einer gründlichen Hydratierung unterworfen werden und nachher in üblicher Weise durch kurze Einwirkung verhältnismäßig verdünnter Bleichflüssigkeiten gebleicht, ausgewaschen, abgeschleudert und ohne vorheriges Trocknen in dieser hydratierten aufgeschlossenen Form in Auflösung gebracht werden, am besten unter Beobachtung molekularer Verhältnisse zwischen Kupfer und Zellulose.

**10. Dr. Emil Bronnert in Mülhausen i. Els., Dr. Max Fremery und Johann Urban in Oberbruch.** Verfahren zur Überführung der Zellulose in eine in Kupferoxydammoniak besonders leicht lösliche Form.

D. R. P. 119099 Kl. 29<sup>b</sup> vom 13. V. 1899, Zus. z. D. R. P. 119098 vom 9. V. 1899 (brit. P. 18884 <sup>1899</sup>, österr. P. 8596).

In welcher Weise das Verfahren des Hauptpatentes (s. vorstehend) abgeändert wird, geht deutlich aus dem Patentanspruch hervor.

Patentanspruch: Abänderung des Verfahrens des Hauptpatentes 119098, darin bestehend, daß die Auflösung der Zellulose in Kupferoxydammoniak behufs Herstellung von spinnbaren Lösungen derart geschieht, daß die Zellulose vorerst durch Behandeln mit schwacher Alkalilösung entfettet, dann unter Vermeidung von Oxydation schwach gebleicht, hierauf mit kalter konzentrierter Alkalilauge gründlich mercerisiert, schließlich mit viel Wasser gewaschen, abgeschleudert und dann sofort ohne vorheriges Trocknen in Kupferoxydammoniak von entsprechend hohem Kupfergehalt zur Lösung gebracht wird.

**11. Dr. Emil Bronnert in Niedermorschweiler, Kreis Mülhausen i. Els., Dr. Max Fremery und Johann Urban in Oberbruch, Reg.-Bez. Aachen.** Verfahren zur Darstellung von seidenähnlichen Zellulosefäden.

D. R. P. 119230 Kl. 29<sup>b</sup> vom 10. VII. 1900 ab, brit. P. 20801 <sup>1900</sup>, österr. P. 6064, amer. P. 672350.

Es ist bekannt, daß nicht nur Lösungen von Kupferhydroxyd in Ammoniak Zellulose zu lösen vermögen, sondern daß auch Lösungen gewisser anderer Kupfersalze in Ammoniak imstande sind, Zellulose zu lösen (vergl. Vierteljahrsschrift der naturforschenden Gesellschaft in Zürich, 1857, 2. Jahrgang, S. 396 u. f.; Ed. Schweizer, dieselbe Zeitschrift 1859, 4. Jahrgang). Merkwürdigerweise sind indessen bis jetzt nur Lösungen von Zellulose in Kupferoxydammoniak zur Verarbeitung zu künstlichen, feinen, seidenähnlichen Fäden gekommen.

Es wurde nun die überraschende Entdeckung gemacht, daß die Lösungen von Zellulose in ammoniakalischen Lösungen gewisser anderer Kupfersalze ebenfalls recht wohl spinnbar sind, insofern der Gehalt der Lösungen an fester Zellulose nur genügend

groß ist. Am besten eignen sich in der Kälte gesättigte Lösungen von Kupferkarbonat in etwa 16 bis 18%iger wässriger Ammoniakflüssigkeit zum Lösen von Zellulose, da diese mehr Kupferkarbonat enthalten als solche, die bei höherer Temperatur hergestellt sind. Auch die Auflösung der Zellulose erfolgt zweckmäßig in der Kälte, da sie rascher vor sich geht; außerdem ist es noch vorteilhaft, die fertige Lösung bis zum Momente des Verspinnens bei niedriger Temperatur aufzubewahren, da dadurch in wirksamer Weise jedwede die Spinnfähigkeit der Lösungen und die Festigkeit der fertigen Fäden beeinträchtigende Zersetzung der gelösten Zellulose vermieden wird.

Die so hergestellten Lösungen haben den Vorteil, daß sie ohne Schaden auch mehr Kupfer enthalten können, als den molekularen Verhältnissen entspricht, wie solche zweckmäßig innegehalten werden müssen bei der Verwendung von Kupferhydroxyd. Ein weiterer wesentlicher Vorteil dieser Lösungen besteht darin, daß diese viel weniger dem Verderben ausgesetzt sind, als Zelluloselösungen in Kupferoxydammoniak, indem Salze, wie z. B. Kupferkarbonat, keine oxydierende Wirkung ausüben. Es wird also selbst bei längerer Aufbewahrung weder das Ammoniak zu salpetriger Säure, noch die Zellulose zu Oxyzellulose oxydiert. Als Zellulosematerial kann gewöhnliche entfettete und gebleichte Baumwolle verwendet werden; indessen ist es vorteilhaft, zur Erzielung von Lösungen von noch höherem Zellulosegehalt Zellulose zu verwenden, welche vorher nach bekannten Methoden einer Aufschließung unterworfen worden ist.

Diese Verarbeitung der Lösungen zu Fäden geschieht in bekannter Weise durch Austretenlassen der Lösung durch kapillare Mundstücke in verdünnte Säure und Aufwickeln des seines Lösungsmittels beraubten Zellulosefadens auf Spulen. Die fertigen Fäden verhalten sich wie reine Zellulose. Substantive Farbstoffe färben die Fäden direkt an, basische nur echt, wenn die Fäden vorher gebeizt wurden, z. B. mit Tannin und Brechweinstein.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Zellulosefäden, dadurch gekennzeichnet, daß man in ammoniakalischer Kupferkarbonatlösung aufgelöste Zellulose in bekannter Weise durch kapillare Mundstücke in verdünnte Säure austreten läßt und die Fäden auf Spulen aufwickelt.

**12. Dr. M. Fremery und J. Urban in Oberbruch. Verfahren zur Herstellung fester und glänzender Zelluloseprodukte.**

D. R. P. 121 429 Kl. 29<sup>b</sup> vom 10. III. 1899 ab, brit. P. 6735 <sup>1899</sup>, amer. P. 691 257, franz. P. 286 692.

In der Patentschrift 98642 (s. S. 84) ist beschrieben, daß man Fäden mit seidenartigem Glanz aus einer Auflösung von Zellulose in Kupferoxydammoniak erhalten kann. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß das Maximum des Glanzes, der Dehnbarkeit und Festigkeit, welche für die technische Verwertbarkeit des Produktes allein maßgebend sind, nicht erreicht wird, wenn, wie in der Patentschrift 98642 angegeben, die nassen Fäden unter gleichzeitiger Trocknung abgehaspelt werden. Vollkommen sicher hingegen kommt man zu diesem Resultat, wenn man dafür sorgt, daß ein Zusammenziehen des Fadens zwar stattfinden kann, aber nur in dem Maße, daß während der ganzen Zeit des Trocknens eine gewisse Spannung erhalten bleibt, und daß man die aus der Zelluloselösung abgeschiedenen Fäden, Häutchen oder dergl. langsam bei einer nur mäßigen Temperatur bis ungefähr 40<sup>o</sup> C. trocknen läßt. Man erreicht die zur Erzielung des hohen Glanzes notwendige Spannung am besten z. B. dadurch, wenn man die Fäden, Häutchen oder dergl. ohne vorangehende Streckung auf den Walzen selbst eintrocknen läßt, welche zweckmäßig einen möglichst großen Durchmesser besitzen. Die Kontraktion des gallertartigen Fadens infolge allmählicher Wasserabgabe geht dann nur so weit vor sich, als es der Umfang der Walze zuläßt, indem hierbei der Widerstand der zylindrischen Walze eine sehr gleichmäßige Spannung erzeugt.

Nach einer solchen Behandlung können die Produkte der weiteren üblichen Behandlung (z. B. dem Anfeuchtén bzw. der Einwirkung von Bädern mit nachfolgendem Trocknen bei höherer Temperatur) unterworfen werden, ohne daß die Festigkeit und der Glanz der Zellulose beeinträchtigt werden. Dieser Erfolg wird bei der sofortigen Trocknung bei höherer Temperatur nicht erreicht; nach den Versuchen verwandelte sich die aus ihrer Lösung ausgeschiedene Zellulose bzw. Hydrozellulose bei der sonst üblichen Trocknungsweise ohne geeignete Spannung stets in eine porzellanartige, mürbe, glanzlose Masse von geringer

Festigkeit oder zersetzte sich unter Bräunung bei Anwendung höherer Hitzegrade.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung fester und glänzender Zelluloseprodukte, namentlich feiner Fäden und Häutchen, in gallertartigem Zustande gewonnen durch Ausfällen von gelöster Zellulose oder Zellulosederivaten außer Nitrozellulose aus ihren Lösungsmitteln vermittels geeigneter Fällflüssigkeiten, dadurch gekennzeichnet, daß das Trocknen der auf Walzen aufgewickelten gallertartigen Fäden oder Häutchen, ohne eine besondere Streckung anzuwenden, auf den Walzen selbst erfolgt, so daß die zylindrische Walze der natürlich eintretenden Kontraktion überall gleichmäßig entgegen wirkt und so eine überall gleichmäßige Spannung des Fadens aufnimmt.

2. Das durch Anspruch 1 gekennzeichnete Verfahren in der Weise ausgeführt, daß man das Trocknen auf den Walzen bei verhältnismäßig niederer, etwa 40° C. nicht übersteigender Temperatur vor sich gehen läßt, welche Trocknung durch Vakuum oder verstärkten Luftwechsel beschleunigt werden kann.

**13. Dr. M. Fremery und J. Urban in Oberbruch.** Verfahren zur Herstellung fester und glänzender Zelluloseprodukte.

D. R. P. 121430 Kl. 29<sup>b</sup> vom 13. VIII. 1899 ab, Zus. z. P. 121429 vom 10. III. 1899 (brit. P. 20630<sup>1899</sup>, österr. P. 11879, amer. P. 650715).

Bei den praktischen Versuchen mit dem Verfahren des Hauptpatentes (s. vorstehend) wurde beobachtet, daß die Trocknung in zwei Phasen verläuft. Ein Teil des Wassergehaltes der Fäden verdampfte ziemlich rasch, der größere Teil dagegen nur recht langsam, so daß die Annahme gerechtfertigt erschien, daß ein Teil des Wassergehaltes sich in festerer, vielleicht chemischer Verbindung mit der Zellulose befindet. Es wurden daher weitere Versuche angestellt, welche darauf abzielten, vor dem eigentlichen Trockenprozeß das Hydratwasser in seiner Verbindung mit der Zellulose zu lösen oder doch wenigstens zu lockern. Durch eine Steigerung der Temperatur des Trockenraumes hatte man nicht den erwünschten Erfolg, da eine Bräunung des Zellulosefadens eintrat und auch Glanz und Festigkeit eine gewisse Einbuße zu erleiden schienen. Es wurde daher versucht, die Walzen kurze Zeit in

heißes Wasser (70—100° C.) einzutauchen oder sie auch einem Strom von Wasserdampf auszusetzen; es wurde also eine höhere Temperatur (bis zu 100° C.) bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasser oder Wasserdampf in Anwendung gebracht. Es wurde durch diese Einwirkung der Erfolg erzielt, daß der fester gebundene Wasseranteil derart gelockert wurde, daß nunmehr der in der Patentschrift 121429 beschriebene Trockenprozeß bei mäßiger Wärme in der Trockenkammer jetzt nur noch etwa ein Viertel der früher erforderlichen Zeit beanspruchte. Die Fäden bzw. Häutchen erlangten auch hier die geschätzte höhere Festigkeit und den seidenähnlichen Glanz.

Patentanspruch: Das durch Patent 121429 gekennzeichnete Verfahren in der Weise ausgeführt, daß die auf den Walzen aufgewickelten Fäden oder Häutchen zunächst in Berührung mit Wasser (flüssig oder dampfförmig) einer höheren Temperatur von etwa 70—100° C. ausgesetzt werden, wodurch eine Lockerung des mit der Zellulose des Fadens oder Häutchens fester verbundenen Wassers bewirkt wird, worauf man das Trocknen der so behandelten Fäden auf den Walzen, wie in dem Hauptpatent angegeben, bei verhältnismäßig niedriger Temperatur vor sich gehen läßt.

**14. Dr. Emil Bronnert in Niedermorschweiler, Kr. Mülhausen i. Els., Dr. Max Fremery und Johann Urban in Oberbruch, Reg.-Bez. Aachen.** Verfahren zur Herstellung von festen, als Ersatz für Seide dienenden Fäden aus Zelluloselösungen.

D. R. P. 125310 Kl. 29<sup>b</sup> vom 19. X. 1900 ab, brit. P. 4303 <sup>1901</sup>, österr. P. 6150, amer. P. 698254.

Es ist bekannt, daß die in direkten Lösungsmitteln (Kupferoxydammoniak- oder Chlorzinklösung) gelöste Zellulose unter Zersetzung des Lösungsmittels durch Säuren wieder abgeschieden werden kann. Es ist auch schon mehrfach vorgeschlagen worden, eine geeignete Lösung von Zellulose durch Auspressen aus kapillaren Öffnungen in Säuren zu kontinuierlichen Fäden zu verarbeiten.

Nicht bekannt hingegen war bisher die Wichtigkeit, welche sowohl die Konzentration der zur Anwendung gekommenen Säure, als auch die Art der Säure selbst für die Qualität des erzeugten Fadens hat.

Unter den verschiedenen in Vorschlag gekommenen Säuren verdient die Schwefelsäure wegen ihrer Billigkeit den Vorzug,

wenngleich auch die für den Zellulosefaden ganz unschädliche Essigsäure sowie andere Säuren in gewissen Fällen, wo es auf Festigkeit der erzeugten Fäden weniger ankommt, zur Anwendung kommen mögen. Wenn nun auch im allgemeinen bekannt ist, daß verdünnte Schwefelsäure zur Fadenbildung verwendet werden kann, so ist die Verwendbarkeit zur Erzeugung von feinen Fäden, welche bezüglich Festigkeit, Elastizität und Glanz den Anforderungen an einen Seidenersatz genügen sollen, doch an ganz bestimmte Bedingungen gebunden.

Verwendet man nämlich die gewöhnlich als „verdünnte Schwefelsäure“ bezeichnete 10—20%ige Säure, so ist beim Auspressen der Zelluloselösung in diese die Ausscheidung der Zellulose nur unvollkommen. Die abgeschiedene Zellulose erleidet augenscheinlich eine gewisse Zersetzung. Der Faden reißt beim Abziehen häufig ab, ist klebrig und ermangelt nach dem Trocknen der nötigen Weichheit und Festigkeit.

Es hat sich nun herausgestellt, daß die Abscheidung in ganz anderer, technisch wertvoller Weise verläuft, wenn die Schwefelsäure in einer bedeutend höheren Konzentration, und zwar mit einem Gehalte von 30—65% Monohydrat zur Verwendung kommt. Die unter diesen Umständen stattfindende sehr energische Reaktion scheint Hand in Hand zu gehen mit einem intramolekularen Vorgang, der eine festere Fügung des abgeschiedenen Zellulosefadens zur Folge hat. Es läßt sich infolgedessen der nasse Faden beim Austritt aus der Säure, gute Filtration der Zelluloselösung vorausgesetzt, in sehr vorteilhafter Weise mit großer Geschwindigkeit abziehen, ohne daß Reißen beim Aufwickeln der nassen Fäden aufträte, und es entspricht der gewaschene und getrocknete Faden durchaus den gestellten Anforderungen.

Die besten Resultate werden bei gewöhnlicher Temperatur erzielt mit einer etwa 50%igen Säure; doch können bei geeigneter Abänderung der Temperatur der Säure behufs Regulierung der Energie der stattfindenden Reaktion auch Säuren innerhalb der oben angeführten Grenzen Verwendung finden. Schwächere Säuren zeigen die bereits erwähnten Nachteile; stärkere Säuren wirken zu stark chemisch ein auf die abgeschiedene Zellulose und bedingen leicht einen raschen Zerfall des Fadens.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von starken, elastischen, als Ersatz von Seide dienenden Zellulosefäden aus

Lösungen von Zellulose in direkten Lösungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß zur Ausfällung der Zellulose in Form von Fäden eine 30—65%ige Schwefelsäure verwendet wird.

**15. Vereinigte Glanzstofffabriken Akt.-Ges. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von durchsichtigen, festen und elastischen Zellulosefäden und Films.**

D. R. P. 169567 Kl. 29<sup>b</sup> vom 17. I. 1905 ab, amer. P. 806533, brit. P. 1283<sup>1905</sup>, franz. P. 351208.

Wendet man das Verfahren des Patentes 98642 (vergl. S. 84) auf Fäden von größerer Dicke an, indem man die Zelluloselösung durch größere Kapillaren hindurch in die Fällflüssigkeit hineinpreßt, so geht die Fadenbildung zwar recht gut vonstatten, die nach dem sauren Waschen bleibenden Fäden sind aber von einem so matten Glanze und verhältnismäßig so wenig elastisch, daß sie technisch wertlos sind.

Ganz anders sind die Ergebnisse, wenn in der Weise gearbeitet wird, daß die z. B. durch Schwefelsäure von 30—65% (Patentschrift 125310, s. vorstehend) von Kupfer und Ammoniak befreiten Fäden oder Films nach dem Aufwickeln auf einen starren Zylinder in einem Bad von konzentrierter Natronlauge einige Zeit rotieren gelassen werden und dann erst z. B. auf der in der Patentschrift 111409 (s. S. 90) beschriebenen Vorrichtung bis zur Entfernung der Natronlauge mit Wasser, u. U. unter Zusatz z. B. kleinster Mengen Essigsäure, gewaschen und unter Spannung getrocknet werden. Der Effekt ist überraschend. Die kupferfreien Fäden sind glasartig durchsichtig, von großer Festigkeit und Elastizität. Diese merkwürdige Tatsache läßt sich wie folgt erklären: Beim früher üblichen Verfahren des Rotierenlassens des in Schwefelsäure von 35—60% gesponnenen Fadens in verdünnter Säure trat beim Austritt des Kupfers und des Ammoniaks aus dem Zellulosemolekül unter Volumvergrößerung eine Aufnahme von Wasser ein. Die Abspaltung des Hydratwassers beim Trocknen veränderte die physikalische Beschaffenheit des Fadens derart, daß der Glanz verloren ging.

Nach dem neuen Verfahren hingegen wird beim Austritt des Kupfers und des Ammoniaks während des Spinnens in der 35—60%igen Schwefelsäure dem Zellulosemolekül keine Gelegenheit zu einer derartigen Wasseraufnahme gegeben. Es tritt viel-

mehr bei der sofortigen Nachbehandlung mit Natronlauge zunächst das Natrium an die Stelle des Kupfers und u. U. des Ammoniaks, und es entsteht ein plastischer Faden von Natronzellulose, bei dessen Zersetzung mit verdünnter Säure während des Auswaschens des Natrons jedenfalls nur so wenig Wasser aufgenommen wird, daß beim üblichen Trocknen unter Spannung die Beschaffenheit des Fadens keine nachteilige Veränderung erleidet, sowie der Glanz, die große Festigkeit und Elastizität erhalten bleiben.

Beim Einpressen von Kupferzelluloseammoniaklösungen unmittelbar in Natronlauge entstehen Abscheidungen von Kupferzellulose, die besonders nach ihrer Weiterbehandlung ebenfalls wertvoll sind und ähnliche Eigenschaften zeigen wie die Fäden und Films nach dem Verfahren dieser Erfindung. Jenes Verfahren macht aber einen Umweg über die Kupferzellulose nötig, der bei dem Verfahren der vorliegenden Erfindung vermieden wird, indem unmittelbar reine Zellulose erhalten wird unter Wiedergewinnung des Kupfers und des Ammoniaks und ohne Belästigung der Arbeiter durch Ammoniakdämpfe.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von durchsichtigen, festen elastischen Zellulosefäden oder Films, darin bestehend, daß man Zellulosefäden oder Films, welche in bekannter Weise erhalten werden, indem man Kupferzelluloseammoniaklösungen durch zylindrische oder schlitzförmige Mundstücke in Schwefelsäure auspreßt, auf eine Walze, die in konzentrierter Natronlauge rotiert, aufwickelt, dann mit Wasser oder schwacher Säure wäscht und unter Spannung trocknet.

Nach den angeführten Patenten von Bronnert, Fremery und Urban wird in den Fabriken der „Vereinigten Glanzstofffabriken Aktien-Gesellschaft“ in großem Maßstabe gearbeitet. Zu erwähnen ist hier noch ein Verfahren, nach welchem die zur Lösung der Zellulose dienende Kupferoxydammoniaklösung hergestellt wird.

**16. Dr. Emil Bronnert in Niedermorschweiler bei Mülhausen i. E., Dr. Max Fremery und Johann Urban in Oberbruch, Reg.-Bez. Aachen.**

**Herstellung von Kupferoxydammoniaklösungen von hohem Kupfergehalt.**

D. R. P. 115989 Kl. 12 vom 11. I. 1900 ab, österr. P. 10263, amer. P. 658632, brit. P. 1763 <sup>1900</sup>.

Die Herstellung von Kupferoxydammoniaklösungen von hohem Kupfergehalt und verhältnismäßig niedrigem Ammoniakgehalt ge-

lingt, wenn man in den wie sonst mit Ammoniakflüssigkeit und Kupferspänen beschickten hohen Zylindern während etwa 10 Stunden kalte Preßluft aufsteigen läßt und zugleich die Temperatur auf  $0^{\circ}$  bis  $+5^{\circ}$  C. hält. Man erreicht dies dadurch, daß man um die Zylinder einen Kühlmantel legt, in welchem stark gekühlte Salzlösung zirkuliert. Die erhaltenen Lösungen sind nur in der Kälte haltbar, über  $+5^{\circ}$  scheidet sich rasch soviel Kupferhydroxyd aus, daß der verbleibende Kupfergehalt nur noch etwa  $2-2,5\%$  beträgt. Die Lösungen sollen Verwendung finden zur Herstellung konzentrierter Lösungen aufgeschlossener Zellulose, die in vorzüglicher Weise geeignet sind, auf feine Glanzstofffäden verarbeitet zu werden.

Patentansprüche: Verfahren zur Herstellung von  $4-5\%$  Kupfer enthaltenden Lösungen von Kupferoxydammoniak, darin bestehend, daß die Auflösung des Kupfers in Ammoniak unter dem oxydierenden Einfluß von Luft bez. Sauerstoff derart vorgenommen wird, daß dabei die Temperatur der Flüssigkeit durch geeignete Vorrichtungen auf  $0^{\circ}$  bis  $+5^{\circ}$  C. gehalten wird.

Verschiedene Neuerungen auf dem Gebiete der Kunstseidenzeugung aus Kupferoxydammoniakzelluloselösungen bringen die nachfolgenden Linkmeyerschen Patente.

### **Nach Linkmeyer.**

#### **17. Rudolf Linkmeyer. Herstellung glänzender Zellulosefäden.**

Franz. P. 347960.

Wendet man statt der bisher zum Fällen von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen verwendeten sauren oder neutralen Flüssigkeiten Ätzalkalien an, so erhält man ebenfalls einen Faden, der sich aber von den nach den bekannten Methoden erzielten schon dadurch unterscheidet, daß er nicht undurchsichtig, milchig und bläulich, sondern blau, durchsichtig wie Glas und bereits in feuchtem Zustande sehr deutlich seidenglänzend ist. Befreit man den Faden durch Waschen mit Wasser und Säure, eventuell nachdem das Ammoniak verdampft ist, von Alkalien und Kupfersalzen, so bekommt man einen Faden, der fast seine ganze Durchsichtigkeit bewahrt hat, sehr glänzend und in feuchtem Zu-

stande sehr widerstandsfähig ist. Ist der Faden in gespanntem Zustande getrocknet, so weist er eine Festigkeit und einen Glanz auf, wie sie bisher nicht erhalten wurden. Das Alkali des Fällungsbades wirkt anscheinend in derselben Weise wie bei der Mercerisierung.

**18. Rudolf Linkmeyer in Herford. Herstellung künstlicher Seide aus Zelluloselösungen.**

Brit. P. 1501 <sup>1905</sup>, franz. P. 350888.

Kupferoxydammoniakalische Zelluloselösungen werden bisher durch Eintretenlassen aus mehr oder weniger engen Öffnungen in verdünnte Säure auf künstliche Seide verarbeitet. Erfinder behandelt solche Fäden unmittelbar nach ihrer Bildung mit einer mercerisierend wirkenden Flüssigkeit, z. B. Kali- oder Natronlauge. Eine schwach ammoniakalische Zelluloselösung läßt er aus Öffnungen in verdünnte Säure, z. B. Schwefelsäure von 1 oder 2 % oder stärkere oder ein neutrales Fällbad eintreten. Der entstandene Faden wird sofort, während er noch durch das Herausziehen aus dem ersten Bade straff ist, in Kali- oder Natronlauge von 10—40° B. gebracht, mit Wasser gewaschen, durch Behandeln mit 5%iger Schwefelsäure von Salzen befreit, wieder gewaschen und getrocknet. Man erhält glänzendere Fäden als wenn nur mit Säure oder einem neutralen Bade gefällt wird. Wichtig ist, daß nach dem Verlassen des Fällungsbades kein Trocknen eintritt.

**19. Rudolf Linkmeyer und Max Pollak. Verfahren zur Erhöhung des Glanzes von Zellulosefäden.**

Franz. P. 350889.

Bekanntlich läßt sich Zellulosefäden, besonders solchen, die aus kupferoxydammoniakalischen Zelluloselösungen gewonnen sind, dadurch ein starker Glanz geben, daß man ihre Verkürzung beim Trocknen verhindert. Dieser Glanz läßt sich noch bedeutend dadurch steigern, daß man die gallertartigen Fäden um 5—20% ihrer anfänglichen Länge dehnt und sie unter solcher Streckung trocknet. Hierfür besonders geeignet sind Fäden, die durch Lauge aus Zelluloselösungen gefällt sind.

**20. Rudolf Linkmeyer. Herstellung einer Kupferoxydammoniakzelluloselösung zur Herstellung künstlicher Fäden.**

Franz. P. 346722, brit. P. 4755 und 4746<sup>1905</sup>, amer. P. 795526.

Das Vorbereiten von Zellulose, die in Kupferoxydammoniak aufgelöst werden soll, mit starken Basen (Hydratisierung) ist insofern umständlich, als zur Vorbereitung und zur Auflösung chemisch verschiedene Körper verwendet werden. Nach vorliegender Erfindung wird zur Vorbereitung bereits eine Kupferoxydammoniaklösung verwendet, die nicht so stark ist, daß ein Auflösen von Zellulose stattfindet, die aber doch die Baumwollfaser erweicht und zum Schwellen bringt. Nach dieser Vorbereitung vollzieht sich der eigentliche Auflösungsprozeß in stärkerer Kupferlösung rasch und erfordert keine niedrige Temperatur, sehr gut verläuft er bei 10—15° C.

Es wurde weiter gefunden, daß man aus der Kupferoxydammoniakzelluloselösung einen großen Teil ihres Ammoniaks wiedergewinnen kann, ohne daß Fällung eintritt, wenn man die Masse eventuell im Vakuum unter Kneten und Rühren oder mit einem Luftstrom behandelt. Bei der Auflösung der Zellulose wird Ammoniak frei, was sich experimentell nachweisen läßt, die Wiedergewinnung dieses und des in der Lösung noch vorhandenen Ammoniaks durch Absaugen und Lösen in Wasser verbilligt das Verfahren. Die in der angegebenen Weise von Ammoniak befreite Lösung ergibt beim Verspinnen Fäden, die an der Luft sehr schnell erhärten.

Man gibt ungefähr 7 g entfettete und gebleichte Baumwolle in 150—180 ccm einer Lösung, die ungefähr 9 g Kupfer und 90 g Ammoniak im Liter enthält. Nach einigen Stunden nimmt man die Baumwolle aus dem Bade, preßt ab und löst sie in 100 g einer Kupferlösung, die 16—18 g Kupfer und 250 g Ammoniak im Liter enthält. Man arbeitet bei 10°, besser bei etwas tieferer Temperatur. Die Auflösung vollzieht sich in kurzer Zeit, durch Zusatz einiger Tropfen Natronlauge kann sie beschleunigt werden. Das erste (Vorbereitungs)-Bad wird auf seinen ursprünglichen Kupfergehalt gebracht und wieder benutzt. Die Zelluloselösung wird filtriert und im Vakuum oder unter gewöhnlichem Druck unter Durchleiten von Luft durchgearbeitet, bis sie nur noch wenig Ammoniak entwickelt.

**21. Société générale de la soie artificielle Linkmeyer. Verbesserungen in der Herstellung glänzender Zellulosefäden.**

Franz. P. 356402, brit. P. 4761 <sup>1905</sup>

Zum Fällern von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen mit Säure benutzte man bisher 35—65%ige Schwefelsäure, weil verdünnte Säure wenig widerstandsfähige Fäden gab (s. S. 198).

Nach vorliegendem Verfahren läßt sich eine Zersetzung der Fäden durch die verdünnte Säure vermeiden, wenn man die zu verspinnende Kupferlösung durch Behandeln im Vakuum oder auf andere geeignete Weise von nicht gebundenem Ammoniak befreit hat. Eine etwa 5%ige Lösung von Zellulose in Kupferoxydammoniak wird z. B. im Vakuum soweit von Ammoniak befreit, daß noch keine Fällung von Zellulose eintritt. Die so behandelte Lösung läßt man aus feinen Öffnungen in 10—20%ige Schwefelsäure eintreten. Man erhält einen Faden, der noch eine blaue Färbung aufweist, weil er noch Ammoniak und Kupfer enthält. Das Ammoniak verflüchtigt sich während des Aufhaspeln, die Kupfersalze werden in einem zweiten Bade von verdünnter Säure entfernt. Schließlich wird mit Wasser gewaschen und unter Spannung getrocknet.

**22. Rudolf Linkmeyer. Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Fäden, besonders aus Auflösungen von Zellulose in alkalischer Kupferlösung.**

Franz. P. 352528, brit. P. 6356 <sup>1905</sup>, D. R. P. 169906 Kl. 29<sup>a</sup> vom 21. III. 1905 ab.

Statt die aus ammoniakalischer Kupferoxydzelluloselösung gefällten Fäden wie bisher auf Zylinder aufzuwickeln, von denen sie nur schwierig und unter Verlusten abgehäpelt werden können, werden die Fäden bei der vorliegenden Einrichtung in einem rotierenden Spinntopf aufgesammelt, der außer der Kreisbewegung eine hin- und hergehende Bewegung ausführt. Dadurch lagern sich die Fäden in dem Spinntopf in sich kreuzenden Lagen etwa nebenstehender Form ab (Fig. 18), kleben nicht zusammen und können

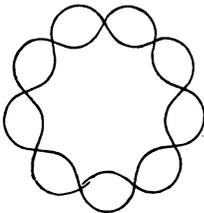


Fig. 18.

leichter weiter verarbeitet werden. (Die Vorrichtung ist in den Patentschriften durch Zeichnungen erläutert).

**23. Rudolf Linkmeyer. Wiedergewinnung des Kupferoxyds und Vorbehandlung von Textilstoffen für die Herstellung künstlicher Fäden.**

Franz. P. 353187.

Beim Fälen kupferoxydammoniakalischer Zelluloselösungen mittels alkalischer Agentien geht ein Teil des Kupfers in die alkalische Flüssigkeit über, die sich dadurch blau färbt. Dieses Kupfer wird nun in der Weise wiedergewonnen, daß Zellulose in die Lösung eingelegt wird. Diese Zellulose nimmt das Kupfer vollständig auf und löst sich nach dem Waschen sehr leicht in Ammoniak, dem die noch fehlenden Kupfermengen in Form von ammoniakalischem Kupferoxyd zugesetzt sind. Das Verfahren ermöglicht einen Kreislauf des Kupfers, von dem nur die Mengen, die in den Fäden verbleiben, ersetzt werden müssen.

**24. Rudolf Linkmeyer. Herstellung künstlicher Seidenfäden.**

Franz. P. 357837.

Die aus Kupferoxydammoniakzelluloselösungen in neutralen oder alkalischen Bädern gefällten Fäden müssen durch Säuren oder andere Lösungsmittel von Kupfer befreit werden. Man erhält nun sehr glänzende, feine Fäden von seidenartigem Griff dadurch, daß man die Behandlung mit Säuren unter Streckung der Faser ausführt und zwar unter einer Streckung, die über die ursprüngliche Länge der Fäden hinausgeht. Am leichtesten läßt sich die Streckung in dem Moment ausführen, wo die Säure einwirkt, vorher braucht man zur Streckung sehr viel Kraft und nachher ist sie nur in sehr beschränktem Maße möglich. Ist die Einwirkung der Säure beendet, so kann man die Spannung aufheben, ohne daß der Faden sich auf die ursprüngliche Länge zusammenzieht. Die Fäden werden dann entsäuert und in üblicher Weise weiter behandelt. Die unter Spannung gesäuerten Fäden zeigen, auch wenn sie ohne Spannung getrocknet werden, einen deutlichen Seidenglanz, während ohne Spannung gesäuerte und getrocknete Fäden vollständig glanzlos sind.

**25. Rudolf Linkmeyer in Herford. Verbesserungen in der Herstellung glänzender Zellulosefäden.**

Brit. P. 4765<sup>1905</sup>, franz. P. 361061.

Die aus Kupferoxydammoniakzelluloselösungen gefällten und durch Waschen mit Säuren von Salzen befreiten Fäden sind be-

sonders in feuchtem Zustande nicht sehr fest. Dies beruht auf gewissen Zersetzungen, die durch freies Ammoniak hervorgerufen werden. Wird unmittelbar nach der Fällung das in den Fäden enthaltene Ammoniak so vollständig als möglich entfernt, so treten diese Zersetzungen nicht ein, und die Festigkeit der Fäden wird gesteigert.

Zur Ausführung dieses Verfahrens werden die Fäden sofort nach der Fällung auf durchlöchernten Zylindern mit Luft behandelt, die durch sie durchgesaugt oder durchgedrückt wird. Mit Natronlauge gefällte Fäden, die zunächst blau und durchsichtig sind, werden blasser und undurchsichtig und werden, wenn ihr Aussehen sich nicht mehr ändert, mit Schwefelsäure von 10—30% von Kupfer befreit. Sie sind dann glasartig und farblos und werden zum Schluß nochmals gewaschen.

#### **Nach Thiele.**

#### **26. Dr. Edmund Thiele in Barmen. Verfahren zur Erhöhung der Festigkeit von Zellulosefäden.**

D. R. P. 134312 Kl. 29<sup>b</sup> vom 27. I. 1901 ab.

Das vorliegende Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß die Festigkeit künstlicher Zellulosefäden, insbesondere die Festigkeit in angefeuchtetem Zustande, bedeutend erhöht werden kann, wenn man die Fäden nach dem Trocknen durch dehydratisierend wirkende Agentien von ihrem chemisch gebundenen Wasser befreit.

Diese Dehydratisierung der Fäden kann am einfachsten durch Behandeln der trockenen Fäden mit wasserentziehenden Mitteln (Chlorcalciumlauge, Alkohol und dergl.) geschehen. Oder man erhitzt die trockenen Fäden in indifferenten Medien, insbesondere Wasser und Wasserdampf, auf höhere Temperatur. Von wesentlicher Bedeutung ist hierbei, daß die Fäden gut getrocknet (mindestens lufttrocken) sind, bevor sie der höheren Temperatur ausgesetzt werden. Erhitzt man frisch gesponnene, noch feuchte Fäden sofort auf höhere Temperatur, wie dies bereits vorgeschlagen wurde (vergl. S. 95—97), so wird wohl der nachfolgende Trockenprozeß etwas gekürzt, dagegen die Festigkeit nicht erhöht, sondern eher herabgesetzt. Theoretisch dürfte dies darauf zurückzuführen sein, daß das im Innern der frischen Fäden enthaltene,

mechanisch gebundene Wasser beim Erhitzen sich gewaltsam Luft macht und dadurch ein Lockern und Zerreißen der Fadenoberfläche, also eine Schwächung des Fadens, herbeiführt, während beim Erhitzen des bereits durch längeres Trocknen von diesem mechanisch gebundenen Wasser befreiten Fadens nur ein langsames und allmähliches Abspalten des Hydratwassers, also ausschließlich eine Überführung des wenig festen Hydrats in das bedeutend festere Anhydrid, ohne gleichzeitige Schwächung durch Zerreißung der Fadenoberfläche stattfindet.

Durch Anwendung trockener Fäden ist man schließlich auch in der Lage, eine  $100^{\circ}$  C. überschreitende Temperatur anzuwenden und damit eine energischere Dehydratisierung der Fäden zu bewirken. Um hierbei eine partielle Überhitzung der Fäden zu vermeiden, empfiehlt es sich, die Erhitzung der trockenen Fäden durch überhitzten Wasserdampf auszuführen.

Die praktische Ausführung des Erfindungsgedankens geschieht beispielsweise wie folgt:

I. Die aus Kupferoxydammoniak-, Chlorzink-, Thiokarbonat- und dergl. Lösungen gesponnenen Fäden werden in üblicher Weise getrocknet, danach mit starker Chlorcalciumlauge behandelt, gewaschen und wieder getrocknet.

II. Oder man überhitzt Wasserdampf auf  $105$  bis  $120^{\circ}$  C. und läßt ihn durch die getrockneten Fäden streichen.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Erhöhung der Festigkeit künstlicher Zellulosefäden, dadurch gekennzeichnet, daß die Zellulosefäden nach dem Trocknen durch dehydratisierend wirkende Agentien von ihrem chemisch gebundenen Wasser befreit werden.

2. Eine Ausführungsform des unter 1. beanspruchten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß die Zellulosefäden nach dem Trocknen mit wasserentziehenden Mitteln (Chlorcalciumlauge, Alkohol und dergl.) behandelt werden.

3. Eine zweite Ausführungsform des unter 1. beanspruchten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß die trockenen Zellulosefäden in indifferenten Medien, insbesondere Wasser oder Wasserdampf, auf höhere Temperatur erhitzt werden.

4. Bei dem unter 3. beanspruchten Verfahren die Erhitzung der trockenen Zellulosefäden durch überhitzten Wasserdampf.

**27. Dr. Edmund Thiele in Barmen. Verfahren zur Erzeugung künstlicher Textilfäden aus Zelluloselösungen.**

D. R. P. 154507 Kl. 29<sup>b</sup> vom 20. I. 1901 ab, brit. P. 8083 <sup>1902</sup>,  
österreich. P. 21119, amer. P. 710819.

Das vorliegende Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß das für Nitrozelluloselösungen benutzte Streckspinnverfahren von Lehner (Patentschrift 58508, vergl. S. 34 u. f.) sich unter gewissen Bedingungen auch auf wässrige Zelluloselösungen, insbesondere Kupferoxydammoniakzelluloselösungen anwenden läßt und hier einen erheblichen gewerblichen Fortschritt in der Kunstseide-erzeugung zu erzielen gestattet, nämlich einen künstlichen Textilfaden, welcher hinsichtlich Feinheit der natürlichen Kokonfaser gleichkommt und eine wesentlich größere Festigkeit und Elastizität besonders in feuchtem Zustande zeigt, als alle bekannten Kunstseiden, also sich auch für solche Artikel verwendbar erweist, welche höhere Anforderungen an die Faserfestigkeit in trockenem und feuchtem Zustande stellen und daher bisher noch aus natürlichen Textilfäden hergestellt werden mußten.

Das neue Verfahren besteht darin, konzentrierte Kupferoxydammoniakzelluloselösungen aus weiten Öffnungen in eine sehr langsam wirkende Fällflüssigkeit austreten zu lassen und hierin zu feinen Fäden auszustrecken. Es empfiehlt sich hierbei, die zur Streckung dienende, langsam wirkende Fällflüssigkeit und die zur vollständigen Erstarrung des Fadens erforderliche energisch wirkende Zersetzungsflüssigkeit zu schichten, um eine Entfernung der halberstarrten und daher sehr empfindlichen Fäden aus dem Bade vor ihrer völligen Erstarrung zu vermeiden.

Als langsam fallende Flüssigkeiten können beispielsweise dienen: Wasser von 0° bis 50°, ätherische Flüssigkeiten, wie Äther, Essigäther und andere Äther, Benzol, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid und dergl. Solche Flüssigkeiten, die für sich nicht fällend wirken, können durch Zusatz anderer Substanzen zum Ausziehen der Zelluloselösungen brauchbar gemacht werden, z. B. Öle und Fette durch Zusatz von Olein, Ligroin durch Zusatz von Äther, Alkohol und ähnlichen Substanzen, Wasser durch Zusatz von Alkohol, Äther, Glycerin, Salzen, Säuren und anderen in Wasser löslichen Substanzen. Mit diesen Beispielen ist jedoch die Zahl der brauchbaren Fällungsmaterialien keineswegs erschöpft.

Bedingung für die Brauchbarkeit der betreffenden Materien ist, daß sie auf die konzentrierten Zelluloselösungen nur langsam fällend wirken und daher zur Bildung des starren Fadens erst nach einem gewissen Zeitraum der Einwirkung führen. Flüssigkeiten, welche, wie starke Säurelösungen, die Zelluloselösungen sofort unter Abscheidung der Zellulose zersetzen, oder welche eine sofortige Koagulation der Zelluloselösungen bedingen, sind für das Verfahren nicht brauchbar. Ebenso wenig lassen sich Flüssigkeiten, welche weder Wasser noch Ammoniak aus der Zelluloselösung aufnehmen, zum Ausziehen der Fäden verwenden.

Die praktische Ausführung des Erfindungsgedankens gestaltet sich beispielsweise folgendermaßen:

1. Eine hochkonzentrierte Kupferoxydammoniaklösung von Zellulose gelangt ohne Anwendung besonderen Druckes aus einem höher gelegenen Reservoir mittels mehrerer etwa 1 mm weiter Ausflußöffnungen durch die Seitenwand in ein Bassin, welches etwa 1 m lang ist und als Fällflüssigkeit Äther enthält. Die zunächst an der Spitze der Ausflußöffnungen hängenden Tropfen der Zelluloselösung werden mittels Greifapparate gemeinsam gefaßt und zu einer außerhalb des Bassins in einer Säure rotierenden Glaswalze geführt. Die aus der Fällflüssigkeit austretenden, mit Flüssigkeit genetzten Einzelfasern adhäreren fest aneinander und werden innerhalb des Bades oder außerhalb desselben durch eine vor der Aufwickelvorrichtung laufende Führung zwecks Verteilung auf derselben hin- und hergeleitet.

2. Die Verarbeitung der Zelluloselösung geschieht in gleicher Weise wie in dem oben beschriebenen Verfahren, nur sind die Ausflußöffnungen so angeordnet, daß sie sich in einer Vertiefung am Boden des Fällungsbades befinden. Es wird hierdurch ermöglicht, die Temperatur der die Ausflußöffnungen umgebenden Flüssigkeit niedriger zu halten als das im übrigen Teil des Bassins befindliche Fällungsmedium. Als Flüssigkeit wird Wasser benutzt, und zwar mit Temperaturen von 40 bis 50° und 95 bis 100°. Die weitere Verarbeitung des Fadens erfolgt nach den oben beschriebenen Methoden. An Stelle des heißen Wassers kann auch eine Oleinschicht benutzt werden.

Der Austritt der Zelluloselösung und das Ausziehen des Fadens erfolgt in den vorstehend beschriebenen Flüssigkeiten in außerordentlich gleichmäßiger Weise. Sobald das Verhältnis

zwischen Drehungsgeschwindigkeit der Walze und Austritt der Zelluloselösung passend geregelt ist, findet ein Abreißen des Fadens überhaupt nicht mehr statt.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Erzeugung künstlicher Textilfäden aus Zelluloselösungen durch nachträgliches Ausstrecken von aus weiten Spinnöffnungen austretenden dickeren Fäden, gekennzeichnet durch die Anwendung einer konzentrierten Kupferoxydammoniakzelluloselösung als Spinnflüssigkeit und einer langsam wirkenden Fällflüssigkeit.

2. Eine Ausführungsform des unter 1. beanspruchten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Fadenstreckung dienende, langsam wirkende Fällflüssigkeit und die zur Erstarrung des Fadens erforderliche energisch wirkende Zersetzungsflüssigkeit geschichtet werden, um die Entfernung der halberstarrten, sehr empfindlichen Fäden aus dem Bade vor ihrer völligen Erstarrung zu vermeiden.

**28. Dr. Edmund Thiele in Barmen. Verfahren zur Erzeugung von Fäden aus Zelluloselösungen.**

D. R. P. 157157 Kl. 29<sup>b</sup> vom 9. III. 1901 ab, Zus. z. P. 154507 vom 20. I. 1901 (brit. P. 8083 <sup>1902</sup>, amer. P. 710819).

Bei dem in dem Hauptpatent (s. vorstehend) beschriebenen Verfahren wird zum Ab- und Ausziehen der aus den Zelluloselösungen gebildeten Fäden eine äußere Streckkraft benutzt, welche beispielsweise durch eine rotierende Walze erzeugt werden kann. Weitere Versuche haben nun ergeben, daß man zum Ausziehen der Fäden innerhalb des langsam wirkenden Fällungsmittels auch ihre eigene Schwere benutzen kann. Während nämlich die Fäden in dem schnell wirkenden Fällungsmittel rasch das in ihnen enthaltene Metall verlieren und dann wegen des geringen spezifischen Gewichts der Zellulose nur langsam in der Flüssigkeit herabsinken, üben die in dem langsam wirkenden Fällungsmittel gebildeten metallhaltigen und deshalb schweren Fäden eine starke Zugkraft aus und bewirken daher bei genügender Fallhöhe eine Reckung und Verfeinerung des oberen Fadenteils.

Diese Ausführungsform stellt nicht nur eine wesentliche Vereinfachung des Verfahrens des Hauptpatentes dar, da sie äußere Streckkräfte gänzlich entbehrlich macht, sondern liefert auch sehr

gleichmäßige Ware, da die Schwere des Fadens bei normalem Betrieb eine außerordentlich gleichartig wirkende Streckkraft bildet und bei Betriebsstörungen nicht sofort zum Fadenbruch führt, wie die ohne Rücksicht auf etwaige Störungen in der Fadenbildung stetig fortwirkenden äußeren Streckkräfte.

Die Fallhöhe in dem langsam wirkenden Fällungsmittel richtet sich nach dessen Wirkungsgrade, nach dem Durchmesser der Spinnöffnung, der Konzentration der Zelluloselösung, der gewünschten Fadenfeinheit usw.

Bei der praktischen Ausführung empfiehlt es sich, die langsam und schnell wirkenden Fällflüssigkeiten übereinander zu schichten oder in kommunizierenden Behältern anzubringen, so daß der austretende Faden zunächst das langsam wirkende Fällungsmittel, z. B. warmes Wasser, passiert, hier durch sein Eigengewicht ausgezogen wird und sodann sofort zwecks völliger Zersetzung in das schnell wirkende Mittel, z. B. mäßig verdünnte Säure, eintritt, ohne in dem sehr empfindlichen Zustande der unvollkommenen Zersetzung weiteren Manipulationen ausgesetzt zu werden.

Das Ausziehen des Fadens in dem langsam fallenden Medium kann noch dadurch unterstützt werden, daß man der Fällflüssigkeit eine starke Strömung in der Richtung des Fadenaustritts erteilt, so daß sie den gebildeten Faden mit sich reißt.

Fig. 19 und 20 stellen zwei Apparate zur Ausführung der beschriebenen Verfahren schematisch dar.

In Fig. 19 treten aus dem brausenförmigen Spinnrohr *a* zahlreiche Fäden aus; sie werden in dem mit langsam wirkender Fällflüssigkeit gefüllten Rohr *b* durch ihr Eigengewicht stark gedehnt, gelangen durch das enge Verbindungsstück *c* in das mit *b* kommunizierende Rohr *d*, welches mit schnell wirkender Fällflüssigkeit gefüllt ist, um nach dem Verlassen von *d* in üblicher Weise aufgewickelt, abgesäuert und gewaschen zu werden. Der Weg der Fäden ist in der Zeichnung durch punktierte Linien angedeutet. Um die nach längerem Gebrauch unwirksam werden den Fällflüssigkeiten in den Rohren *b* und *d* durch frische ersetzen zu können, sind diese Rohre mit Zu- und Abflußröhren *e*, *f*, *g* und *h* versehen. Um ferner die Fällflüssigkeiten in den Rohren *a* und *d* abkühlen oder erhitzen zu können, sind die Rohre von Mantelrohren *i*, *k* umgeben, in denen Kühl- oder Heizflüssigkeit zirkuliert.

In Fig. 20 treten die Fäden aus den Spinnröhren *l* aus; sie gelangen durch das mit langsam wirkender Fällflüssigkeit gefüllte Rohr *m* in den mit derselben Flüssigkeit gefüllten Behälter *n*, werden auf die Walze *o* aufgewickelt und auf dieser nacheinander mit der schnell wirkenden Fällflüssigkeit, mit Säure und mit Wasser behandelt.

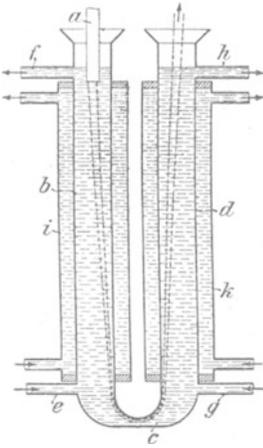


Fig. 19.

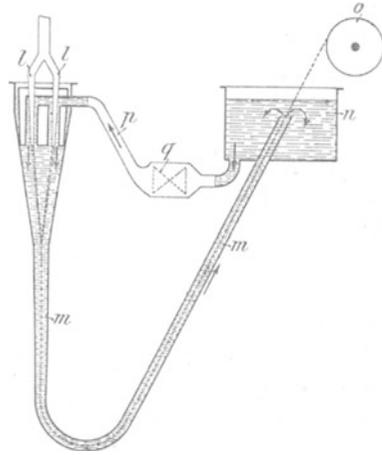


Fig. 20.

Um die austretenden Fäden im Rohr *m* zu dehnen, ist in das Verbindungsrohr *p* zwischen *m* und *n* ein Flüssigkeitsmotor *q* eingeschaltet, welcher die Fällflüssigkeit energisch in der Austrittsrichtung der Fäden durch das Rohr *m* jagt und die dicken Fäden dadurch feiner auszieht.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Erzeugung von Fäden aus Zelluloselösungen nach dem Verfahren des Patents 154507, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausziehen der Fäden in dem langsam wirkenden Fällungsmittel durch das eigene Gewicht des herabsinkenden Fadens bewirkt wird.

2. Eine Ausführungsform des unter 1. beanspruchten Verfahrens, darin bestehend, daß der aus der Spinnöffnung herabsinkende Faden erst eine zur Verfeinerung genügend hohe Schicht des langsam wirkenden Fällungsmittels passiert und dann sofort in das darunter geschichtete oder in einem kommunizierenden Behälter angebrachte schnell wirkende Fällungsmittel eintritt.

3. Bei dem unter 1. und 2. beanspruchten Verfahren die Verfeinerung des austretenden Fadens in dem langsam wirkenden Fällungsmittel durch eine starke Strömung der Fällflüssigkeit in der Richtung des Fadenaustritts.

**29. Dr. Edmund Thiele in Brüssel. Verfahren zur Erzeugung künstlicher Fäden aus Zelluloselösungen.**

D. R. P. 173628 Kl. 29<sup>b</sup> vom 14. VI. 1902 ab, Zus. z. P. 154507 vom 20. I. 1901.

Bei dem im Hauptpatent 154507 und dessen Zusatzpatent 157157 (s. vorstehend) beschriebenen Verfahren zur Erzeugung künstlicher Fäden durch Ausstrecken der aus konzentrierter Kupferoxydammoniakzelluloselösung als Spinnflüssigkeit erhaltenen dickeren Fäden in einer langsam wirkenden Fällflüssigkeit tritt zuweilen der Übelstand auf, daß die außerordentlich feinen Fäden aneinander kleben und geringen Glanz zeigen.

Das vorliegende Verfahren beruht nun auf der Beobachtung, daß sich der Übelstand des Aneinanderklebens der Fäden vermeiden und ein besonders hoher, nicht opalisierender Glanz erzielen läßt, wenn man als Fällbad eine alkalische Flüssigkeit wählt.

Die praktische Ausführung des Erfindungsgedankens bietet nach den Angaben des Haupt- und ersten Zusatzpatents keine weiteren Schwierigkeiten. Als Fällflüssigkeit kann besonders Wasser mit geringem Zusatz von Alkalilauge Verwendung finden.

Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung künstlicher Fäden aus Zelluloselösungen nach den Patenten 154507 und 157157, dadurch gekennzeichnet, daß als langsam wirkendes Fällbad eine alkalische Flüssigkeit, insbesondere schwache wässrige Alkalilösung, benutzt wird.

**Nach Société générale pour la fabrication des matières plastiques.**

**30. La Société générale pour la fabrication des matières plastiques in Paris. Verfahren zur Herstellung von Zelluloselösungen.**

D. R. P. 113208 Kl. 29<sup>b</sup> vom 15. VII. 1899 ab, brit. P. 14525<sup>1899</sup>, österr. P. 2739.

Vorliegendes Verfahren gestattet, in 24 Stunden eine Lösung von 65 g Zellulose im Liter ohne Anwendung von Kühlen, ohne

Elektrizität und ohne Gefahr irgend welcher Zersetzung herzustellen. Es besteht darin,

1. beständig vermöge einer besonderen Einrichtung von Apparaten in einem mit Ammoniak gesättigten Medium zu arbeiten, wodurch die Abnahme der Flüssigkeit an Ammoniak und folglich ihre Zersetzung vermieden wird, und

2. gleichzeitig mit Ammoniak geschwängerte Luft auf Kupfer und die gebildete Flüssigkeit auf die Zellulose einwirken zu lassen.

Obgleich dieses Resultat mit Hilfe eines Gefäßes irgend welcher Form erhalten werden kann, in welchem sich eine ammoniakalische Kupferoxydlösung, Kupfer und Zellulose befindet, und obgleich es genügt, von Zeit zu Zeit zu schütteln, so ist es doch vorzuziehen, dem Apparate die Einrichtung zu geben, welche auf der Zeichnung dargestellt ist.

Fig. 21. stellt einen vertikalen Längsschnitt dar, Fig. 22 und 23 sind Durchschnitte eines Vierweghahnes.

Der Apparat besteht aus 5 Gefäßen (Fig. 21) a, b, c, d und l, welche hermetisch geschlossen sind. Der Behälter a ist mit Ammoniak, der Behälter b mit Ammoniak und Kupfer gefüllt. Die Behälter c und d sind mit einer ammoniakalischen Kupferoxydlösung, Kupfer und Zellulose, gefüllt. Der Behälter l enthält angesäuertes Wasser. In das Gefäß a läßt man Luft eintreten, um die Operation zu regeln. Indem die Luft durch das darin enthaltene Ammoniak streicht, sättigt sie sich mit diesem Gas und geht alsdann durch die Flüssigkeit des Behälters b, welcher die ammoniakalische Kupferoxydlösung enthält. Aus dem Gefäß b streicht die Luft bald durch den Behälter c, bald durch den Behälter d. Nach ungefähr 24 stündigem Hindurchstreichen ist die erhaltene Lösung vollkommen homogen, wobei 1 l Flüssigkeit 65 g oder nahezu 65 g Zellulose völlig gelöst enthält. Das Gefäß l dient zur Gewinnung des überschüssigen Ammoniaks. Wenn die Operation beendigt ist, leert man die Gefäße c und d, indem man in ihnen das Kupfer läßt, welches übrig geblieben ist, gießt in diese den Inhalt des Gefäßes b, nachdem man dieser Flüssigkeit die nötige Menge Zellulose hinzugefügt und die innige Mischung bewirkt hat, dadurch, daß man sie zwischen zwei Mahlsteine aus Granit mit exzentrischen Achsen führt; das Gefäß b wird mit Ammoniak gefüllt, zu welchem Kupfer,

wenn davon nicht mehr genügend vorhanden ist, hinzugefügt wird. Der Apparat ist alsdann von neuem betriebsfertig, indem er gleichzeitig die notwendige Flüssigkeit für den Gebrauch des nächsten Tages erzeugt.

Um darzutun, daß nach vorliegendem Verfahren eine Lösung von vollkommener Homogenität gewonnen wird, sind noch die Gefäße c und d, welche gewissermaßen nur ein Gefäß bilden, zu

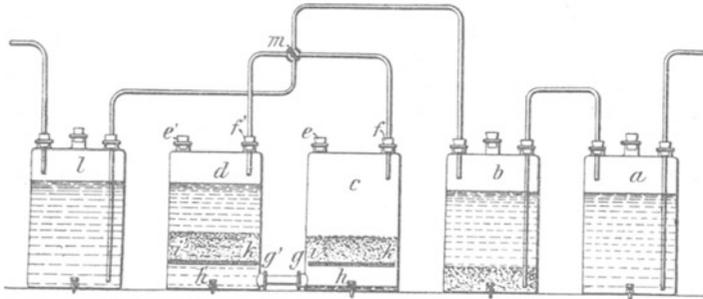


Fig. 21.

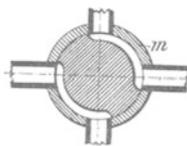


Fig. 22.

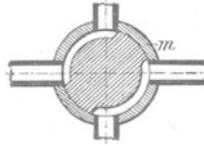


Fig. 23.

beschreiben und ihre Tätigkeit zu erklären. Der obere Teil jedes dieser Gefäße ist mit zwei Öffnungen versehen, deren erstere e bzw. e<sup>1</sup> zur Einführung der Grundstoffe und deren zweite f bzw. f<sup>1</sup> abwechselnd zum Ein- oder Austritt der Luft dienen. Der untere Teil jedes dieser Gefäße ist mit einem Rohrstutzen g bzw. g<sup>1</sup> versehen, durch welche die Gefäße c und d in Verbindung gesetzt werden, und ferner mit Rohren h bzw. h<sup>1</sup>, welche mit Entleerungshähnen versehen sind. Oberhalb der unteren Rohre befinden sich in einer gewissen Entfernung vom Boden durchlöchernte Scheidewände i k und i<sup>1</sup> k<sup>1</sup>. Angenommen, die Luft gehe, wie aus der Zeichnung ersichtlich ist, durch Rohr f des Gefäßes c, welches die Mischung der ammoniakalischen Kupferlösung, des Kupfers und der zu lösenden Zellulose enthält,

während der Behälter d, dessen Öffnung  $f^1$  geöffnet ist, nur Kupfer enthält. Da der Behälter d hermetisch geschlossen ist, so wird der Luftstrom das Gemisch durch die Scheidewand i k, hierauf durch den Kanal  $g g^1$  in das Gefäß d und endlich durch die Scheidewand  $i^1 k^1$  treiben. Sobald alle Flüssigkeit in das Gefäß d eingetreten ist, wird die mit Ammoniak beladene Luft einen Ausweg suchen, durch die Flüssigkeit in Bläschen aufsteigen und durch die Öffnung  $f^1$  entweichen. Wenn nach einiger Zeit die Öffnung  $f^1$  in Verbindung mit der aus dem Gefäß b kommenden Luft gesetzt und die Öffnung f geöffnet wird, so findet eine Umkehrung statt, die Flüssigkeit wird in das Gefäß c getrieben, durchdringt hier die Mischung und entweicht durch f. Indem man diesen Vorgang abwechselnd wiederholt, wird die Lösung in vollkommener Weise erzielt und die Flüssigkeit absolut homogen.

Das abwechselnde Öffnen und Schließen von f und  $f^1$  vollzieht sich leicht mit Hilfe des in Fig. 22 und 23 dargestellten Hahnes. Die in Fig. 22 angedeutete Stellung leitet das Gas in das Gefäß c, die in Fig. 23 angedeutete Stellung läßt das Gas nach Gefäß d treten; im ersten Falle empfängt der Behälter l den Überschuß der mit Ammoniak gesättigten Luft, welcher aus dem Gefäß d, im zweiten Falle denjenigen, welcher aus dem Gefäß c kommt.

Die Vierteldrehung des Hahnes, wodurch die Ein- und Ausströmung geregelt wird, kann automatisch durch irgend welche mechanische Vorrichtung bewirkt werden. Als zweckmäßig hat sich eine Wasserstrahlvorrichtung erwiesen, wodurch der Luftstrom geregelt werden und folglich das Durchwirbeln der Flüssigkeit in demselben Gefäß beliebig lange erfolgen kann.

Die so erhaltene und filtrierte Flüssigkeit kann zur Gewinnung von Fäden oder Bändern dienen.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung einer kupferoxydammoniakalischen Zelluloselösung, dadurch gekennzeichnet, daß man beständig in einem mit Ammoniak gesättigten Medium arbeitet, wodurch die Abnahme der Flüssigkeit an Ammoniak und folglich ihre Zersetzung vermieden wird, und daß man gleichzeitig die mit Ammoniak geschwängerte Luft auf das Kupfer und die gebildete Flüssigkeit auf die Zellulose einwirken läßt.

2. Zur Ausführung des in Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens ein Apparat, welcher im wesentlichen aus miteinander in Verbindung stehenden Gefäßen (a b c d l) besteht, von denen die Gefäße (c) und (d) durch die Verbindung (g g<sup>1</sup>) gewissermaßen ein Gefäß bilden und welche durch einen Vierweghahn (m) in Verbindung gesetzt werden, derart, daß die Flüssigkeit derselben abwechselnd durch den in (a) mit Ammoniak gesättigten Luftstrom nach (c) oder (d) getrieben werden kann, woselbst sich die Lösung der Zellulose durch die Einwirkung des in Blasen aufsteigenden Luftstromes vollzieht.

Das entsprechende brit. P. 14525<sup>1899</sup> (J. Chaubet) beschreibt noch eingehender die Vorrichtung zum Vermahlen der Zellulose mit der Kupferlösung und Kippgefäße zur Umschaltung des Mehrweghahnes.

### Nach Langhans.

**31. Rudolf Langhans in Berlin. Verfahren zur Bereitung konzentrierter Lösungen von Kohlehydraten mittels Kupferoxydammoniak bzw. Nickeloxydulammoniak.**

D. R. P. 140347 Kl. 29<sup>b</sup> vom 8. VI. 1899 ab, amer. P. 672946.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Bereitung von Lösungen der Zellulose und Seide vermittels Kupferoxydulammoniak bzw. Nickeloxydulammoniak und besteht in dem Verfahren, die Löslichkeit der genannten Stoffe in diesen Lösemitteln durch Einwirkenlassen der letzteren in Gegenwart von freiem Kupferhydroxyd bzw. Nickeloxydulhydrat in erheblichem Maße zu erhöhen.

Löst man sorgfältig vorbereitetes Kupferhydroxyd mit nur so viel Ätzammoniak, daß ein Teil des ersteren ungelöst bleibt, und trägt nach erreichter Sättigung gut gereinigte Zellulose portionsweise unter wiederholtem Umschütteln ein, so kann man bei hinreichender Gegenwart von freiem Kupferhydroxyd die Lösung bis zur Bildung einer sirupösen Masse, welche klar und homogen ist und eine lasurblaue Färbung besitzt, bringen. Mit der Zellulose löst sich zugleich auch das vorhandene freie Kupferhydroxyd.

Dieses bisher unbekannte eigentümliche Verhalten der Zellulose und des Kupferhydroxyds in Verbindung mit dem Umstand, daß der gefällten Zellulose der Kupfergehalt nicht vermittels Wassers, sondern nur durch Säure entzogen werden kann, gestattet,

die Steigerung der Löslichkeit der Zellulose durch Bildung einer chemischen Verbindung mit Kupferhydroxyd zu erklären.

Das vorerwähnte Verhalten zeigen sämtliche Glieder des üblichen Sammelbegriffs „Zellulose“ (vergl. Beilstein, 3. Aufl., Bd. I, S. 1073 unter 1), d. h. Zellulose irgend welcher Herkunft (Baumwolle, Flachs, Hanf, Jute, Esparto, Manillahanf usw., Stroh Holz, Kork usw., tierische Zellulose) und Art (Vaskulose, Parazellulose, Fibrose, Lignin, Fungin, Tunicin usw., ferner kolloidale Zellulose), sowie Zelluloseabkömmlinge, wie Oxyzellulose, Hydrozellulose und dergl.

In gleicher Weise wie Zellulose verhält sich auch Seide.

Wie beim Kupferoxydammoniak die Gegenwart von Kupferhydroxyd, so wirkt bei Nickeloxydulammoniak die Gegenwart von Nickeloxydul oder Nickeloxydulhydrat fördernd auf die Lösung von Zellulose und Seide. Entgegen den Angaben der Literatur löst sich auch Zellulose, namentlich Oxyzellulose, welche durch Alkali aufgeschlossen wurde, in Nickeloxydulammoniak; aus dieser Lösung ist sie durch Säuren wieder ausfällbar. Die Gegenwart von freiem Nickeloxydulhydrat steigert die Löslichkeit. Im allgemeinen zeigt sich die Nickelammonverbindung überhaupt weniger lösungskräftig als die Kupferammonverbindung; auch spricht die Bereitungsweise des Nickelhydroxyduls als sehr wichtiger Faktor mit; so zeigt das aus Nitrat bereitete Hydroxydul eine erheblich stärkere Wirkung als das aus Sulfat dargestellte.

Beispiel: Aus 150 g Kupfersulfat sorgfältig vorbereitetes Kupferhydroxyd wird in 1500 g Ätzammoniak (0,910 spez. Gew.) so lange mazeriert, als noch Kupferhydroxyd gelöst wird; dann trägt man, indem man den ungelösten Überschuß an Kupferhydroxyd mit der gebildeten gesättigten Kupferhydroxydlösung zusammenläßt, 100 g möglichst reine Zellulose in Portionen von ungefähr 25 g ein. Während die Lösung sich vollzieht, wird öfter umgeschüttelt. Nach Lösung der letzten Portion ist auch alles Kupferhydroxyd verschwunden und es würde nunmehr von einer weiter noch zugefügten Portion nichts mehr gelöst werden. Die Masse ist sirupös, klar, homogen und von lasurblauer Farbe.

Besonders zweckdienlich hat sich die Zellulose erwiesen, welche erhalten wird, wenn man reine Baumwolle, die durch Kochen mit etwa 1%iger wässriger Ätzalkalilösung, Waschen, Kochen mit etwa 2%iger Salzsäure und wiederholtes Waschen

gereinigt worden ist, mit einer starken, 15—28%igen wässrigen Ätzalkalilauge behandelt und nach dem Waschen trocknet.

Die nach dem dargelegten Verfahren bereiteten Lösungen sollen, wenn erforderlich, in zweckentsprechender Verdünnung (wobei zweckmäßig zuerst Wasser und dann Ammoniak zugegeben wird) in üblicher Ausführungsweise die gleiche Verwendung finden wie die bekannten Zelluloselösungen, d. h. zur Herstellung von Fäden, Folien (Films) und dergl., zum Überziehen (z. B. von Glühkörperskeletten behufs Aufsaugung der Salzlösungen), Imprägnieren, Bedrucken usw., wobei die Produkte zur Entkupferung durch ein Säurebad (z. B. Salpetersäure) genommen werden.

Patentansprüche: 1. Verfahren der Bereitung konzentrierter Lösungen von Zellulose und Seide in Kupferoxydammoniak bez. Nickeloxydulammoniak, dadurch gekennzeichnet, daß man das Lösemittel in Gegenwart von freiem Kupferhydroxyd bezw. Nickelhydroxydul einwirken läßt.

2. Eine Ausführungsform des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens, bei welcher eine Zellulose benutzt wird, die nach zuvoriger Reinigung der Behandlung mit einer 15—28%igen wässrigen Ätzalkalilösung, gefolgt von Waschen und Trocknen, unterzogen worden ist.

### Nach Bemberg.

#### **32. J. P. Bemberg, Akt.-Ges. in Barmen-Rittershausen.**

**Verfahren zur Herstellung von in Ammoniak löslichen Zelluloseprodukten.**

D. R. P. 162866 Kl. 29<sup>b</sup> vom 29. IX. 1900 ab.

Das vorliegende Verfahren zur Herstellung ammoniaklöslicher Zelluloseprodukte besteht im wesentlichen darin, Zellulosematerial mit metallischem Kupfer (Zementkupfer) innig zu mischen und letzteres sodann auf der Zellulose in Hydrat überzuführen. Diese Überführung kann z. B. in der Weise erfolgen, daß man die Zellulose-Kupfermischung mit Kupfervitriol, Chloralkali und wenig Wasser behandelt und das erhaltene grüne basische Kupfersalz durch Alkali in Hydrat überführt.

Die Hydratisierung des Kupfers geht bei diesem Verfahren beträchtlich schneller und durchgreifender vor sich als bei Abwesenheit der Zellulose, weil die hierzu erforderliche Oxydation

des Kupfers durch dessen feine Verteilung und die der Luft darbotene große Oberfläche beträchtlich rascher und energischer verläuft. Eine Mercerisierung der Zellulose und eine chemische Verbindung zwischen Zellulose und Kupferhydroxyd findet hierbei nicht statt, da die Konzentration des Alkalis bedeutend geringer sein kann, als zur Erzielung der Mercerisierwirkung erforderlich ist. Das erhaltene, in wässrigem Ammoniak leicht lösliche Produkt ist dementsprechend durchaus haltbar und wasserbeständig und läßt sich daher beliebig lange ohne Einbuße an Haltbarkeit auf Lager halten, versenden und nach Bedarf weiter verarbeiten, ganz abgesehen davon, daß das Produkt frei von Alkalisalzen erhalten werden kann, welche bekanntermaßen die Löslichkeit der Zellulose herabsetzen, und daß die direkte Verwertung des aus den Zersetzungsflüssigkeiten der Zelluloselösungen wiedergewonnenen Zementkupfers gegenüber der Benutzung von Kupfersalzen eine wesentliche Vereinfachung des Betriebes darstellt.

Eine besonders wertvolle Ausführungsform des vorliegenden Verfahrens, welche die Umwandlung des Kupfers bedeutend rascher und vollständiger auszuführen gestattet als die bekannten Hydratierungsmethoden, besteht darin, das Zellulose-Kupfergemisch mit Ammoniak, Sauerstoff (Luft) und einer noch keine Lösung der Zellulose herbeiführenden Menge Wasser zu behandeln. Eine direkte Erzeugung von Kupferoxydammoniak- oder Zelluloselösung durch die gegenseitige Einwirkung von Kupfer, Sauerstoff, Wasser, Ammoniak und Zellulose, wie bei den bekannten Verfahren, findet bei diesem Verfahren wegen der benutzten geringen Wassermenge nicht statt; es entsteht vielmehr ein Zwischenprodukt, dessen Bildung folgendermaßen zu erklären sein dürfte: Durch Einwirkung des Luftsauerstoffs und des vorhandenen Wassers wird zunächst das Kupfer in Kupferhydroxydul übergeführt, was sich durch die anfänglich entstehende gelbbraune Färbung des Gemisches zu erkennen gibt. Ohne Zuhilfenahme weiterer Hilfsmittel würde nun die weitere Oxydation des Kupfers sehr langsam vor sich gehen. Sind dagegen Ammoniak und ganz geringe Wassermengen zugegen, so verläuft die Oxydation sehr schnell, indem das von der Zellulose in großen Mengen aufgesaugte und dadurch in innige Berührung mit dem Kupfer tretende Ammoniak sauerstoffübertragend wirkt; es findet unter starker Wärmeentwicklung eine intermediäre Bildung von Kupferoxydulammoniak

statt, welches, ähnlich wie bei Kupferchlorür, äußerst leicht Sauerstoff aufnimmt. Statt des zu erwartenden Kupferoxydammoniaks entsteht aber, da dieses bei Abwesenheit größerer Mengen Wasser ein sehr unbeständiger Körper ist, sofort Kupferhydroxyd, was sich wiederum an der über olivgrün in blau übergehenden Farbe erkennen läßt. Bei richtig geleiteter Reaktion erhält man daher am Schluß eine trockene, lose Fasermasse, während bei Anwendung von wenig überschüssigem Wasser sofort durch teilweise Lösung eine schädliche Verschmierung der Masse eintritt.

Das nach dieser Ausführungsform des allgemeinen Verfahrens erhaltene Produkt ist ebenfalls beständig, also lager- und versandfähig, im Gegensatz zu der leicht zersetzlichen Kupferoxydammoniaklösung der Zellulose. Eine Bildung von die Löslichkeit der Zellulose beeinträchtigenden Alkalisalzen ist bei dem vorliegenden Verfahren gänzlich vermieden. Das Produkt löst sich in Ammoniakwasser überraschend leicht und schnell, auch ohne mechanische Hilfsmittel, zu technisch wertvollen homogenen und hochkonzentrierten Lösungen. Die Herstellung einer Lösung von 300 g Zellulose im Liter (innerhalb weniger Stunden) bietet z. B. keine Schwierigkeiten.

Die praktische Ausführung der Erfindung gestaltet sich demnach beispielsweise wie folgt:

I. 2 g Zementkupfer, 2 g Kupfervitriol und 2 g Kochsalz werden innig mit etwa 10—15 ccm Wasser zu einem feinen Brei zerrieben und mit 6 g zerschnittener abgekochter, ungefähr 25% Wasser enthaltender Baumwolle durchgeknetet. Die gleichmäßig braune Masse wird nach einigen Stunden unter Bildung von basischem Kupfersalz vollständig grün. Der Vorgang kann durch sorgfältiges Zerkleinern der Ware, durch Besprengen mit Kupferchlorid und öfteres Durcharbeiten beschleunigt werden. Man setzt nunmehr etwa 20 ccm Natronlauge von 5° B. (oder eine entsprechend geringere Menge konzentrierter Lauge) zu, wodurch das Gemisch unter Bildung von Kupferhydrat blau wird. Nach Auswaschen der gebildeten Salze löst sich das Gemisch glatt in Ammoniak auf.

II. Die abgekochte und fein zerschnittene Baumwolle wird mit Zementkupfer gemengt und bei Gegenwart von Luft und der zur Reaktion erforderlichen Menge Wasser (100—150% des Gewichts der Baumwolle) in flüssigem oder gasförmigem Zustande

der Einwirkung von Ammoniak ausgesetzt. Die Einwirkung des Ammoniaks ist sehr rasch und energisch, so daß sogar merkliche Erwärmung eintritt.

Setzt man zuviel Wasser zu, so findet eine Lösung der gebildeten Kupferverbindung statt, wodurch das Zellulosematerial angegriffen, verschmiert und das noch unveränderte Kupfer der Einwirkung der Gase entzogen wird. Ist zu wenig Wasser vorhanden, so entstehen braune bis grüne unlösliche Zwischenprodukte.

Das erhaltene durch und durch gleichmäßig blau gefärbte Zellulosegemisch löst sich leicht und vollständig in Ammoniak zu einer homogenen hochkonzentrierten Zelluloselösung.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung einer haltbaren, in Ammoniak zu einer hochkonzentrierten Lösung löslichen Kupferhydroxydzellulose, darin bestehend, daß das Zellulosematerial mit metallischem Kupfer (Zementkupfer) gemischt und letzteres sodann auf der Zellulose in Hydrat übergeführt wird.

2. Eine Ausführungsform des unter 1. beanspruchten Verfahrens, darin bestehend, daß eine Mischung von Zellulose und Kupfer mit Kupfervitriol, Chloralkali und wenig Wasser behandelt und das erhaltene grüne basische Kupfersalz durch Alkali in Hydrat übergeführt wird.

3. Eine zweite Ausführungsform des unter 1. beanspruchten Verfahrens, darin bestehend, daß die Zellulose-Kupfermischung mit Ammoniak, Sauerstoff (Luft) und einer noch keine Lösung der Zellulose kerbeiführenden Menge Wasser behandelt wird.

### **Nach Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.**

#### **33. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. Herstellung seidenähnlicher Fäden.**

Brit. P. 21988 <sup>1904</sup>, amer. P. 779175, franz. P. 350220.

Man läßt bei gewöhnlicher Temperatur hergestellte Kupferoxydammoniakzelluloselösung mit etwa 5% Zellulose durch enge Öffnungen in Ätzalkalilauge, z. B. 40%ige Natronlauge, eintreten. Dadurch wird Zellulose (Zellulosehydrat oder Hydrozellulose) in Verbindung mit Kupferhydroxyd gefällt. Der Faden wird aufgewunden, mit Säure, z. B. Schwefelsäure von 12% und Wasser unter Spannung gewaschen und getrocknet. Zur Fällung des

Fadens ist schon Natronlauge von 4<sup>0</sup>/<sub>0</sub> geeignet, doch scheinen stärkere Laugen einen festeren Faden zu liefern. Die Festigkeit leidet nicht bei Verwendung stärkerer Lauge. Zur Fällung umgibt man die Spinnöffnung mit einer zweiten, ebenfalls nach unten gerichteten Röhre, durch welche die Lauge langsam hindurchgeht (vergl. hierzu das franz. P. 347960, S. 101).

### Nach Prud'homme.

**34. Maurice Prud'homme.** Alkalische Kupferlösungen, welche konzentrierte spinnbare Zelluloselösungen geben und das Aussehen und den Griff von Baumwollfäden und -geweben verbessern können.

Franz. P. 344138.

Ammoniakalische Kupferlösung nimmt besondere Eigenschaften an, wenn man sie mit Ätznatron oder Ätzkali in geeigneten Mengen versetzt. Anscheinend kann man nicht mehr als 2 Moleküle Ätzalkali auf 1 Molekül Kupfersulfat zusetzen. Die Lösung stellt man z. B. her aus 10 g kristallisiertem Kupfersulfat, die man in 30 ccm Wasser löst, gibt dazu 80—100 ccm Ammoniak 21<sup>0</sup> B. und 13 g Ätzalkali 36<sup>0</sup> B. oder 9 g Ätznatron 40<sup>0</sup> B: So erhaltene Lösungen lösen Zellulose fast augenblicklich auf und zwar das vierfache des vorhandenen Kupfers. Die Menge der gelösten Zellulose ist um so größer, je mehr sich die Menge des Ätzalkalis der von 2 Molekülen auf 1 Molekül Kupfersalz nähert. Sie wächst auch, wenn stärkeres Ammoniak verwendet wird. Die Zelluloselösungen sind sehr homogen und lassen sich verspinnen. Die Auflösung der Zellulose wird durch Erniedrigung der Temperatur erleichtert.

### Nach Foltzer.

**35. J. Foltzer.** Vorbereitung von Zellulose für die Herstellung von Kuns'seidefäden.

Franz. P. 345687.

Um Zellulose zu erhalten, die sich in weniger als 24 Stunden in der Kälte zu 8—10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> in direkten Lösungsmitteln, wie Kupferoxydammoniak- oder Chlorzinklösung auflöst, behandelt man 100 kg Baumwolle mit 1000 l einer Lösung, die 30 kg Natriumkarbonat und 50 kg Ätznatron enthält. Die Baumwolle befindet

sich in einem geschlossenen Behälter zwischen gelochten Blechen, und die auf 119° C. erhitzte Lösung wird mittels einer Pumpe im Kreislauf unter einem Druck von  $\frac{1}{2}$  Atmosphäre durch die Baumwolle durchgetrieben. Besondere Wärmvorrichtungen halten die Lösung auf konstanter Temperatur. Nach 4 Stunden ist die Einwirkung beendet. Die Einwirkung der Lösung ist schneller, wenn das zu behandelnde Material einen Feuchtigkeitsgehalt von mindestens 12—15% hat.

#### **Nach Mahler.**

**36. W. Mahler und V. Mahler in Deutschbrod (Böhmen).**  
Abänderung des Verfahrens zur Herstellung hochprozentiger Zelluloselösungen für künstliche Seide, Fäden, Films usw.

Österr. P. 18454 Kl. 29<sup>b</sup>.

Statt Zellulose in Kupferoxydammoniak aufzulösen oder mercerisierte Zellulose nach dem Zusammenreiben mit gepulvertem Kupfersulfat oder einem anderen Kupferoxydsalz direkt in Ätzammoniak zu lösen (s. D. R. P. 109996, S. 87), mischen die Erfinder eine kalt gesättigte Lösung von Kupfersulfat oder einem anderen Kupferoxydsalz innig mit der nötigen Menge reiner, zuerst gebleichter und getrockneter, mit Ätznatronlauge mercerisierter Zellulose. Hierbei soll die Verbindung des Kupferoxydsalzes mit der vorbehandelten Zellulose inniger stattfinden. Man läßt einige Stunden liegen und befreit die so behandelte Zellulose von der überschüssigen wässerigen Lösung möglichst vollständig, wodurch auch zugleich der größte Teil der schädlichen Ätznatronlauge entfernt wird. Auf diese Art vorbehandelte Zellulose löst sich hochprozentig in Ätzammoniak.

#### **Nach Kracht.**

**37. A. W. Kracht.** Herstellung künstlicher Fäden aus mit Kupfersalzen verbundener Zellulose.

Franz. P. 355064.

Eine 5—10%ige Lösung von Zellulose in Kupferoxydammoniak, die wenig Ammoniak enthält, läßt man aus weiten Öffnungen in ein konzentriertes Natriumkarbonatbad austreten. Die gebildeten Fäden werden zu der gewünschten Feinheit ausgezogen und in ein zweites Bad von etwa 35%iger Natron- oder Kalilauge ge-

bracht. Hier wird das Ammoniak durch Kali oder Natron ersetzt, ohne daß die Kupferzelluloseverbindung zersetzt wird. In diesem zweiten Bade erhalten die Fäden eine große Widerstandsfähigkeit und können dann in verschiedener Weise weiter behandelt und verarbeitet werden. Sie können z. B. in sauren und neutralen Bädern gewaschen und darauf getrocknet werden.

### **Nach Friedrich.**

#### **38. E. W. Friedrich.** Verfahren zur Herstellung von Zelluloselösung mittels Alkylamine.

Franz. P. 357171, amer. P. 813878.

Statt kupferoxydammoniakalischer Lösungen werden hier Lösungen von Kupferoxyd in einem Alkylamin (Monomethylamin u. a.) verwendet. Mit diesen Basen erhält man konzentriertere Lösungen als mit Ammoniak, auch braucht man weniger Base als Ammoniak, und die Lösungen sind viskoser und zersetzen sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur. Die Koagulierung der Fäden aus den Lösungen erfolgt sehr rasch, die Fäden sind sehr elastisch, so daß Fadenbrüche fast nie vorkommen. Das Auswaschen der Fäden vollzieht sich sehr leicht. Vor der Auflösung kann die Zellulose durch Mercerisierung, Hydratation, Oxydation usw. aufgeschlossen werden.

Man befeuchtet z. B. 320 g gut gereinigte Zellulose mit heißem Wasser, preßt stark ab und bringt die feuchte Masse in 3400 ccm Natronlauge von 30° B. Nach beendeter Mercerisierung gibt man langsam unter starkem Rühren 250 g gepulvertes Kupfersulfat zu, filtriert, preßt und gibt zu der fein zerteilten Masse unter Vermeidung von Temperaturerhöhungen eine 33%ige Monomethylaminlösung. Man erhält eine gelatinöse Masse und dann eine Lösung.

### **Waschmaschine nach Foltzer.**

#### **39. Josef Foltzer in Loewen (Belg.).** Waschmaschine für auf Spulen gewickelte Kunstfäden.

D. R. P. 165577 Kl. 29<sup>a</sup> vom 9. IV. 1905 ab, franz. P. 353973.

Die Erfindung betrifft eine Waschmaschine für z. B. aus in Kupferoxydammoniak gelöster Zellulose hergestellte Kunstfäden.

Die Figuren 24 und 25 veranschaulichen schematisch ein Ausführungsbeispiel der Maschine in Seiten- und Vorderansicht.

Sie besteht aus den endlosen Ketten *a*, welche über Kettenrollen *c*, *d* und *e*, *f* gelegt sind und ihre Bewegung von den Scheiben *g*, *h* der Antriebswelle *i* erhalten. Auf jedes dritte oder vierte Kettenglied ist eine nach außen offene Öse *j* aufgesetzt, die zur Aufnahme von mit Schalträdern *k* versehenen Stäben *l*

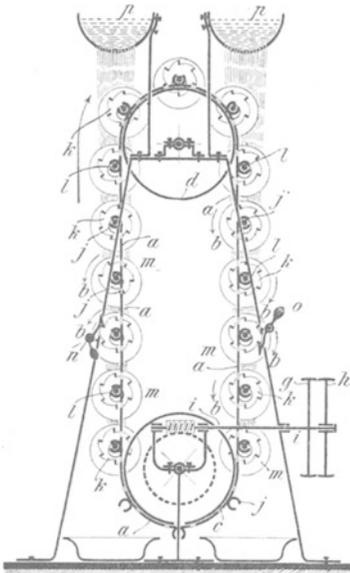


Fig. 24.

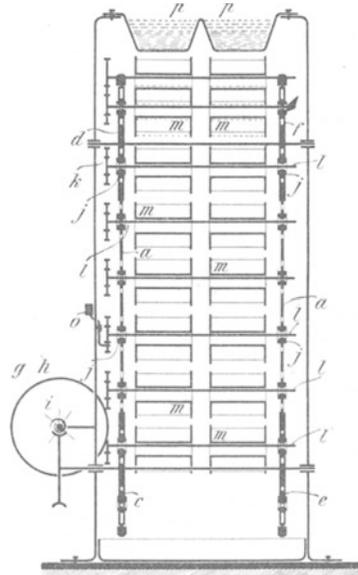


Fig. 25.

dienen. Auf die Stäbe können eine, zwei oder mehrere Spulen *m* aufgeschoben werden. An den Seitengestellen der Maschine sitzen in entsprechenden Entfernungen mehrere Klinken *n* und *o*, welche in die Schalträder *k* eingreifen und diese beim Umlaufen der endlosen Ketten im Sinne der Pfeile *b* drehen, so daß alle Seiten gleichmäßig von der aus den Trögen *p* herabrieselnden Waschflüssigkeit getroffen werden.

Die Spulen werden auf der einen Seite der Maschine eingelegt und auf der entgegengesetzten Seite weggenommen.

Patentansprüche: Waschmaschine für auf Spulen gewickelte Kunstfäden mit selbsttätiger Vorbewegung und gleich-

zeitiger Drehung der Spulen, dadurch gekennzeichnet, daß die mit Schalträdern (k) versehenen Spulenspindeln (l) in offene Lager (j) von endlosen Ketten (a) eingelegt sind, die mittels eines mit Fest- und Losscheibe versehenen Vorgeleges unterhalb siebförmig gelochter Tröge (p) für die Waschflüssigkeit hinwegbewegt werden, wobei am Maschinengestell angeordnete, mit den Schalträdern (k) der Spulenspindeln in Eingriff kommende Klinken (n, o) die Spulen beim Umlaufen der endlosen Ketten schrittweise drehen.

### **Nach Bernstein.**

#### **40. Henry Bernstein in Philadelphia. Herstellung künstlicher Seide.**

Amer. P. 798868.

Ungefähr 1 Unze gefälltes Kupferhydroxyd, 2 Pfund Ammoniakflüssigkeit, 2 Unzen trockene Zellulose und etwa 10% der Flüssigkeit, die beim Abkochen von Rohseide erhalten wird, werden kalt gemischt und langsam erhitzt. Nach etwa 3 Stunden ist eine vollkommen klare Lösung entstanden, die durch enge Öffnungen in etwa 80%ige Essigsäure gepreßt wird. Die Fäden werden auf Spulen aufgewickelt, der Luft ausgesetzt und dann in einer gelatinösen Mischung, die im wesentlichen aus rizinusölsulfosaurem Natron besteht, gewaschen. Zur Darstellung des rizinusölsulfosauren Natrons werden 5 Teile Rizinusöl mit 1 Teil Schwefelsäure behandelt und dann mit 1 Teil Natronhydrat neutralisiert bzw. verseift. Die Fäden werden schließlich gezwirnt, abgeteilt usw.

Die Seide soll sehr gleichmäßig glänzend, fest und unempfindlich gegen Wasser sein, sich auch leicht färben lassen.

Das Verfahren erinnert an die Herstellung von Kunstseide aus Eiweißstoffen, vergl. S. 169.

### **Aus Lösungen von Zellulose in Chlorzinklösung.**

Ebenfalls ein direktes Lösungsmittel für Zellulose ist Chlorzinklösung, auf deren Verwendung sich die nächsten Patente beziehen.

### Nach Bronnert.

#### **41. Dr. Emil Bronnert in Mülhausen i. E. Verfahren zur Herstellung von hochprozentigen Lösungen von Zellulose in konzentrierter Chlorzinklösung.**

D. R. P. 118836 Kl. 29<sup>b</sup> vom 8. VIII. 1899 ab, brit. P. 18260 <sup>1899</sup>,  
österreich. P. 11066, amer. P. 646799, franz. P. 292988.

Es ist bekannt, daß Zellulose in konzentrierter Chlorzinklösung gelöst werden kann; derartige Lösungen sind bereits mehrfach zu technischer Verwendung vorgeschlagen worden. Wynne und Powell (Brit. P. 16805 <sup>1884</sup>) wollen Zellulose in konzentriertem Chlorzink von 1,8 spez. Gew. oder entsprechenden Lösungen von anderen Zinksalzen lösen, event. unter Zusatz von Chloriden alkalischer Erden, wobei ausdrücklich die Notwendigkeit der gleichzeitigen Anwendung künstlicher Wärme (etwa 100° C.) für das Gelingen der Operation hervorgehoben wird. Die Verarbeitung dieser Lösungen zu Fäden soll ebenfalls im warmen Zustand geschehen.

Neuerdings haben Dreaper und Tompkins (Brit. P. 17901 <sup>1897</sup>) die Wynne-Powellsche Arbeitsmethode aufs neue empfohlen.

Wenn nun auch derartige Lösungen zur Fabrikation von Kohlefäden für Glühlampen tatsächlich Verwendung gefunden haben, so ist doch von einem technischen Erfolge zur Erzeugung feiner Fäden von hohem Glanze und genügender Festigkeit bis jetzt nichts bekannt geworden. Es ist dies nach den Erfahrungen des Erfinders auch erklärlich, wenn man die geringe Festigkeit der auf diese Weise erhaltenen Fäden in Betracht zieht. Diese geringe Festigkeit kommt einerseits daher, daß nach obigem Verfahren überhaupt nur ein geringer Prozentsatz, höchstens etwa 4%, Zellulose in Lösung gebracht werden kann, und andererseits daher, daß zur Herstellung der Lösung künstliche Wärme in Anwendung kommen muß, wobei der größte Teil der Zellulose eine tiefgreifende Zersetzung erfährt.

Es ist auch vorgeschlagen worden (D. R. P. 111313, s. Seite 89), die Zellulose vor der Auflösung in Chlorzink durch eine energische Vorbehandlung mit Oxydationsmitteln in Oxyzellulose überzuführen, welche dann leichter in Chlorzinklösung löslich ist. Da indessen zur Herstellung der Lösung ebenfalls künstliche Wärme-

zufuhr nötig ist, so treten auch hier die oben genannten Übelstände als unvermeidliche Begleiterscheinungen auf.

Der Erfinder hat nun die Beobachtung gemacht, daß auch Zellulose zu einem hohen Prozentsatz in Lösung gebracht werden kann, und zwar ohne Anwendung künstlicher Wärme, wenn sie vor der Lösung einer energischen Hydratierung unterworfen wird.

Die Hydratierung wird derart ausgeführt, daß z. B. die Zellulose während etwa 1 Stunde mit kalter konzentrierter Natronlauge behandelt und dann von der überschüssigen Natronlauge durch Abpressen und Auswaschen mit viel Wasser befreit wird. Das derart gründlich hydratierte Material wird vor der weiteren Verarbeitung vorteilhaft noch mit schwacher Bleichflüssigkeit gebleicht. Um das Material dabei möglichst zu schonen, kommt zweckmäßig unterchlorigsaures Natron oder noch besser elektrolytische Bleichflüssigkeit von höchstens 0,2% Chlor zur Verwendung. Nach erfolgtem neuerlichem Waschen wird das Material zu einem bestimmten Prozentsatz an Wasser abgeschleudert, zerschnitten und in dieser hydratierten aufgeschlossenen Form ohne vorheriges Trocknen in konzentrierter Chlorzinklösung zur Auflösung gebracht.

Es ist unter diesen Umständen ein Leichtes, viskose Lösungen von einem Gehalt von 8% und mehr Zellulose herzustellen, von einer zum Spinnen bei gewöhnlicher Temperatur wohl geeigneten Konsistenz. Zur Konservierung müssen die Lösungen kühl gehalten werden.

Die aus diesen Lösungen durch Austretenlassen z. B. in Säure oder wässrige Ammoniumchloridlösung von etwa 10% gewonnenen Fäden haben nach geeignetem Trocknen schönen Glanz, gute Festigkeit und verhalten sich beim Färben wesentlich wie Zellulose (z. B. Baumwolle).

Wird den nach dem beschriebenen Verfahren in der Kälte hergestellten Lösungen eine nicht zu große Menge von in Chlorzink gelöster Naturseide zugesetzt, so bleibt deren Spinnbarkeit erhalten, während größere Mengen die Spinnbarkeit aufheben.

Patentsprüche: Verfahren, die Löslichkeit von Zellulose oder Zellulosehydrat in konzentrierter Chlorzinklösung zu erhöhen, dadurch gekennzeichnet, daß die genannten Stoffe bei niedriger Temperatur mit konzentrierten Ätzalkalilösungen einer gründlichen Hydratierung unterworfen, darauf in üblicher Weise durch

kurze Einwirkung verhältnismäßig verdünnter Bleichflüssigkeiten gebleicht, ausgewaschen, abgeschleudert und ohne vorheriges Trocknen in dieser hydratierten aufgeschlossenen Form zur Auflösung gebracht werden.

**42. Dr. Emil Bronnert in Mülhausen i. E. Verfahren zur Darstellung von hochprozentigen Lösungen von Zellulose in konzentrierter Chlorzinklösung.**

D. R. P. 118837 Kl. 29<sup>b</sup> vom 15. V. 1900 ab, Zus. z. P. 118836, (österreich. P. 11066).

Das Verfahren des Hauptpatentes (s. vorstehend) besteht darin, daß die Zellulose zunächst durch Behandeln mit konzentrierten Ätzalkalien in der Kälte gründlich mercerisiert wird. Die entstandene, vom Überschuß von Alkali durch Abschleudern befreite Natronzellulose wird dann in viel Wasser eingetragen. Die Natronzellulose zersetzt sich hierbei in Natronlauge, die durch Waschen entfernt wird, und in Zellulosehydrat. Dieses Zellulosehydrat ist zwar an und für sich schon in Kupferoxydammoniak löslich zu spinnfähigen Lösungen, indessen wird die Löslichkeit nicht unerheblich noch weiter gesteigert, wenn man auf die Hydratierung noch eine vorsichtige Behandlung mit verdünnter, am besten elektrolytischer Bleichflüssigkeit folgen läßt.

Die Erfahrung hat nun gezeigt, daß man mit gleichem Erfolge die Behandlung des Zellulosematerials mit schwacher Bleichflüssigkeit auch vor der Hydratierung vornehmen kann, wenn nur vorerst mit schwacher Sodalösung unter Druck in der für Baumwolle allgemein üblichen Weise entfettet worden war.

Diese Abänderung des Verfahrens des Hauptpatentes hat den Vorteil, daß das aufgeschlossene Material im höchsten Grade homogen ist und sich sofort in der Chlorzinklösung zu gut spinnfähigen Lösungen löst.

Die daraus erzeugten Fäden verhalten sich Farbstoffen gegenüber wie reine Zellulose, z. B. Baumwolle.

Als Bleichflüssigkeit kommt auch hier vorzugsweise schwache, etwa 2 g Chlor im Liter enthaltende elektrolytische Flüssigkeit während etwa  $\frac{1}{2}$  bis 1 Stunde bei gewöhnlicher Temperatur zur Verwendung. Bei genügender Verdünnung können in diesem Falle jedoch auch andere Bleichmittel, wie Wasserstoffsuroxyd, andere Suroxyde und dergl., gebraucht werden.

Das aufgeschlossene Material wird nach gutem Waschen und Abschleudern ohne vorheriges Trocknen bei niedriger Temperatur unter Kneten in konzentrierter Chlorzinklösung gelöst.

Patentanspruch: Abänderung in dem Verfahren des Hauptpatentes 118836, darin bestehend, daß die Auflösung der Zellulose in konzentrierter Chlorzinklösung behufs Herstellung von spinnbaren Lösungen derart geschieht, daß die Zellulose zunächst durch Behandeln mit schwacher Alkalilösung entfettet, dann unter Vermeidung von Oxydation schwach gebleicht, hierauf mit kalter konzentrierter Ätzalkalilösung gründlich mercerisiert, schließlich mit viel Wasser gewaschen, abgeschleudert und dann sofort ohne vorheriges Trocknen in der Kälte in konzentrierter Chlorzinklösung gelöst wird.

### Nach Dreaper und Tompkins.

**43. William Porter Dreaper in Braintree und Harry Kneebone Tompkins in West Dulwich (England).** Verfahren zur Herstellung von Gewebefasern aus Zellulose, welche als Ersatz für Seide dienen sollen.

D. R. P. 113786 Kl. 29<sup>b</sup> vom 3. V. 1898 ab, brit. P. 17901 <sup>1897</sup>, amer. P. 625033.

Gereinigte Zellulose wird in einer basischen Lösung von Zinknitrat oder Zinkchlorid oder von einem geeigneten anderen Zinksalz oder auch von mehreren solcher Salze aufgelöst; die Zinksalzlösungen haben vorteilhaft ein spez. Gewicht von 1,85 und sind auf etwa 90° C. erwärmt; außerdem sind sie mit einer geringen Menge eines Barium-, Strontium- oder Calciumsalzes versetzt, zu dem Zweck, die Auflösung der Zellulose zu regeln und die Stärke der hinterher ausgefällten Fasern oder Fäden zu erhöhen. Diese Lösung wird darauf sorgfältig filtriert und die Luftblasen werden aus ihr durch Kochen im Vakuum entfernt. Die so behandelte Lösung wird bei einer Temperatur unter 70° C. durch ein Mundstück mit einem oder mehreren feinen Löchern in eine Flüssigkeit hineingepreßt, wie z. B. in Brennspritus oder mit Methylalkohol denaturierten Spiritus oder in Aceton, welche Flüssigkeit die Zellulose in Form eines ununterbrochenen Fadens ausscheidet und die Reagentien ganz oder teilweise löst. Die so gebildeten Fasern werden auf Trommeln oder Winden zweckmäßig

unter Streckung aufgenommen. Die vollständige Beseitigung der Reagentien ist notwendig und kann durch weiteres Waschen der Fasern in der Fällflüssigkeit oder in Wasser oder in beiden bewirkt werden, wobei die Fasern auf der Trommel oder in Strähnen nach dem Abnehmen von den Trommeln sich befinden können. Die Fasern werden dann getrocknet, was mit recht gutem Erfolge geschehen kann, so lange die Fasern sich in einem gestreckten Zustande befinden.

Die Fasern können gefärbt, geglättet oder wasserdicht gemacht werden, was in der gewöhnlichen Weise wie bei der Behandlung von Seide oder Baumwolle in Strangform oder in gewebtem Zustande geschieht.

Bei vorliegender Erfindung hat es sich als sehr vorteilhaft erwiesen, die Farbe bereits der Zelluloseflüssigkeit vor der Faserformung zuzusetzen, wozu geeignete Farben oder Farblacke benutzt werden können. Durch diese Färbmethode wird in sehr ökonomischer Weise eine äußerst gleichmäßige Färbung erzielt gegenüber der Strangfärbung; die praktischen Versuche haben dies bestätigt; außerdem wird der Glanz der Faser nicht vermindert.

Die Fasern wasserdicht zu machen, kann dadurch erreicht werden, daß man zu der Zelluloselösung geeignete Agentien zusetzt, wodurch eine größere oder geringere Unlöslichkeit beim Trocknen oder bei der nachfolgenden Behandlung erzielt wird. So kann man z. B. Gelatine in dem Verhältnis von etwa 5 auf 100 Gewichtsteile Zellulose zu der Lösung zusetzen und nach der Bildung der Fasern diese Gelatine in irgend einer bekannten Weise, so z. B. mit Hilfe von Formaldehyd unlöslich machen. Bei den Versuchen für vorliegende Erfindung hat es sich gezeigt, daß die in beschriebener Weise hergestellten und behandelten Fasern nach der kombinierten Anwendung von Druck und Hitze ihre Form und Lage beibehalten und daher zur Verwendung an Stelle der in der Kreppfabrikation und dergl. verwendeten Seide (gum silk) und an Stelle von Haar bei der Herstellung von Perücken und dergl., wofür die angegebene Eigenschaft notwendig ist, benutzt werden können.

Um feinere und weichere Produkte zu erzielen, ist es empfehlenswert, die Zelluloselösung durch eine Form zu pressen, welche eine Gruppe sehr feiner Öffnungen enthält und die

Fasern jeder Gruppe miteinander zu vereinigen und zusammen zu zwirnen und so einen zusammengesetzten Faden zu erzeugen; auf diese Weise wird es möglich, die äußerst feinen Fäden aufzuspulen, ohne sie zu zerreißen. In dieser zusammengesetzten Form sind die Fäden als Ersatz für die weiche Seide (welche z. B. durch Abkochen besonders weich gemacht ist) geeignet; hierbei können solche Fäden für sich benutzt werden, auch kann man sie mit Fäden aus anderem Material gemeinschaftlich verwenden, um eine gewünschte Wirkung zu erzielen.

Um ökonomisch zu arbeiten, ist es erforderlich, den Spiritus und die Lösungsmittel wieder zu gewinnen, zu welchem Zweck der Spiritus aus den Wasch- und Fällflüssigkeiten bei möglichst niedriger Temperatur abdestilliert wird. Wurde Zinkchlorid als Lösungsmittel angewendet, so wird die zurückbleibende Flüssigkeit in einem offenen Behälter erhitzt, bis sie einen Siedepunkt von ungefähr 140° C. erlangt hat. Hierauf fügt man allmählich eine Lösung von Zinkchlorat hinzu oder leitet Chlor durch die Flüssigkeit, bis die organische Substanz oxydiert ist, worauf die Zinkchloridlösung wieder zur Behandlung neuer Mengen Zellulose bereit ist. Wurde Zinkjodid oder -bromid angewendet, so verfährt man in analoger Weise. Bei Benutzung von Zinknitrat wird die Flüssigkeit bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand so hoch erhitzt, daß die organische Substanz zerstört wird.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Fasern, welche als Ersatz für Seide dienen sollen, dadurch gekennzeichnet, daß man Zellulose in basischer Zinksalzlösung, die zweckmäßig Erdalkalimetallsalz enthält, auflöst, diese Lösung alsdann durch feine Öffnungen in eine Fällflüssigkeit eintreibt, die so erzeugten Fäden oder Fasern auf eine Winde oder Trommel aufwindet und dieselben unter erheblicher Streckung trocknet.

### **Nach Tompkins und Crombie.**

**44. H. K. Tompkins und W. A. E. Crombie in London.** Herstellung von Fäden aus Zelluloselösungen.

Brit. P. 28712<sup>1904</sup>.

Hydrozellulose wird durch Waschen mit Wasser von Säure befreit und feucht in Chlorzinklösung aufgelöst, deren spezifisches

Gewicht mit dem Wasser der Hydrozellulose 1,88 beträgt. Auf diese Weise können 20%ige Zelluloselösungen erhalten werden. Die Lösung wird aus engen Öffnungen in Holzgeist eingepreßt, und zwar in der Weise, daß die Spinnröhre von einer an ihrem oberen Ende luftdicht schließenden, in der Höhe verschiebbaren weiteren Röhre umgeben ist, welche in die Fällflüssigkeit eintaucht. Zwischen dem unteren Ende der äußeren Röhre und der Spitze der Spinnröhre bildet sich ein von Methylalkoholdämpfen erfüllter Raum, wodurch auf dem austretenden Strahl sofort eine Fällung von Zellulose erzeugt wird. Das Gewicht des Fadens wirkt streckend und verfeinernd<sup>1)</sup>, und der nur mit Dämpfen erfüllte Raum zwischen Spinnöffnung und Flüssigkeitsspiegel verhindert Beschädigungen des Fadens, die bei Bewegungen des Fällbades eintreten könnten.

#### Nach Werner.

#### 45. W. A. P. Werner in London. Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Fäden.

Brit. P. 1850<sup>1901</sup>, amer. P. 697580.

Gereinigte Zellulose wird in einer Lösung von basischem Zinknitrat oder -chlorid oder einem anderen geeigneten Zinksalz von 1,8 spez. Gewicht, der eventuell noch Calciumnitrat oder -chlorid zugesetzt ist, bei 90° C. gelöst und die filtrierte Lösung durch Öffnungen in Gefäße ausgepreßt, welche je eine in Methylalkohol oder einer anderen Fällflüssigkeit aufrecht stehende Spule enthalten. Ist die Spule vollgewickelt, so wird sie herausgenommen, gewaschen und in geeigneter Weise getrocknet. Vor der Fadenbildung können der Lösung Farbstoffe oder Beizen zugesetzt werden, auch Gelatine, die dann durch die bekannten Mittel wasserfest gemacht wird. Der Apparat zur Fadenerzeugung besteht aus einem Gefäß zur Aufnahme der Lösung, welches von einem Wassermantel umgeben ist, damit die Lösung auf bestimmter Temperatur erhalten wird. Seitlich über dem Boden des Gefäßes, unterhalb eines Filters befinden sich Hähne mit Bohrungen von der Größe des zu bildenden Fadens. Druckluft treibt die Lösung durch die geöffneten Hähne, die austretenden

<sup>1)</sup> Vergl. das Streckspinnverfahren von Thiele, S. 110.

Flüssigkeitsfäden fallen in darunter liegende Behälter mit der Koagulierungsflüssigkeit, die in kreisende Bewegung versetzt sind, sodaß sich die Fäden um die in den Behältern stehenden Spulen herumlegen.

Die Patentschrift enthält mehrere Zeichnungen.

### Aus Viskose.

An die Herstellung künstlicher Seide aus Lösungen von Zellulose in Kupferoxydanmoniak- oder Chlorzinklösungen schließt sich die Herstellung aus dem als „Viskose“ bezeichneten wasserlöslichen Zellulosexanthogenat an. Es seien zunächst die auf die Darstellung dieses Produktes bezüglichen grundlegenden Patente angeführt.

***Charles Frederick Cross, Edward John Bevan und Clayton Beadle in London.*** Herstellung eines in Wasser löslichen Derivats der Zellulose, genannt „Viskoid“.

D. R. P. 70999 Kl. 8 vom 13. I. 1893 ab, brit. P. 8700 <sup>1892</sup>.

Es ist bekannt, daß Zellulose auf verschiedene Weise in Lösung gebracht werden kann, daß sie aber dabei in den meisten Fällen chemisch so vollständig verändert wird, daß an eine Wiederabscheidung mit ihren ursprünglichen Eigenschaften nicht gedacht werden kann. Nur bei Verwendung einer ammoniakalischen Lösung von Kupferoxyd gelingt dies, und es haben daher Lösungen von Zellulose in diesem Reagens eine gewisse technische Verwendung gefunden. Diese Verwendung ist indessen beschränkt, weil für die meisten Zwecke entweder der Preis des Lösungsmittels zu hoch oder die Gegenwart von Kupfer in der Lösung unzulässig ist. Wir haben nun ein neues Verfahren zur Lösung von Zellulose und ihrer Wiederabscheidung ohne wesentliche chemische Veränderung gefunden, welches billig ist und ein zu mannigfaltigster Verwendung geeignetes Produkt liefert.

Ausgangsprodukt des neuen Verfahrens bildet das wohlbekannteste Produkt, welches bei der Einwirkung kaustischer Alkalien auf Zellulose, der sogen. Mercerisation, entsteht und eine gequollene, durchscheinende Masse bildet, welche aus der Zellulose durch Aufnahme von Alkali und Wasser entstanden ist. Diese Substanz nun wird durch die Einwirkung von Schwefelkohlen-

stoff weiter verändert, indem sie durch dessen Aufnahme noch sehr erheblich weiter anschwillt, schließlich vollkommen gelatiniert und alsdann in Wasser löslich wird. Die wässrige Lösung besitzt eine gelbliche Farbe und ist außerordentlich schleimig. Aus dieser Lösung kann die Zellulose wieder mit ihren ursprünglichen Eigenschaften abgeschieden werden.

Im nachstehenden ist die Methode, derartige Lösungen herzustellen, genau beschrieben. Als Rohmaterial wird Zellulose in irgend einer ihrer vom Pflanzenreich dargebotenen Formen angewendet. Man imprägniert sie mit einer Natronlauge vom spez. Gew. 1,15, welche 15% Natriumhydroxyd enthält. Man entfernt den Überschuß an Lauge durch Auspressen oder Ausschleudern und bringt das feuchte Material, welches alsdann das Drei- bis Vierfache seines Gewichts an Lauge und somit etwa 40—50% an Alkali enthält, in ein geschlossenes Gefäß mit Schwefelkohlenstoff, dessen Menge etwa 30—40% des angewendeten Materials betragen soll. Die Reaktion vollzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur in 3—4 Stunden. Der Inhalt der Gefäße kann alsdann in Wasser gelöst werden, wobei kräftiges Rühren erforderlich ist. Die erhaltene äußerst schleimige Lösung enthält außer der entstandenen wasserlöslichen Verbindung der Zellulose noch die durch Wechselwirkung von Alkali und Schwefelkohlenstoff entstandenen Produkte. Die Gegenwart dieser letzteren ist für die meisten Zwecke gleichgültig, sie können indessen durch die weiter unten angegebenen Mittel beseitigt werden.

Aus der erhaltenen Lösung kann die Zellulose wieder in unlöslicher Form durch die nachfolgenden Mittel abgeschieden werden:

1. durch die freiwillige Zersetzung der Lösung, welche nach einiger Zeit regelmäßig eintritt,
2. durch Erhitzen auf 80—100° C.,
3. durch Oxydation; diese wird schon durch den Sauerstoff der Luft bewirkt.

Gießt man eine Schicht der Lösung auf eine ebene Unterlage, z. B. eine Glasplatte, und läßt sie durch Erwärmung eintrocknen, so bleibt eine durchsichtige Haut von Zellulose zurück, welche noch die miteingetrockneten Salze enthält, von denen sie durch Waschen mit Wasser und verdünnten Säuren befreit werden kann.

Sie kann dann von der Unterlage abgelöst werden und zeigt sich in ihrem gesamten chemischen Verhalten als identisch mit Zellulose. In genau derselben Weise können Gewebe irgend welcher Art, Drahtgeflechte, Papier u. a. m., mit einer zusammenhängenden Schicht von Zellulose überzogen werden.

Wenn es für irgend welche Zwecke erforderlich erscheinen sollte, eine von den Nebenprodukten der Löslichmachung mehr oder weniger freie Zelluloselösung zu verwenden, so gelingt die Herstellung einer solchen durch Anwendung eines der nachfolgenden Reinigungsverfahren:

1. die rohe Lösung kann mit irgend einer schwachen Säure, wie z. B. Kohlensäure, Essigsäure, Milchsäure, angesäuert und der dadurch in Freiheit gesetzte Schwefelwasserstoff durch Einblasen eines Luftstromes entfernt werden:

2. durch Zusatz einer wässrigen Lösung von Schwefeldioxyd oder Natriumbisulfit wird die vorhandene Natriumschwefelverbindung in unschädliches Thiosulfat und andere farblose Salze übergeführt und gleichzeitig die Lösung gebleicht;

3. endlich kann auch die wasserlösliche Zelluloseverbindung als solche entweder durch Kochsalzlauge oder durch starken Alkohol aus ihrer rohen wässrigen Lösung gefällt, durch Waschen mit dem Fällungsmittel und Abpressen von der Mutterlauge befreit und alsdann aufs neue in reinem Wasser gelöst werden.

Bei Verwendung von reiner Rohzellulose, wie sie z. B. als gebleichter Flachs, gebleichte Baumwolle oder Ramiefaser zu Gebote steht, gelingt es, durch das vorstehende Verfahren eine vollkommene Lösung zu erhalten; werden dagegen die in der Natur vielfach vorkommenden unreinen Zellulosen angewendet, so bleibt die Nichtzellulose ungelöst; so erhält man z. B. bei der Behandlung von Stroh oder Esparto nach vorliegendem Verfahren einen Brei, der ein inniges und für manche Zwecke verwendbares Gemisch aus gelöster Zellulose und anderen Gewebeelementen darstellt.

Bei Verwendung von Kalilauge statt Natronlauge ist das Endergebnis des Verfahrens dasselbe. Die Auflösung der Zellulose ist als eine Folge der gleichzeitigen Einwirkung von Alkalilösung und Schwefelkohlenstoff auf die Zellulose aufzufassen, und die genannten Reagentien können den Umständen nach auf irgend welche Weise zusammengebracht werden.

Das wasserlösliche Derivat der Zellulose, welches in den nach dem neuen Verfahren erhaltenen Lösungen enthalten ist und aus ihnen auch, wie angegeben, abgeschieden werden kann, wird wegen seiner Fähigkeit, äußerst schleimige Lösungen zu liefern, als „Viskoid“ bezeichnet.

Patentanspruch: Die Herstellung eines wasserlöslichen Derivates der Zellulose durch gleichzeitige Behandlung oder durch die aufeinander folgenden Behandlungen der Zellulose mit wässriger Alkalilauge und mit Schwefelkohlenstoff bei niedriger Temperatur.

**Charles Frederick Cross in London.** Herstellung eines in Wasser löslichen Derivats der Zellulose, genannt „Viskoid“, gemäß Patent Nr. 70 999.

D. R. P. 92590 Kl. 12 vom 21. XI. 1896 ab, brit. P. 4713 <sup>1896</sup>.

Ein Übelstand bei der Verwendung des „Viskoid“ genannten Thiokarbonats der Zellulose, welches nach dem Patente 70 999 (s. vorstehend) dargestellt wird, besteht darin, daß die Lösung einen verhältnismäßig hohen Gehalt an Alkali und Schwefelverbindungen besitzt. Dieser Übelstand rührt daher, daß zur Herstellung des Thiokarbonats auf 1 Molekül Zellulose 2 Moleküle Natriumhydroxyd erforderlich sind, entsprechend  $C_6H_{10}O_5 : 2 Na OH : CS_2$ .

Das vorliegende Verfahren bezweckt, die Menge des zur Herstellung des Zellulosethiokarbonats notwendigen Alkalis zu verringern, und erreicht dies dadurch, daß die Zellulose vor der Einwirkung des Alkalis einer Behandlung mit verdünnten Säuren bei höherer Temperatur (100—140°) unterworfen wird. Bei Benutzung einer so vorbereiteten Zellulose ist nur die Hälfte der bei dem älteren Verfahren erforderlichen Menge von Reagentien notwendig, indem das Verhältnis der Reagentien wie folgt ausgedrückt wird:  $2 C_6H_{10}O_5 : 2 Na OH : CS_2$ .

Die Lösung „Viskoid“, welche durch Behandlung der mit Säuren vorbereiteten Zellulose mit Natriumhydroxyd und Schwefelkohlenstoff erhalten wird, besitzt die gleichen Eigenschaften wie die nach dem Patent 70 999 erhaltene. Die große Verminderung des Gehaltes an Alkali und Schwefel erleichtert aber die Anwendung des Produktes für viele Zwecke, welche bei dem Alkali- und Schwefelgehalte des früheren Produktes ausgeschlossen waren.

Die Vorbereitung der Zellulose zur Herstellung des Thio-  
karbonats nach dem Patente 70999 kann in folgender Weise aus-  
geführt werden:

1. die faserige Zellulose (Halbstoff, Ganzstoff, Lumpen,  
Papier usw.) wird mit verdünnten Säuren (2% HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)  
einige Stunden gekocht; oder auch, die wässrige Säure wird zum  
Sieden erhitzt, die Zellulose unter stetigem Umrühren zugegeben,  
bis die Substanz in die spröde Modifikation übergegangen ist.

2. Die Zellulose wird mit der verdünnten Säure (2% HCl)  
getränkt, sodann gepreßt oder in einer Schleudermaschine von  
der überschüssigen Flüssigkeit befreit. Sie wird jetzt bei einer  
Temperatur von 60—80° getrocknet. Das Trocknen wird in der  
Weise vorgenommen, daß das Material in gleichmäßigem Zustande  
gehalten wird. Während des Trocknens geht die Zellulose in die  
spröde Modifikation über.

3. Die Zellulose wird in einem Digestor mit dem fünffachen  
Gewicht verdünnter Säure (1% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder 0,5% HCl) bei hoher  
Temperatur (120—140°) kurze Zeit digeriert.

Das Produkt wird ausgewaschen, um es so von zurück-  
bleibender Säure zu befreien, und so lange gepreßt, bis der Wasser-  
gehalt auf 40—50% gesunken ist. Die Masse wird dann auf Alkali-  
zellulose verarbeitet. Hierbei ist zu beachten, daß die Zusammen-  
setzung der mit Schwefelkohlenstoff in Reaktion zu bringenden  
Alkalizellulose vorteilhaft den folgenden Grenzen entspricht:

Zellulose . . . . .	40—50%
Natronhydrat . . . . .	10—12%
Wasser . . . . .	50—38%

Die Natronlauge wird in entsprechender Menge und Konzen-  
tration je nach dem Wassergehalte der wie vorstehend beschrieben  
behandelten Zellulose zugegeben. Die Masse wird dann in einem  
Kollergang oder in einer Mühle zermahlen, bis ein Produkt von  
gleichmäßiger Zusammensetzung erhalten wird.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Zellulose-  
thio karbonat gemäß dem durch das Patent 70999 geschützten  
Verfahren, dadurch gekennzeichnet, daß die Zellulose zunächst  
mit verdünnten Säuren bei Temperaturen bis 140° behandelt wird,  
so daß nur die Hälfte der nach dem Patent 70999 notwendigen  
Menge Natriumhydroxyd und Schwefelkohlenstoff zur Überführung  
in das „Viskoid“ genannte Produkt erforderlich ist.

Über die technische Darstellung von Viskose vergl. auch Ferenczi, Zeitschrift für angewandte Chemie 1899, S. 11—14. Eine sehr eingehende Monographie über Viskose hat B. M. Margosches verfaßt (Leipzig, Verlag der Zeitschrift für die gesamte Textilindustrie).

Für die Darstellung künstlicher Fäden aus Viskose kommen folgende Verfahren in Betracht.

### **Nach Stearn.**

#### **46. Charles Henry Stearn. Verfahren zur Herstellung von Fäden, Bogen, Films u. dgl. aus Viskose.**

D. R. P. 108511 Kl. 29 vom 18. X. 1898 ab, brit. P. 1020 <sup>1898</sup>.

Die vorliegende Erfindung, bezieht sich auf die Verarbeitung des im Handel unter dem Namen „Viskoid“ oder „Viskose“ erhältlichen wasserlöslichen Zellosederivates zu Fäden, Bogen, endlosen Längen usw. für verschiedenartige Verwendung, z. B. als Bögen für Druck- und Schreibzwecke, als Films für photographische und kinematographische Zwecke, als Garn zur Herstellung von Geweben u. a. m. Zu diesem Zwecke wird die Viskoselösung, welche durch sorgfältige Bereitung und schließliche Filtration möglichst homogen gestaltet ist, in bekannter Weise durch ein Fällbad passiert, welches aus Ammonsalzen, insbesondere Chlorammonium, bereitet ist.

In der Anwendung eines Fällbades aus Ammonsalzen, insbesondere Chlorammonium, besteht das Wesen der vorliegenden Erfindung.

Die Darstellung des wasserlöslichen Zellosederivates „Viskoid“ (Viskose) ist durch die Patentschrift 70999 (s. S. 135) bekannt geworden; ebenso die Möglichkeit, das Derivat mittels Kochsalzlauge oder starken Alkohols aus seiner Lösung zu fällen. Die Patentschrift beschreibt die zur Reinigung der Viskose ausgeführte Fällung mit Alkohol.

Es wurde festgestellt, daß, wenn man zur angegebenen Verarbeitung des Viskoids ein Fällbad aus Kochsalz, Alkohol bezw. den übrigen für die Fällung von Zellulose bekannten Reagentien benutzt, die geformte (fadenförmige, bogenförmige usw.) Ausfällung noch längere Zeit einen klebrigen Zustand beibehält,

außerdem das Ausziehen der Viskoselösung aus der Formöffnung (Loch, Schlitz) langsam erfolgen muß. Es wurde dann gefunden, daß diese und andere die technische Verwendung zum vorliegenden Zwecke beeinträchtigenden Übelstände wirksamst behoben werden, wenn man zur Fällung Ammonsalze, insbesondere Chlorammonium, anwendet. Durch die Behandlung mit diesen Mitteln verschwindet sofort die Klebrigkeit, derart, daß die Fäden sofort verzwirrt und aufgespult, die Films usw. sogleich aufgebäumt werden können. Zugleich besitzt das gefällte Material eine solche Festigkeit, daß die Bildung einer nur oberflächlichen Haut schon gestattet, die Fäden sehr rasch auszuziehen. Es wird hierdurch ermöglicht, die Erfindung so auszuführen, daß man durch sehr rasche Passage die Form gibt und dann die Vervollständigung der Umwandlung bis in den innersten Kern durch eine Nachbehandlung mit Ammonsalzlösung bezw. Chlorammonium bewirkt. Es wurde sehr zweckmäßig gefunden, die Nachbehandlung in der Art auszuführen, daß man anfangs mit kalter, dann mit kochender Lösung behandelt.

Der Erfinder schreibt den ganz wesentlichen technischen Fortschritt, der im obigen dargelegt ist, der stattfindenden eigentümlichen Reaktion zu: es bildet sich nämlich durch die Einwirkung des Ammonsalzes bezw. Chlorammoniums ein absolut alkalifreies Thioprodukt (10—17% Schwefelgehalt auf Zellulose berechnet), welches als Zellulose-Ester der Zellulosexanthogensäure angesprochen wird.

In Ausführung der Erfindung wird am zweckmäßigsten in der nachstehenden Weise verfahren:

Zur Bereitung der Viskose wird reinste gebleichte Zellulose von möglichst lockerer Struktur genommen und die wässrige Lösung des durch die Alkali- und Schwefelkohlenstoffbehandlung erhaltenen Produktes nach längerem, unter Kühlung vorgenommenem Rühren sorgfältig filtriert, wonach man die Lösung noch mittels Luftpumpe entlüften kann.

Die filtrierte Lösung, welche man sehr zweckmäßig mit einem Gehalt von 9,5 bis 10% an Zellulose herstellt, wird nun in der bekannten Weise zur Herstellung von Fäden durch ein feines Loch, zur Herstellung von Bogen, Films usw. durch einen feinen Schlitz in das Chlorammoniumbad gespritzt und der Faden bezw. der Film im Bade aufgespult oder aufgebäumt, oder man

läßt das Gebilde sich lose auf dem Boden des Bades anhäufen. Zur Herstellung längerer Bahnen bezw. Films breitet man zweckmäßig die Zelluloselösung auf eine durch das Bad sich bewegende Unterlage aus, indem man sie außerhalb des Bades auf letztere auffließen läßt und von dieser das Produkt innerhalb des Bades beständig durch Aufbäumen ablöst.

Am zweckdienlichsten hat sich die Anwendung eines Chlorammoniumbades von 1,050—1,060 spez. Gewicht ergeben.

Das Produkt wird nunmehr etwa 6—12 Stunden lang in ein kaltes, frisches Chlorammoniumbad gelegt und hiernach einige Minuten lang mit Chlorammonium gekocht. Schließlich befreit man durch Kochen mit Wasser von anhaftendem Chlorammonium.

Es empfiehlt sich, das Produkt der folgenden Nachbehandlung zu unterziehen: man taucht einige Zeit in eine kochende Lösung von Natriumkarbonat (Waschsoda), wäscht mit Wasser, behandelt mit einem Bleichbad (z. B. einer Lösung von unterchlorigsaurem Natrium), bis die Färbung weggenommen ist, wäscht gründlich mit Wasser, behandelt mit verdünnter Säure, wäscht wieder und trocknet unter Gespannthalten.

Die erhaltenen Produkte sind durchaus ebenmäßig und von befriedigender Stärke; sie ertragen die Behandlung mit einer heißen, starken Sodalösung (Seifenlösung) und sind zu einem äußerst billigen Preise herstellbar.

Patentansprüche: 1. Ein Verfahren, Fäden, Films und dergl. herzustellen durch Passieren einer Viskoselösung in oder durch ein Fällbad, dadurch gekennzeichnet, daß man die filtrierte Viskoselösung in bezw. durch ein aus Ammoniumsalzen, insbesondere Chlorammonium bereitetes Bad leitet.

2. Eine Ausführungsform des unter 1. geschützten Verfahrens, bei welcher das im Passierbad erhaltene Produkt einer Nachbehandlung, zunächst während mehrerer Stunden in einem kalten, schließlich für einige Minuten in einem kochenden Bade aus Ammonsalzen, insbesondere Chlorammonium, unterzogen wird.

**47. Ch. H. Stearn in Westminster und F. T. Woodley in Plumstead.** Herstellung von Fäden, Blättern oder Films aus Zellulose.

Brit. P. 2529<sup>1902</sup>, amer. P. 725016.

Gereinigte und von salzartigen Beimengungen befreite Viskose läßt sich aus ihrer Lösung in Wasser oder Natronlauge

durch sehr schwache Säuren fällen, während rohe Viskose durch einen Überschuß von z. B. Essigsäure nicht gefällt wird. Dies Verhalten kann zur Ausfällung der Viskose z. B. bei der Darstellung künstlicher Fäden benutzt werden. Rohe Viskose wird z. B. durch gesättigte Salzlösung oder die Lösung einer Ammoniumverbindung gefällt und mit verdünntem Salzwasser ausgewaschen, bis die alkalischen Nebenprodukte entfernt sind. Das Zellulose-xanthat wird dann in Alkalilauge oder Wasser bei gewöhnlicher Temperatur gelöst, wobei die Alkalimenge so zu bemessen ist, daß der geeignete Flüssigkeitsgrad erreicht ist. Die Lösung wird dann noch 1—2 Tage bei 15—20° C. gehalten, wodurch sie vollkommen durch schwache Säuren fällbar wird, und dann in bekannter Weise auf Fäden verarbeitet. In dem Fällbade verwendet man verdünnte Schwefelsäure von etwa 9%, Salzsäure von etwa 7%, Essigsäure von 10—20% und verstärkt die Säuren entsprechend der Neutralisierung, die sie durch das Alkali der Lösung erfahren. Das Fällbad wird auf 10—20° C. gehalten. Statt der Säure kann eine saure, leicht dissoziierende Verbindung, z. B. Aluminium- oder Chromsulfat, verwendet werden.

**48. Ch. H. Stearn in Westminster. Herstellung von Fäden aus Zellulose.**

Brit. P. 7023 <sup>1903</sup>, amer. P. 716778, franz. P. 330753.

Die Viskose, das Zellulosenatriumxanthogenat, verändert sich beim Lagern in der Weise, daß die mit dem Zelluloserest in Verbindung getretenen Komplexe sich allmählich abspalten. Gibt man der zuerst entstehenden Verbindung die Formel  $C_6H_9O_5CS_2Na$ , so entstehen auf diese Weise nach und nach Verbindungen der Formeln  $C_{12}H_{19}O_{10}CS_2Na$ ,  $C_{18}H_{29}O_{15}CS_2Na$ ,  $C_{24}H_{39}O_{20}CS_2Na$  usw., die in ihren Eigenschaften von der ursprünglichen Verbindung abweichen. Während die ursprüngliche Verbindung in Wasser, Salzwasser, Natronlauge, Essig- oder Milchsäure leicht und ohne Zersetzung löslich ist, ist die  $C_{12}$ -Verbindung löslich in Wasser, Natronlauge und schwachen Säuren, wird aber durch Salzwasser in eine gelatinöse Masse verwandelt. Die  $C_{24}$ -Verbindung ist unlöslich in Wasser und den genannten Säuren, aber löslich in Natronlauge von geeigneter Stärke. Wird die überschüssige Natronlauge neutralisiert, so wird die

Verbindung als gelatinöse Masse gefällt. Die Art dieser Umwandlung hängt von der Zeit und der Temperatur ab, bei höherer Temperatur vollzieht sie sich schneller, bei einer Temperatur von 15,5° C. ist nach etwa 7 Tagen das C<sub>24</sub>-Xanthogenat entstanden. Dieses ist das geeignetste für die Erzeugung von Fäden, weil es durch verhältnismäßig milde Fällungsmittel in die gelatinöse Form übergeht. Das beste Fällungsmittel ist eine Lösung von Ammoniumsulfat, doch können auch andere Neutralisierungsmittel, welche die Fäden nicht schädlich beeinflussen, angewendet werden. Zum Spinnen wird eine etwa 6%<sub>0</sub> Zellulose enthaltende Lösung verwendet. Nach der Fadenbildung wird zur Zersetzung der Viskose erhitzt und schließlich 1 Stunde mit Dampf von etwa 100° C. behandelt. Dann wird mit Wasser gewaschen und zur Erzielung von Glanz unter Streckung getrocknet.

**Nach Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G. in  
Frankfurt a. M.**

**49. Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G. in Frankfurt a. M.  
Herstellung farbloser Zellulosefäden.**

Brit. P. 17503 <sup>1902</sup>, franz. P. 323474, amer. P. 724020.

Bei der Fällung der Viskose mit Chlorammoniumlösung geht die Umwandlung in Zellulosehydrat nur langsam vor sich. Versuche, einen schnell fest werdenden Faden dadurch zu erzeugen, daß als Fällungsmittel Schwefelsäure verwendet wird, scheiterten bisher daran, daß der Faden eine stumpfe gelblichweiße Farbe hatte, die von der Zersetzung der Viskose oder ihrer Nebenprodukte herrührte. Dieser Übelstand wird nun dadurch beseitigt, daß der mit etwa 10%<sub>0</sub>iger Schwefelsäure gefällte Faden mit entschwefelnden Mitteln nachbehandelt wird. Geeignet hierzu sind Sulphydrate, Sulfide, Sulfite und Bisulfite der Alkalien oder alkalischen Erden. Man verwendet deren konzentrierte Lösungen in der Kälte oder bei 60—80° C., weil dann die Entschwefelung schnell selbst mit verdünnten Lösungen vor sich geht. Vorteilhaft wird eine 8%<sub>0</sub>ige Lösung von Natriumsulphydrat, Ammoniumsulfid, Natriumsulfit oder -bisulfit angewendet und zwar so, daß die Fäden mit der zirkulierenden Lösung behandelt werden. Nach 10—30 Minuten sind die Fäden farblos und glänzend geworden, sie werden dann mit heißem Wasser gewaschen und getrocknet.

**Nach Henckel von Donnersmarck.****50. Fürst Guido Henckel von Donnersmarck in Neudeck, O.-S.**  
Verfahren zur Herstellung von künstlichen Fäden aus Viskose.

D. R. P. 152743 Kl. 29<sup>b</sup> vom 2. VII. 1903 ab, brit. P. 16604<sup>1903</sup>,  
österreich. P. 16112, franz. P. 334515.

Die rohe Viskose enthält eine beträchtliche Menge von Alkalisulfiden, welche bei der bekannten Fällungsbehandlung der Viskose mit Ammoniumsalzen mit letzteren in Reaktion treten und unter anderem Veranlassung zur Bildung von Ammoniumsulfid und Ammoniumsulfhydrat geben. Während man nach den Angaben der amerikanischen Patentschrift 724020 vermuten sollte, daß die Anwesenheit von Alkalisulfiden bei der Herstellung von Fäden aus Viskose unschädlich sei, hat sich ergeben, daß die Behandlung mit Ammoniumsalzen den Fäden noch eine länger anhaltende Klebrigkeit beläßt, infolge deren sie beim Verspinnen zusammenhaften und ein steifes, hartgriffiges Gespinnst liefern. Diese Klebrigkeit bezw. Weichheit verbleibt auch dann, wenn man die Fäden einer Nachbehandlung mit verdünnten Säuren unterzieht.

Zur Beseitigung des besprochenen Übelstandes läßt man gemäß vorliegender Erfindung die aus dem Ammoniumsalzbade kommenden Fäden vor dem Verspinnen die Lösung eines solchen Metallsalzes durchlaufen, welches mit Alkalisulfiden oder Alkalihydrosulfiden unter Bildung eines unlöslichen Sulfides reagiert. Sehr zweckdienlich ist z. B. eine etwa 10%ige Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul. Durch diese Behandlung wird der größte Teil des in Sulfidform vorhandenen Schwefels als Eisensulfid teils in der Lösung und teils in und auf dem Faden gefällt, während die Säure des Metallsalzes das Ammoniak in wiedergewinnbarer Form bindet. Indem nun das auf den Fäden gefällte unlösliche Metallsulfid diese mit einem isolierenden Häutchen aus nicht klebender Substanz überzieht, vollzieht sich die Verspinnung, ohne daß ein Zusammenhaften der Fäden eintritt. Dabei wird ein sehr weichgriffiges Gespinnst erzeugt. Ein zweckdienlicher Ersatz für das oben angeführte Eisenoxydulsulfat besteht in löslichen Zinksalzen und Manganoxydulsalzen; im allgemeinen sind alle Salze verwendbar, welche sich mit den in der Viskose enthaltenen Schwefelammoniumverbindungen unter Bildung eines fixen Ammonsalzes zu unlöslichen Sulfiden umsetzen.

Die Bildung der event. gefärbten Metallsulfidniederschläge übt keine schädliche Wirkung auf die Qualität des Produktes aus; man kann sie nach gehöriger Erstarrung der Fäden leicht dadurch entfernen, daß man das Gespinst durch verdünnte Säuren hindurchführt.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von künstlichen Fäden aus Viskose, dadurch gekennzeichnet, daß man der bekannten Behandlung der Viskosefäden mit Ammoniumsalzen eine Behandlung mit einer zur Umsetzung der dabei gebildeten Schwefelammoniumverbindungen geeigneten Metallsalzlösung folgen läßt, zu dem Zwecke, die für den Spinnprozeß schädliche klebrige Beschaffenheit der Fäden zu beseitigen.

**51. Fürst Guido Henckel von Donnersmarck in Neudeck, O.-S.**  
**Verfahren zur Herstellung von künstlichen Fäden aus Viskose.**

D. R. P. 153817 Kl. 29<sup>b</sup> vom 28. I. 1904, Zus. z. D. R. P. 152743 vom 2. VII. 1903.

Es wurde gefunden, daß das durch das Patent 152743 (siehe vorstehend) geschützte Verfahren, nach welchem die Viskosefäden behufs Sicherung gegen Zusammenkleben mit Metallsulfid überzogen werden, auch in der Weise ausgeführt werden kann, daß man das Metallsalz direkt dem Ammoniumsalzbade zusetzt. Wendet man z. B. Eisensulfat an, von welchem man der gesättigten Ammoniumsalzlösung bis zu 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> zusetzen kann, so kommen die Fäden ebenso schwarz gefärbt aus dem Fällungsbade, wie sie bei Anwendung getrennter Bäder das Eisensalzbade verlassen. Die Nachbehandlung erfolgt in gleicher Weise, wie in dem Hauptpatent beschrieben.

Patentanspruch: Ausführungsform des durch Patent 152743 geschützten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metallsalze unmittelbar dem Ammoniumsalzbade hinzufügt.

**Nach Société française de la Viscose.**

**52. Société française de la Viscose in Paris.** Vorrichtung zum Ausrücken der Spinntöpfe für Viskosespinnmaschinen.

D. R. P. 160244 Kl. 29<sup>a</sup> vom 12. VIII. 1904.

Bei der Spinnerei der Viskose wird der Faden beim Austritt aus der Spinndüse und den Gerinnungsbädern in Spinntöpfen,

welche eine rasche Umdrehungsbewegung ausführen, aufgeschichtet. Sobald ein Spinntopf mit dem Faden gefüllt ist, wird er durch einen leeren ersetzt, was durch Hand geschieht. Beim andauernden Betriebe dreht sich nun die Spindel, auf die der Spinntopf aufgesetzt ist, ohne Unterbrechung. Die Auswechslung der Spinntöpfe ist infolgedessen mit Gefahr und mit Nachteilen verbunden. Mittels der Vorrichtung des vorliegenden Patentes werden die Spinntöpfe, sobald sie ausgewechselt werden sollen, von der Spindel mechanisch durch eine drehbare Scheibe abgehoben. Infolgedessen dreht sich der Spinntopf, nachdem er von der Spindel abgehoben ist, noch einige Zeit auf der beweglichen Scheibe und verringert rasch seine Umdrehungsbewegung, so daß er gefahrlos abgehoben werden kann.

Patentanspruch: Vorrichtung zum Ausrücken der Spinntöpfe für Viskospinnmaschinen, gekennzeichnet durch eine unter dem Spinntopf drehbar gelagerte, heb- und senkbare Scheibe, zum Zweck, den Spinntopf von der sich drehenden Spindel abzuheben und stillzusetzen.

Die Patentschrift enthält mehrere Zeichnungen.

**53. Société française de la Viscose in Paris. Verfahren zum Entfernen von Luft und Schwefelkohlenstoff aus Viskose unter Anwendung eines luftverdünnten Raumes.**

D. R. P. 163661 Kl. 29<sup>b</sup> vom 2. III. 1904 ab, brit. P. 5286<sup>1904</sup>, franz. P. 340690, österr. P. 19041, schweiz. P. 30768, amer. P. 767421.

Die zur Herstellung von Fäden und Häutchen bestimmte Viskose und selbst die in kompakter Form befindliche muß von jeder Spur in Suspension befindlicher Luft und in Lösung gehaltenen freien Schwefelkohlenstoffes frei sein. Denn beim Spinnen der Viskose reißt z. B. der Faden am Rand der Spinndüse beim Austritt von Luftblasen oder Blasen von sulfokohlen-saurem Gas in dem Fixierungsbad ab.

Man hat nun bereits die in Suspension befindliche Luft in der Weise aus der Viskose entfernt, daß man letztere der Saugwirkung einer Luftpumpe ausgesetzt hat (britische Patentschrift 1020 von 1898 s. S. 141). Die Viskose ist jedoch eine zähe, klebrige Substanz, aus der, wenn man sie z. B. der Ansaugung einer Pumpe unterwirft, die gesamte im Innern der Masse ent-

haltene Luft nicht ohne weiteres herausgesaugt werden kann. Die Entfernung aller Gase gelingt aber dann in vollkommener Weise, wenn man die Viskose in sehr dünner Schicht verteilt und sie in diesem Zustande einer Art Durchknetung unterwirft, damit sozusagen alle Moleküle der Viskose in einem gegebenen Augenblick an die Oberfläche der Schicht gelangen, und damit die gesamte in der Masse eingeschlossene Luft oder der gesamte Schwefelkohlenstoff durch die Pumpe herausgesaugt werden kann.

Das den Gegenstand der Erfindung bildende Verfahren besteht darin, daß man die Einwirkung des Vakuums auf die zu behandelnde Viskose in einem zweckmäßig konisch ausgebildeten Behälter vornimmt, der einen drehbaren Kegel und knetend wirkende Spatel enthält. Durch diese Verfahrensweise erreicht man eine ökonomische, einfache, rasche und vollständige Entfernung der Luft und des Schwefelkohlenstoffes aus der Viskose.

Der Apparat, in dem die Viskose gemäß der Erfindung behandelt wird, ist in einer Ausführungsform auf den Zeichnungen dargestellt.

Fig. 26 ist ein Querschnitt des Apparates, Fig. 27 ein Schnitt nach der Linie A-A der Fig. 26 und Fig. 28 eine Einzelheit.

Der Apparat besteht aus einem konischen Behälter 1, der auf drei Füßen 2 ruht. Im Innern des Behälters kann sich ein Kegel 3 aus poliertem Stahl z. B., der auf einer Welle 4 aufgekeilt ist, drehen. Die Welle 4 wird von außerhalb des Behälters 1 z. B. durch eine Riemenscheibe 5 und einen Schneckenantrieb 6 und 7 getrieben. Der obere Teil des Behälters ist mit zwei Rohren versehen, von denen das eine 8 die Viskose zuführt, während das andere mit einer Vakuumpumpe in Verbindung steht.

Wenn ein gutes Vakuum in dem Apparat hergestellt ist, öffnet man den Hahn des Rohres 8, das mit dem Viskosebehälter in Verbindung steht. Man setzt den Kegel 3 mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 6 Umdrehungen in der Minute in Bewegung.

Die aus dem Rohr eintretende Viskose verteilt sich in sehr dünner Schicht über dem Kegel und fließt infolge der Zentrifugal- und Schwerkraft zu dem unteren Teil des beweglichen Kegels. Bevor sie schließlich in die Rinne 10 gelangt, wird sie noch durch die Spatel 11 gegen den Kegel 3 angepreßt.

Der Flüssigkeitszufluß wird derart geregelt, daß in die Rinne 10 nur eine vollständig von jeder Spur Luft und Schwefelkohlenstoff befreite Viskose hingelangt.

Eine Stellschraube 12 (Fig. 28) gestattet, von außen dem Spatel mehr oder weniger Spannung zu erteilen. Ein Schauloch 13 gestattet, die Tätigkeit des Apparates zu regeln.

Von der Rinne 10 fließt die Viskose in einen luftleeren Behälter, der mit dem Behälter 1 durch das Ablaßrohr 14 in Verbindung steht.

Die Reinigung des Apparates kann ohne Demontierung erfolgen. Es genügt vollständig, eine genügende Menge Wasser unter Druck durch das Rohr zu treiben und dem beweglichen Kegel eine rasche Umdrehungsbewegung zu erteilen. Die Waschwässer werden durch komprimierte Luft aus dem Apparat gedrückt.

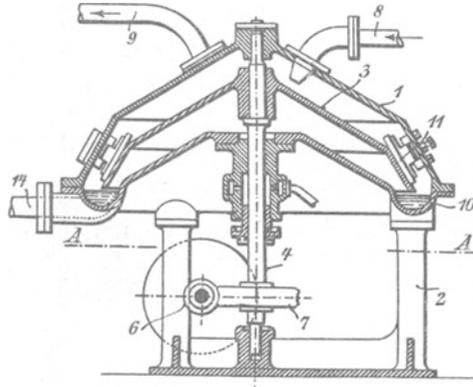


Fig. 26.

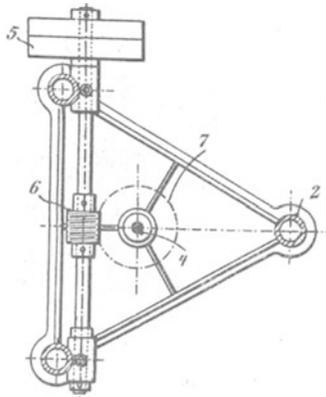


Fig. 27.

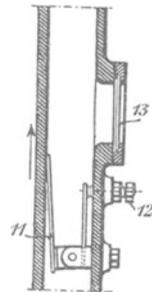


Fig. 28.

Patentanspruch: Verfahren zum Entfernen von Luft und Schwefelkohlenstoff aus Viskose unter Anwendung eines luftverdünnten Raumes, dadurch gekennzeichnet, daß man die Viskose unter gleichzeitiger Einwirkung des Vakuums in dünner Schicht über einen innerhalb eines zweckmäßig konisch ausgebildeten Behälters sich drehenden Kegel fließen läßt und dabei der knetenden Einwirkung von Spateln aussetzt.

**54. Société française de la Viscose in Paris. Vorrichtung zum Fixieren von Viskosefäden.**

Österr. P. 19037 Kl. 29<sup>b</sup>, brit. P. 5730<sup>1904</sup>.

Bekanntlich erhält man auf Viskosefäden einen seidenähnlichen Glanz, wenn man die Fixierung des Fadens mit einer verdünnten Mineralsäure unter Spannung ausführt, d. h. der Faden muß gleichzeitig einem Zuge, sowie der Einwirkung einer Säure unterworfen werden.

Bis jetzt wurde der Zug durch Handarbeit ausgeübt, und man

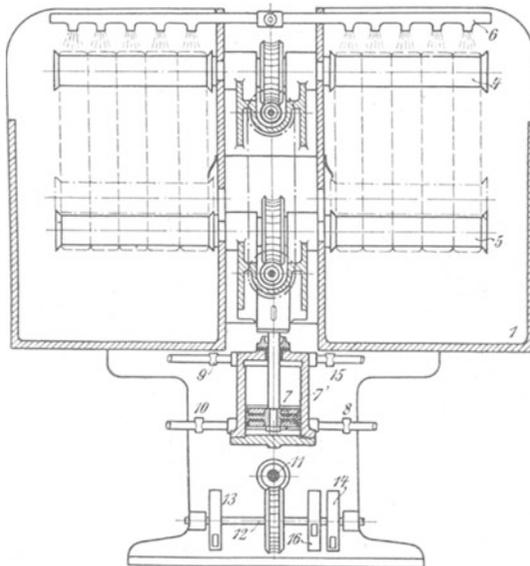


Fig. 29.

konnte auf eine vollkommene Regelmäßigkeit in der Arbeit und in der erzeugten Wirkung nicht rechnen; gewisse Teile von ein und demselben Gebinde wurden glänzender als die anderen.

Die Erfindung bezieht sich auf eine Vorrichtung, durch welche die genannten Nachteile vermieden werden. Sie ist in Fig. 29 im Längsschnitt und in Fig. 30 im Querschnitt dargestellt.

Die Vorrichtung besteht aus einem Behälter 1, in dem zwei Achsen 2 und 3 parallel angeordnet sind. Die Achsen tragen Holzwalzen 4, 5, die leicht mit ihnen drehbar sind und die

Fadensträhne der Viskose halten. Am oberen Teile des Behälters ist ein mit Brausen versehenes Rohr 6 vorgesehen, das verdünnte Schwefelsäure in den Behälter spritzt. Die Achse 3 ist mit der Stange eines Kolbens 7 verbunden, der sich in einem Zylinder 7' bewegt, welcher mit von einer Welle 12 gesteuerten Ventilen versehen ist. Der Kolben 7 wird durch Druckwasser betätigt, man könnte ihn jedoch auch durch komprimierte Luft oder durch ein Vakuum in Bewegung versetzen. Man öffnet zunächst die Hähne 8, 9. Das Wasser tritt bei 8 ein und wird bei 9 ausgetrieben. Der Kolben steigt und hebt hierbei die Achse 3 hoch, was gestattet, die Strähne an ihre Stelle zu bringen. Dann schließt man den Hahn 8 und öffnet den Hahn 10. Die untere Walze sinkt herab und beschwert die Strähne durch ihr Eigengewicht. Man versetzt dann die Achse 11 durch die Transmission in Umdrehung. Die Achse bringt mittels Schraubenge triebe die, die Nockenscheiben tragende Welle in Umdrehung. Das Nockenrad 13 schließt den Hahn 9 und das Nockenrad 14 öffnet den Hahn 15. Die Strähne werden auf diese Weise durch hydraulische Kraft während einer Zeit gestreckt, die durch die Dauer der Umdrehung des Nockenrades bestimmt ist.

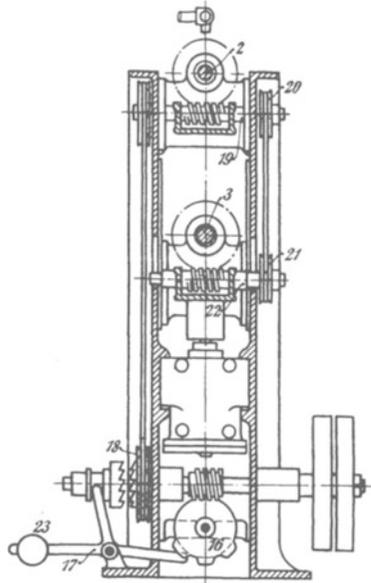


Fig. 30.

Wenn die Nockenräder 13 und 14 ihre Wirkung beendigt haben, schließt sich der Hahn 15 und der Hahn 9 öffnet sich. In dieser Stellung werden die Strähne nur durch das Eigengewicht der unteren Walze 3 gestreckt. In diesem Augenblick bewegt das Nockenrad 16 den Hebel 17, wodurch die auf der Achse 11 lose sitzende Rillenscheibe 18 mitgenommen wird. Die Scheibe 18 betätigt die mit Schnecke ausgerüstete Welle 19, wodurch die obere Achse 2 in Umdrehung versetzt wird. Gleichzeitig wird die Achse 3 durch

die Rollen 20 und 21 und die eine Schnecke tragende Welle 22 in Umdrehung versetzt. Durch die gemeinsame Bewegung der beiden Wellen werden die Strähne bewegt, und es wird infolgedessen eine gleichmäßige Einwirkung der Schwefelsäure auf die verschiedenen Teile der Fäden erzielt. Nachdem das Nockenrad 16 seine Umdrehung vollführt hat, wird die Rolle 18 durch die Wirkung des Gegengewichtes 23 ausgerückt: die Wellen 2 und 3 bleiben stehen und die Nockenräder 13 und 14 bewegen die Hähne 9 und 15, wie oben beschrieben, die Strähne befinden sich von neuem unter hydraulischem Druck. Dieses abwechselnde Spannen und Bewegen der Strähne wiederholt sich, wie leicht ersichtlich ist, so oft, wie es gewünscht wird.

Um die Behandlung der Strähne zu beendigen, genügt es, die Welle 11 auszurücken, die untere Welle durch hydraulischen Druck wieder zu heben, die fixierten Gebinde zu entfernen und andere an ihre Stelle zu setzen.

Patentanspruch: Vorrichtung zum Fixieren von Viskosefäden unter Spannung mit Hilfe verdünnter Säurelösungen, dadurch gekennzeichnet, daß zwei parallele als Träger für die Strähne dienende Achsen angeordnet sind, die durch die Wirkung von Nockenrädern abwechselnd einander genähert oder entfernt und in Umdrehung versetzt werden.

**55. Société française de la Viscose in Paris. Drehbare Spinndüse für künstliche Seide.**

D. R. P. 164321 Kl. 29<sup>a</sup> vom 6. VIII. 1904 ab, brit. P. 17152<sup>1904</sup>.

Den Gegenstand der Erfindung bildet eine drehbare Spinndüse für künstliche Seide, bei welcher der in einer Fassung drehbar gelagerte, als Rohr ausgebildete Düsenkopf an seinen beiden Enden Schraubennuten mit Links- und Rechtsgewinde aufweist, welche die zwischen der Fassung und dem Rohr nach außen zu entweichen bestrebte Viskose stets nach der Mitte des Rohres zurückführen.

Auf Fig. 31 ist der Erfindungsgegenstand im Schnitt dargestellt.

Das Zuführungs- und Sammelrohr 1 der Viskose ist mit einem Körnerventil 2 versehen. Der Düsenträger 3 wird durch die Schraube 4 gehalten. Durch Lösen dieser Schraube kann

der Düsenträger um die Achse *a a* gedreht und erforderlichenfalls zwecks Reinigung oder Erneuerung aus dem Bade herausgehoben werden. In diesen Metallträger 3 ist ein Kanal 5 gebohrt, durch welchen die Viskose in den Filterraum 6 und von dort aus durch den Kanal 7 des Rohres 8 in den Düsenkopf 9 geleitet wird.

Die Düsenfassung 10 ist mit ihrem Zapfen 11 im Träger 3 gelagert und kann um die Achse *b b* gedreht werden. Die Festlegung geschieht durch Anziehen der Mutter 12. An Stelle dieser Verbindung kann auch ein Kugelgelenk treten, welches eine Bewegung der Düsenfassung 10 nach allen Richtungen gestattet.

Im Innern der Fassung 10 kann sich das Rohr 8 drehen. Hierzu ist eine biegsame Transmission 13 vorgesehen, welche dem Herausheben der Düse aus dem Bade oder dem Einsenken derselben in das Bad kein Hindernis entgegengesetzt, wobei selbstverständlich die Drehbewegung keine Unterbrechung erleidet. Das Rohr 8 ist auf seinem Außenmantel mit einer linksgängigen Schraubennut 14, sowie mit einer rechtsgängigen Schraubennut 15 versehen.

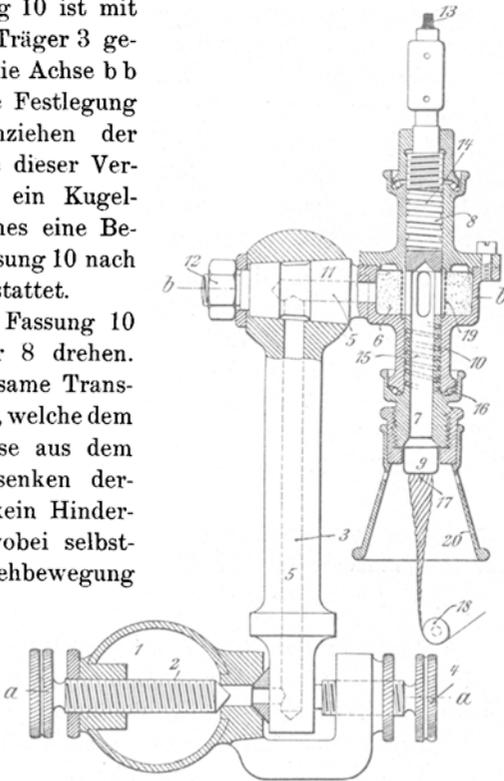


Fig. 31.

sehen. Diese Einrichtung dient dazu, die zwischen der Fassung 10 und dem Rohr 8 nach außen zu entweichen bestrebte Viskose stets nach der Mitte des Rohres zurückzuführen. Die unter einem bestimmten Druck die Düse 9 verlassenden Viskosefäden 17 durchlaufen das Erstarrungsbad, laufen über eine Rolle 18 und über eine auf der Zeichnung nicht dargestellte Winde oder Spule.

Die Drehbewegung der Düse bezweckt das Zusammendrehen der Fäden in dem Augenblicke, wo sie sich bilden. Dieses Zwirnen wird um so wirksamer ausfallen, je höher die Drehgeschwindigkeit der Düse ist. Um jede Verstopfung des Düsenkopfes zu verhindern, wird die Viskose in der Kammer 6 des Düsenträgers 10 einer letzten Filtration unterworfen und hierzu durch die in einem Metallgewebe 19 enthaltene Watte geleitet. Um das Zerreißen der aus dem Düsenkopf heraustretenden Fäden zu vermeiden, ist das Rohr 8 mit einem Mundstück 20 versehen, welches mittels eines Bajonettverschlusses oder in anderer Weise befestigt ist. Dieses Mundstück teilt der Flüssigkeit eine der Drehung der Fäden gleiche Drehbewegung mit, wodurch dem Zerreißen der Viskosefäden vorgebeugt wird.

Patentanspruch: Drehbare Spindüse für künstliche Seide, dadurch gekennzeichnet, daß der in einer Fassung (10) drehbar gelagerte, als Rohr ausgebildete Düsenkopf (8) an seinen beiden Enden Schraubennuten mit Links- und Rechtsgewinde aufweist, welche die zwischen der Fassung und dem Rohr nach außen zu entweichen bestrebte Viskose stets nach der Mitte des Rohres zurückführen.

**56. Société française de la Viscose in Paris. Hahn zum Regeln der in Spindüsen für künstliche Seide einfließenden Viskosemengen.**

D. R. P. 163467 Kl. 29<sup>a</sup> vom 9. VIII. 1904 ab.

Viskose ist bekanntlich sehr dickflüssig und bewegt sich nicht leicht durch Röhren. Die neue Hahnkonstruktion weist mehrere Einzelheiten auf, welche in ihrer Vereinigung ein genaues Regeln der Viskosemenge ermöglichen und die Druckverluste der unter Pressung eingeführten Viskose auf ein geringes Maß herabsetzen.

Auf der Zeichnung ist der Erfindungsgegenstand dargestellt. Fig. 32 ist ein senkrechter Schnitt durch den Hahn, Fig. 33 ist ein Schnitt nach der Achse des Kanales 11.

In dem aus Stahl hergestellten Hahngehäuse 1 steckt das verhältnismäßig starke Kegelküken 2. Das Hahngehäuse 1 ist durch Schrauben 3 mit dem Flansch 4 des Viskosezuführungsrohres 5 verbunden. Das Küken trägt einen Schlüssel 6, an welchem ein Zeiger 7 befestigt ist, der sich über einer Skala 8

bewegt. Das Küken 2 weist eine Höhlung 9 auf, die sich in der Verlängerung des im Gehäuse 1 befindlichen Kanales 10 befindet.

Senkrecht zur Achse des Kanales 10 ist im Gehäuse 1 ein Kanal 11 gebohrt (Fig. 32 und 33). In der Kükenwandung befindet sich eine Bohrung 12 (Fig. 32 und 33), deren Durchmesser nur einige Millimeter beträgt. Diese Bohrung verbindet die Höhlung 9 mit dem Kanal 11, der zu dem in punktierten Linien angedeuteten Düsenträger führt (Fig. 32).

Unter diesen Verhältnissen besitzt der Hahn nur eine sehr geringe Empfindlichkeit. Denn der Querschnitt der Bohrung 12 läßt sich kaum regeln, da schon bei der geringsten Drehung des Schlüssels 7 eine Freilegung desselben erfolgen müßte.

Um dem Hahn die zur Erzielung eines regelmäßigen Ausflusses erforderliche Empfindlichkeit zu verleihen, ist in der Metalldicke der Kükenwandung ein halbkegelartiger kleiner Kanal 13 eingeschnitten, dessen Tiefe von der Bohrung 12 ausgehend abnimmt, und der sich in der Schließrichtung des Kükens erstreckt. Hieraus folgt, daß bei einer verhältnismäßig großen Drehbewegung des Kükens nur ein geringer Querschnitt des kleinen Kanales 13 freigelegt wird, so daß der Ausfluß der unter Druck zugeführten Viskose leicht geregelt werden kann und außerdem infolge des unmittelbaren Übertretens der Viskose aus dem Kükeninnern in den Austrittskanal kein Druckverlust entsteht.

Der von der Viskose herrührende Druck pflanzt sich von unten nach oben fort. Die Viskose hat keine besonderen Schlitzze zu passieren, hat aber infolge des Druckes das Bestreben, das Küken aufwärts zu treiben, wodurch Undichtigkeiten entstehen

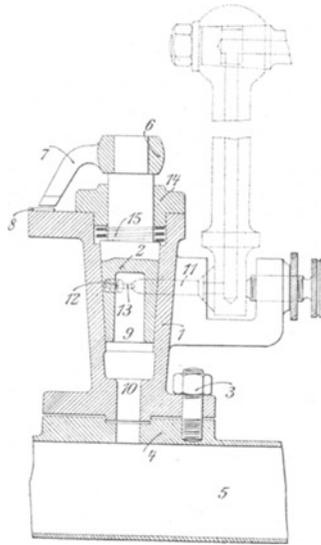


Fig. 32.

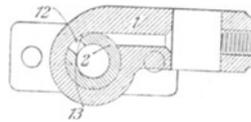


Fig. 33.

könnten. Um diesem Übelstande zu begegnen, ist in bekannter Weise zwischen dem Deckel 14 des Gehäuses 1 und dem Kücken 2 eine Schraubenfeder 15 eingeschaltet, die gegen das Kücken drückt und so jedes Austreten von Flüssigkeit verhindert, wenn das Kücken gut eingeschliffen ist.

Patentanspruch: Hahn zum Regeln der in Spinndüsen für künstliche Seide einfließenden Viskosemenge, dadurch gekennzeichnet, daß das in bekannter Weise durch Federwirkung auf seinen Sitz gepreßte Hahnkücken einen unten offenen Hohlraum (9) enthält und der Durchgang im Kücken auf einer Seite und am Umfang des letzteren eine kanalartige halbkegelförmige Verlängerung (13) aufweist, um ein leichtes Regeln der Durchflußmenge zu ermöglichen.

In dem D. R. P. 168171 Kl. 29<sup>a</sup> vom 10. VIII. 1904 ab beschreibt die Société française de la Viscose in Paris eine Aufwindevorrichtung bei selbsttätig und stetig betriebenen Spinnvorrichtungen für künstliche Seide aus Viskose, bei welcher die gesponnene künstliche Seide abwechselnd zwei Winden oder Weifkronen zugeführt wird derart, daß während auf der einen Winde der künstliche Seidenfaden aufgewickelt wird, die andere Winde zur Verbringung an eine andere Stelle abgenommen werden kann.

#### **Nach Pissarev.**

**57. S. Pissarev.** Herstellung von Fäden oder Häutchen aus Viskose.

Franz. P. 357056, brit. P. 16583<sup>1905</sup>

Zur F llung der Viskose werden nicht wie bisher Säuren, Alkohol, Kochsalz oder Ammoniumsalze, sondern Salze organischer Basen, z. B. von Anilin, Naphthylamin, Pyridin usw. verwendet. Die Basen lassen sich aus den Fäden leicht wieder entfernen, außerdem hat das Verfahren den Vorteil, daß mit der F llung die Färbung der Fäden mit z. B. Anilinschwarz durch Oxydieren in der bekannten Weise verbunden werden kann.

#### **Nach Waite.**

**58. Ch. N. Waite in Lansdowne.** Herstellung von Fäden aus Viskose.

Amer. P. 759332.

Das übliche Auswaschen der Viskose mit Salzlösung und Behandeln der Fäden mit verdünnter Säure nimmt nicht alles  tz-

natron fort, welches dann schädlich wirken kann, auch verbleibt bei dieser Behandlung leicht freier Schwefel, welcher den Glanz und die Farbe des Produktes beeinträchtigt.

Erfinder beseitigt diese Nachteile dadurch, daß er die Fäden mit Dampf in Gegenwart von schwefliger Säure behandelt. Oder er behandelt bei 50—60° mit einer gesättigten Natriumbisulfatlösung, die 5—10% Ammoniumsulfat enthält, und dämpft dann. Während des Dämpfens werden die Fäden unter Spannung gehalten. Die Viskose wird durch die Hitze zersetzt und die gebildete Natronlauge durch die schweflige Säure und die Säure des Ammoniumsulfats neutralisiert, etwa ausgeschiedener Schwefel wird in farbloses, lösliches Hyposulfit übergeführt.

#### **Nach Ernst.**

##### **59. Ch. A. Ernst in Lansdowne. Herstellung von Fäden aus Viskose.**

Amer. P. 792888.

Als Fällflüssigkeit für die Viskosefäden wird Methylalkohol benutzt, dem 6% Essigsäure zugesetzt ist. Die Mischung wird mit Natriumacetat gesättigt. Die ausgeschiedenen Fäden werden sofort aufgewickelt und in einem Gemisch aus Methylalkohol und Essigsäure die Viskose zersetzt. Danach wird gewaschen und getrocknet.

Das Verfahren soll ein schnelles Arbeiten gestatten und das Produkt nicht beeinträchtigen.

##### **60. Ch. A. Ernst in Lansdowne. Herstellung von Fäden aus Viskose.**

Amer. P. 798027.

Ausfällen von Viskosefäden mit Säure liefert leicht ein weiches Produkt, wenn die mit der sauren Flüssigkeit durchtränkten Fäden einige Zeit der Luft ausgesetzt werden. Eine genügende Befreiung der Fäden von freiem Alkali, welches die Fäden leicht verklebt, läßt sich dadurch erreichen, daß als Fällflüssigkeit eine Lösung von Natrium- und Ammoniumbikarbonat sowie von Ammoniumsulfat verwendet wird. Das freie Alkali der Viskose-

lösung wird durch die Kohlensäure der Bikarbonate gebunden, und das Ammoniumsulfat wirkt koagulierend. Die Umwandlung der Fäden in Zellulose geschieht durch Ammoniumsulfat.

**61. Ch. A. Ernst in Lansdowne. Verfahren zum Bleichen künstlicher Seide.**

Amer. P. 805456.

Die Erfindung bezieht sich auf das Bleichen künstlicher Fäden aus Viskose. Sie besteht darin, daß die Fäden zunächst in Wasser getaucht und danach mit einer neutralen, etwa 5%igen Lösung eines sulfonierten Öles, z. B. von Türkischrotöl bei 40° C. behandelt werden. Schon durch dies Bad wird ein großer Teil der schwefelhaltigen Verunreinigungen von den Fäden entfernt. Danach wird mit warmem Wasser gewaschen und mit einer Natriumhypochloritlösung gebleicht, die eventuell mit Essigsäure angesäuert ist. Hiernach wird gewaschen und getrocknet.

Durch die geschilderte Behandlung soll die Festigkeit der Fäden nicht leiden.

**62. Charles A. Ernst in Lansdowne. Apparat zur Herstellung von Fäden aus Viskose und ähnlichen Stoffen.**

Amer. P. 808148 und 808149.

Eine höhere Festigkeit und besseren Glanz will der Erfinder den aus Viskose und ähnlichen Stoffen gebildeten Fäden dadurch erteilen, daß er die Streckung der Fäden auf den gewünschten Feinheitsgrad nicht wie bei den bekannten Apparaten unmittelbar nach der Bildung der Fäden, wenn diese noch sehr plastisch sind, sondern erst später, wenn die Fäden bereits etwas fester geworden sind, vornimmt. Er erreicht dies dadurch, daß er zwischen Preßmundstück und Spule zwei Stäbe einschaltet, an denen die Fäden vorbei oder über welche sie hinweggeleitet werden. Die größte Streckung findet dann zwischen der Spule und dem ihr zunächst liegenden Stabe statt, eine geringere Streckung auf dem Wege zwischen den beiden Stäben und die geringste zwischen dem Preßmundstück und dem ihm am nächsten liegenden Stabe. Die Stäbe können in dem Fällungsbade oder außerhalb liegen.

Die Patentschriften enthalten mehrere Zeichnungen.

**Nach Société générale de soie artificielle par le procédé Viscose in Brüssel.**

**63. Société générale de soie artificielle par le procédé Viscose in Brüssel.** Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Zellulosefäden oder dergl.

Österr. P. 21182 Kl. 29<sup>a</sup>, brit. P. 16605<sup>1903</sup>.

Das im nachfolgenden beschriebene Verfahren eignet sich besonders für die Herstellung von Zellulosefäden, wobei es von ganz besonderer Wichtigkeit ist, Luftblasen, die sich sonst bei den bisher verwendeten Verfahren in der Zelluloselösung beim Saughube der Pumpe gerne bilden, zu vermeiden. Der Eintritt der Luft wird dadurch hintangehalten, daß die Zelluloselösung unter Pressung in die Pumpe eingelassen wird, und daß das Auslaßventil durch einen Druck auf seinen Sitz niedergedreßt wird, welcher höher ist als der normale Druck in der Pumpe, so daß die Zelluloselösung nur dann das Auslaßventil passieren kann, wenn der Pumpenplunger durch den von ihm erzeugten Druck dieses Ventil öffnet. Läßt der durch den Plunger bewirkte Druck nach, so schließt sich auch sofort das Auslaßventil, und die Zelluloselösung hört auf, auszufließen. Die Veränderlichkeit der Tourenzahl der Pumpe gibt ein vorzügliches Mittel für die Regulierung der Menge der zu erzeugenden Fäden.

Durch das eben beschriebene Prinzip wird es auch erreicht, daß engere Rohre verwendet werden können, daß die Flüssigkeit in den Rohren sich rascher und sicherer bewegt, während die Änderungen im Widerstande des Filters, im Grade der Zähflüssigkeit der Lösung, in deren Temperatur und der des Bades und des Raumes, im Drucke und in der Größe der Austrittsöffnungen das sichere Arbeiten der Vorrichtung nicht zu beeinträchtigen vermögen, vorausgesetzt, daß die Geschwindigkeit des Kolbens und die Grädigkeit der Zelluloselösung konstant erhalten werden. Um einen vollkommen gleichmäßigen Ausfluß der Lösung zu erlangen, wird ein Windkessel in Anwendung gebracht, der vorzugsweise einen 70mal so großen Hohlraum besitzt als die Pumpe und mit dem Kanal kommuniziert, der vom Auslaßventil zum Auslaß der Pumpe führt. Die Pumpe liefert bei jedem Hube eine bestimmte Menge der Lösung, so daß die Menge der Faden-

erzeugung durch einfaches Regulieren der Pumpgeschwindigkeit geregelt werden kann.

Es zeigen Fig. 34 und 35 Auf- und Grundriß der zu beschreibenden Vorrichtung, Fig. 36 einen Schnitt nach der Linie A—B

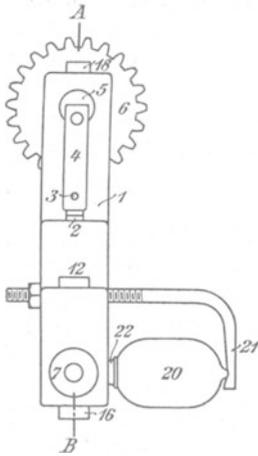


Fig. 34.

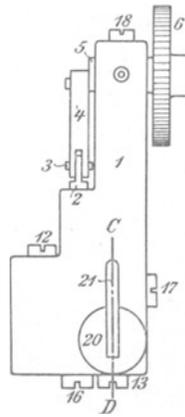


Fig. 35.

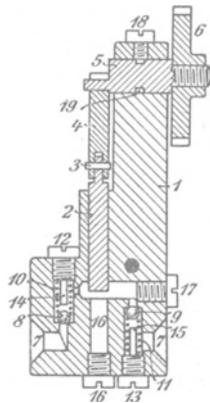


Fig. 36.

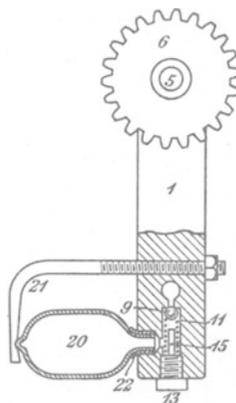


Fig. 37.

der Fig. 34 und Fig. 37 einen Schnitt nach der Linie C—D der Fig. 35.

1 ist der Pumpenkörper mit einer zylindrischen Öffnung, in der der Plunger 2 dicht eingepaßt auf und nieder geht, dessen oberes Ende mittels des Bolzens 3 mit der Schubstange 4 verbunden ist, die ihrerseits durch einen exzentrischen Zapfen der Welle 5 auf und ab bewegt wird. Auf der Welle 5 sitzt ein Zahnrad 6, welches in irgendeiner gebräuchlichen Weise angetrieben wird. Die in einer zur Pumpenwelle parallelen Achse liegenden Ein- und Auslaßöffnungen sind vorzugsweise konisch erweitert (7) und dienen als Lager für die als Zapfen wirkenden Enden der Ein- und Auslaßrohre. Der Pumpenkörper kann dann um

die Enden der Ein- und Auslaßrohre gedreht werden, wodurch das Anlassen und das Außergangsetzen der Pumpe in der Weise bewirkt wird, daß das Zahnrad 6 in bezw. außer Eingriff mit seinem Antriebe kommt. Ein- und Auslaßventil bestehen aus

Stahlkugeln 8 und 9, welche mittels Federn 10 bzw. 11 gegen ihre Sitze gedrückt werden. Die Feder 10 des Einlaßventiles ist genügend stark, um dieses Ventil rasch zu schließen, was anderenfalls, infolge der Zähflüssigkeit der zu fördernden Lösung, nicht eintreten würde. Die Feder 11 des Auslaßventiles aber ist genügend stark, um dem normalen Drucke der Lösung Widerstand leisten zu können, und erst die Kraft des niedergehenden Kolbens ist imstande, das Ventil zu öffnen, so daß in der Pumpe ein genügend hoher Druck herrscht, um der Außenluft den Eintritt zu verwehren.

Die Stiftschrauben 12 und 13, welche die Öffnungen, durch die die Ventile 8 und 9 in das Pumpengehäuse eingeführt werden, abschließen, besitzen Fortsätze 14 und 15, die die Federn 10 und 11 in ihrer Lage erhalten. Nach Entfernen dieser Stiftschrauben 12 und 13 kann die Pumpe durch durchströmendes Wasser gereinigt werden. Eine Stiftschraube 16 verschließt eine in der Richtung des Plungers befindliche Öffnung des Pumpengehäuses und eine Stiftschraube 17 eine Öffnung in der Richtung des Kanales zwischen dem Ein- und Auslaßventil. Die Schraube 18 greift in eine Nut 19 am Umfange der Welle 5 ein, um diese gegen Verschiebung zu sichern. Nach Lüftung dieser Schraube kann die Welle 5 aus ihrem Lager herausgezogen werden, so daß also eine einfache Zerlegbarkeit der ganzen Vorrichtung zum Zwecke einer gründlichen Reinigung gewährleistet erscheint. Der Windkessel 20 steht mit dem Kanale, der vom Auslaßventil zum Auslasse der Pumpe führt, in Verbindung. Die Mündung des Windkessels steckt, durch einen Gummiring gut abgedichtet, in einer Öffnung des Gehäuses, während das andere Ende des Windkessels durch eine entsprechend abgebogene Schraube 21 gegen das Pumpengehäuse gedrückt und festgehalten wird.

Das Auslaßventil der in der Zeichnung dargestellten Ausführungsform wird durch eine Feder nach aufwärts gegen seinen Sitz gedrückt und öffnet sich demgemäß gegen abwärts. Es ist aber klar, daß auch dieses Ventil so konstruiert werden kann, daß es nach aufwärts öffnet, indem es dann etwa durch ein Gewicht belastet wird, das genügend groß sein muß, um den früher auseinandergesetzten Bedingungen zu genügen.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur regelbaren Herstellung von Zellulosefäden oder dergl., dadurch gekennzeichnet, daß die

zu verarbeitende Lösung unter einem Drucke, der höher ist als der der Außenluft, einer Pumpe zugeführt und durch diese ausgepreßt wird, zum Zwecke, der Außenluft den Eintritt in die Flüssigkeit zu verwehren, um die für die Erzeugung der Fäden schädliche Blasenbildung in der Flüssigkeit hintanzuhalten.

2. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die parallel zur Antriebswelle angeordneten Saug- und Drucköffnungen der Pumpe als Lager für die als Drehzapfen ausgebildeten Enden des Saug- und Druckrohres dienen, zum Zwecke, durch das Schwenken der Pumpe um die so gebildete Drehachse das Anlassen bezw. Abstellen bewirken zu können.

Eine weitere Ausbildung der vorstehend beschriebenen Vorrichtung beschreibt das brit. P. 5766 <sup>1905</sup> (Stearn und Topham). Bei der dort erläuterten Vorrichtung fällt ein besonderes Einlaßventil fort, es ist ein leicht zu kontrollierendes Filter für die Zelluloselösung vorgesehen und eine Einrichtung getroffen, daß etwa in der Zuführung zu dem Preßmundstück abgelagerter Schmutz durch die Viskose fortgespült wird.

Viskoseseseide wird im großen dargestellt von der Fürstlich Henckel-Donnersmarckschen Fabrik in Sydowsaue bei Stettin.

### Aus Lösungen von Zellulosehydrat in Atzalkali.

#### Nach Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G.

*64. Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G. in Frankfurt a. M.*  
Verfahren zur Herstellung künstlicher glänzender Fäden, Films und Apprets.

D. R. P. 155745 Kl. 29<sup>b</sup> vom 31. V. 1902 ab, brit. P. 17501 <sup>1902</sup>,  
österreich. P. 20407.

Es ist bekannt, aus Lösungen von Kupferoxydammoniakzellulose und von Viskose dadurch Fäden herzustellen, daß man die Lösungen in dünnem Strahle in solche Flüssigkeiten treten läßt, welche die Bildung von Zellulosehydrat herbeiführen. Die Verwendung von Kupferoxydammoniakzellulose nun ist deshalb beschränkt, weil für die meisten Zwecke entweder der Preis zu hoch oder die Gegenwart von Kupfer unzulässig ist, während Viskoselösung nicht haltbar ist, indem sie sich nach einiger Zeit regelmäßig zersetzt und durch Oxydation, bewirkt durch den Sauerstoff der Luft, Zellulose in unlöslicher Form abscheidet.

Demgegenüber bezweckt die vorliegende Erfindung die Herstellung künstlicher glänzender Fäden, Films und Apprets mit Hilfe von Zellulosehydratlösungen, welchen keiner dieser Mißstände anhaftet. Solche Lösungen werden durch Auflösung von Zellulosehydrat in einer 3—4%igen wässrigen Ätzkali- oder Ätznatronlösung gewonnen. Die Herstellung solcher Lösungen ist bereits bekannt, jedoch haben diese bis jetzt zu dem erwähnten Zwecke niemals Anwendung gefunden. Ferner ist bekannt, daß das Zellulosehydrat aus diesen Lösungen durch Zusatz von Säuren oder Salzen, welche die Bindung des Alkalis herbeiführen, chemisch unverändert wieder abgespalten werden kann. Auf Grund dieses bekannten Vorganges werden bei der Verwendung von Alkalizellulosehydratlösungen zum Zwecke der Herstellung künstlicher glänzender Fäden, Films oder Apprets solche Säuren oder Salzlösungen als Fällflüssigkeiten benutzt.

Zur Durchführung des Verfahrens werden z. B. 100 Gewichtsteile Kunstseideabfall, wie er sich bei deren Fabrikation und Verwendung ergibt, in 1200 Gewichtsteilen Natronlauge von 1,120 spez. Gew. gelöst. Läßt man nun auf bekannte Weise die so erhaltene gallertartige Lösung durch einen engen Schlitz oder ein Kapillarröhrchen in mäßig konzentrierte Säuren, gesättigte konzentrierte saure Salzlösungen, z. B. Bisulfat oder auch Ammoniumsalze, treten, so scheidet sich das Zellulosehydrat in zusammenhängender Form ab, es gibt einen farblosen, ziemlich festen, glänzenden Film oder Faden, der, wie bekannt, weiter behandelt wird.

Oder: In 100 Teile Schwefelsäure von 60° B. werden 10 Teile Baumwolle in der Form von gewaschenen, trockenen Baumwollabfällen rasch eingetragen, gut durchgearbeitet, bis alles gleichmäßig verteilt ist und das Ganze in dünnem Strahl sofort in viel Wasser unter stetem Rühren eingegossen. Das ausgeschiedene Zellulosehydrat wird gut gewaschen, abgepreßt und in 100 Teilen Natronlauge von 1,120 spez. Gew. gelöst.

Auch von dem Zellulosethiokarbonat, der Viskose, kann man ausgehen. Zersetzt man deren Lösung durch längeres Erhitzen auf 90° C. oder dadurch, daß man wässrige Viskoselösung unter stetem Rühren in verdünnte Mineralsäuren usw. gießt, so scheidet sich Zellulosehydrat ab, welches mit Wasser gut gewaschen und ausgepreßt wird, um die Beiprodukte zu entfernen. Das so er-

haltene feuchte Zellulosehydrat wird nun in möglichst wenig 30%iger Natronlauge gelöst. Diese Lösung kann je nach Art ihrer Verwendung mit Wasser entsprechend verdünnt werden. Aus einer derartigen Alkalizellulosehydratlösung erfolgt die Abscheidung des Zellulosehydrates in gleicher Weise wie bei den anderen oben angeführten Lösungen.

Zum Zwecke der Erhöhung des Glanzes, der Klebkraft oder der Festigkeit des ausgeschiedenen Produktes benutzt man mit Vorteil einen Zusatz alkalisch gelöster Stoffe, welche sich durch Alkali bindende Mittel ausscheiden lassen, wie z. B. natürliche Seide, Kasein, Albumin usw.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung künstlicher glänzender Fäden, Films und Apprets, gekennzeichnet durch die Anwendung einer Alkalizellulosehydratlösung, welche durch Auflösen von Zellulosehydrat in einer 3—4%igen wässrigen Ätzkali- oder Ätznatronlösung gewonnen und in einem Fällbad von Säuren, sauren Salzen und Ammoniumsalzen auf bekannte Art zu Fäden, Films und Apprets verarbeitet wird.

2. Bei dem unter 1. gekennzeichneten Verfahren die Anwendung von in alkalischen Laugen gelösten Stoffen, wie natürliche Seide, Kasein, Albumin usw., als Zusätze zur Alkalizellulosehydratlösung.

### Aus Zelluloseacetaten.

#### Nach Mork, Little und Walker.

**65. H. S. Mork in Boston, A. D. Little in Brookline und W. H. Walker in Newton. Künstliche Seide.**

Amer. P. 712200.

Wasserfeste, stark glänzende und keiner Denitrirung bedürftende Kunstseide stellen die Erfinder aus Zelluloseestern organischer Säuren, besonders Tetraacetylzellulose her. Die Zelluloseester werden für sich allein oder nach Zusatz geschmeidig und elastisch machender Stoffe (Ölsäure, acetyliertes Rizinusöl (?), Thymol, Phenol usw.) auf Fäden verarbeitet.

Dieselben Erfinder geben in dem

**66. Amer. P. 792149**

folgendes Beispiel: 100 g Zellulosacetat werden zu 1000 g Chloroform und 50 g Kresol gegeben und das Ganze umgerührt, bis

Lösung eingetreten ist. Nach Zusatz einer Lösung von 50 g Ölsäure in 200 g Chloroform wird sorgfältig filtriert. Die Lösung wird durch feine Öffnungen in ein Fällungsbad aus z. B. Paraffinen, Petroleumnaphtha, Terpenen, Terpentin, Kampferöl usw. gepreßt, die gebildeten Fäden werden aufgewickelt und unter Spannung erhitzt, bis die flüchtigen Stoffe entfernt sind. Die Fäden werden dann gefärbt, auch kann der Zelluloseester vor der Auflösung oder die Chloroformlösung vor der Fadenbildung gefärbt werden.

Als wesentlich wird die Verwendung eines leicht flüchtigen und eines schwer flüchtigen Lösungsmittels bezeichnet.

### **Nach Lederer.**

#### **67. Leonhard Lederer. Verfahren zur Herstellung geformter Zelluloseverbindungen.**

Franz. P. 330714.

Man löst acidylierte Zellulose z. B. in Essigsäure, Phenol, Chloroform und dergl. und läßt die Lösung aus Öffnungen in Stoffe eintreten, welche, wie z. B. Alkohol, Benzol, Ligroin, sich mit dem Lösungsmittel der Acidylzellulose mischen, ohne diese selbst aufzulösen. Das entstandene, zunächst plastische Gebilde (Faden) wird nach einiger Zeit herausgezogen und bei mäßiger Wärme getrocknet. Man kann auch Mischungen von Lösungsmitteln für die acidylierte Zellulose anwenden und ihnen Farbstoffe, Gelatine, Terpentinöl, Kampfer, sowie feste farbige oder farblose Stoffe, z. B. Metallpulver usw. zusetzen.

Die erhaltenen Gebilde haben eine bemerkenswerte Zugfestigkeit, zeigen einen schönen Glanz und sind undurchlässig für Wasser.

### **Nach Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.**

#### **68. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Neue künstliche Seide.**

Brit. P. 28733 <sup>1904</sup>.

Lösungen von Triacetylzellulose (brit. Pat. 21 628 <sup>1901</sup>), z. B. eine 15<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ige Lösung in Chloroform werden durch kapillare Öff-

nungen in über den Siedepunkt des Lösungsmittels erhitzte Räume oder in Fällflüssigkeiten z. B. Alkohol oder Benzol, eingepreßt. Der erhaltene Faden hat großen Glanz, ist fest und weich, widerstandsfähig gegen Säuren und Alkalien und nicht entzündbarer als die bekannte Kunstseide aus Kollodium.

Über die Darstellung der Zelluloseacetate vergl. H. Ost, Zeitschr. f. angewandte Chemie 1906, Nr. 22, Seite 993—1000. Acetatseide ist trotz ihrer wertvollen Eigenschaft, gegen Feuchtigkeit unempfindlich zu sein (vergl. O. N. Witt, Sitzungsberichte des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes 1904, S. 82 u. 83) in größeren Mengen zur Zeit noch nicht im Handel.

---

### c) Die Darstellung künstlicher Seide aus Materialien tierischen Ursprungs, Eiweißstoffen, den Bestandteilen natürlicher Seide und dergl. sowie aus Pflanzenschleimen.

Von geringerer technischer Bedeutung als die bisher geschilderten Verfahren, welche künstliche Seide aus Zellulose und Zellulosederivaten herstellen, sind die Verfahren, welche Ausgangsstoffe tierischen Ursprungs oder Pflanzenschleime verwenden. In größerem Maßstabe hergestellt ist wohl nur die Gelatine-Seide von A. Millar (s. unten), welche als Vandura- oder Vanduara-Seide von einer englischen Gesellschaft in den Handel gebracht wurde, trotz ihres niedrigen Preises die Zelluloseseiden aber nicht verdrängen konnte, weil sie, besonders in feuchtem Zustande, nur geringe Festigkeit besaß.

Die in Betracht kommenden Verfahren sind die folgenden:

#### **Nach Millar.**

**1. Adam Millar in Glasgow.** Herstellung von für Textilzwecke geeigneten und in Wasser unlöslichen Fäden und Gespinsten aus Gelatine. D. R. P. 88225 Kl. 29 vom 11. VII. 1895 ab, franz. P. 248830, brit. P. 15522<sup>1894</sup>, amer. P. 611814, schweiz. P. 12728.

Den Gegenstand der Erfindung bildet ein Verfahren zur Herstellung biegsamer und in Wasser unlöslicher Gelatinefäden, welche für Textilzwecke geeignet sind.

Gelatine im chemischen Sinne, d. h. tierischer Leim, Hausenblase oder auch Handlungelatine oder dergl., wird in heißem Wasser aufgelöst und durch Zusatz von Kaliumbichromat oder ähnlich wirkenden Chemikalien derartig präpariert, daß die Leimsubstanz, wenn sie getrocknet und event. dem Lichte ausgesetzt ist, ihre Löslichkeit in Wasser verliert. Die obige Lösung wird, nachdem sie zur erforderlichen Konsistenz eingedampft ist, in heißem Zustande in ein Gefäß gebracht, dessen Boden mit einer Anzahl feiner, warzenförmiger Öffnungen ausgestattet ist, aus welchen die Gelatinemasse unter dem erforderlichen Druck in Form der gewünschten Fäden herausgepreßt wird.

In Fig. 38 und 39 ist in zwei rechtwinklig gegeneinander gerichteten Schnitten ein zum Ausziehen der Gelatinemasse geeigneter Apparat in schematischer Weise veranschaulicht. Zur Aufnahme der präparierten Leimmasse dient das zylindrische Gefäß A, welches am Boden mit einer Anzahl feiner Röhren B versehen ist, je mit einem Absperrhahn  $B_1$  und einer verlängerten Mündung mit sehr feiner Ausflußöffnung. Nach oben ist das Gefäß A luftdicht mit einem Deckel oder einer Haube C mit zwei Hahnstutzen  $C_1 C_2$  verschlossen, während das Gefäß außen mit einem ebenfalls zylindrischen Mantel D mit einem Zuflußrohr  $D_1$  und einem Abflußrohr  $D_2$  umgeben ist. Die dünn auslaufenden Mündungsenden der Rohre B sind durch ein zylindrisches, geschlossenes Gefäß E hindurchgeführt, so daß die Enden der Rohre durch die untere Gefäßwand hindurchreichen. An seinen beiden Enden ist der Zylinder E mit einem Einlaßhahn  $E_1$  und einem Auslaßhahn  $E_2$  versehen.

Die Füllung des Gefäßes A mit präparierter Leimmasse geschieht durch den Hahn  $C_1$ , welcher darauf geschlossen wird, während die Masse im flüssigen Zustande erhalten wird durch einen Strom von heißem Wasser, welcher in dem äußeren Mantel D zirkuliert. Dieser Heißwasserstrom ist in der Weise zu regulieren, daß die Temperatur während der Dauer des Prozesses möglichst genau auf  $93^{\circ}C$ . gehalten wird.

Der Zylinder E, durch welchen die Mündungsenden der Rohre B hindurchgehen, wird ebenfalls von warmem Wasser durchflossen und durch Regulierung des Ab- und Zuflusses auf  $38^{\circ}C$ . erhalten, bei welcher Temperatur sich das Ausziehen der Gelatine in Fäden am besten vollziehen läßt. Bei der Temperatur

von 38° C. ist die gehörig konzentrierte Leimmasse bereits zu steif, um ohne Druckanwendung aus den feinen Mündungen der Röhren B auszufließen. Es ist zu diesem Zwecke erforderlich, auf die flüssige Masse in dem Gefäß A einen entsprechenden Druck auszuüben, was am geeignetsten mittels komprimierter Luft zu bewerkstelligen ist. Durch den Druck dieser durch den Hahn C<sub>2</sub> eingeführten komprimierten Luft wird die Gelatinemasse

Fig. 38.

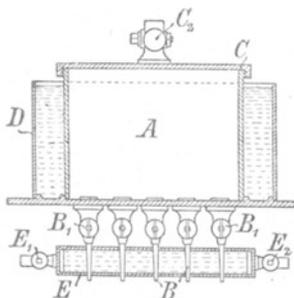
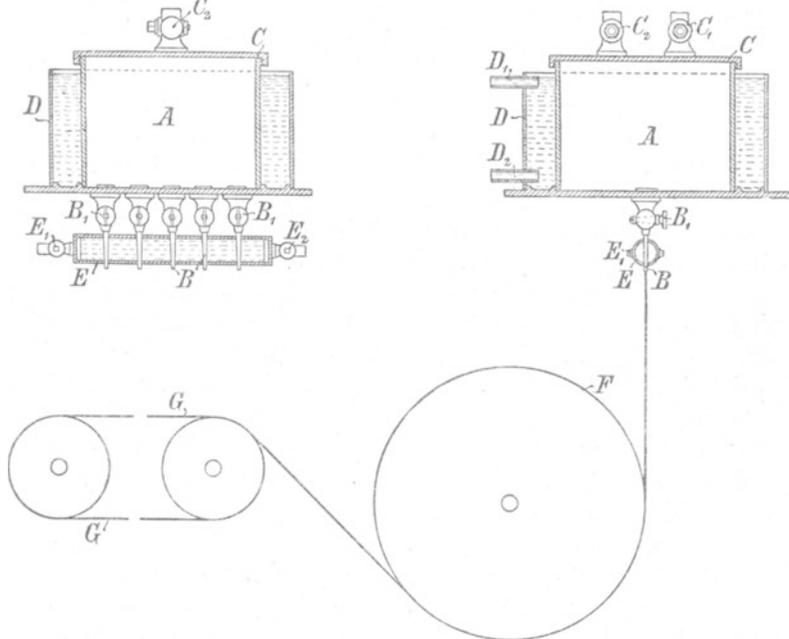


Fig. 39.



mit einer Temperatur von 38° C., d. h. im erstarrenden Zustande, in Form feiner Fäden aus den unteren feinen Mündungen der Rohre B ausgetrieben. Diese Fäden können von einer Trommel F, deren Umdrehungsgeschwindigkeit entsprechend zu regulieren ist, nach Bedürfnis zu einem noch größeren Grade von Feinheit ausgezogen werden und werden von dort auf einem endlosen Tuche G, welches sich in der gleichen Geschwindigkeit wie die Peripherie der Trommel F bewegt, weitergeführt.

Am anderen Ende des Transportbandes G können die fertigen Fäden entweder einzeln abgehaspelt werden oder in der Art von Seidengarn zu mehreren in beliebiger Weise zusammengesponnen werden.

Am vorteilhaftesten ist es, die Chemikalien, welche dazu dienen, die Gelatine in Wasser unlöslich zu machen, wie Kaliumbichromat, Alaun, Chromalaun, Tannin, Gallussäure, Chromsäure, Wolframsäure, sowie die Salze dieser Säuren, Formaldehyd und dergl., der Gelatinemasse im erwärmten flüssigen Zustande, wie beschrieben, beizufügen, indessen können auch die fertigen Fäden aus Gelatine durch nachträgliche Behandlung mit den oben erwähnten Substanzen in Wasser unlöslich gemacht werden.

Die Festigkeit und Steifigkeit der erzeugten Fäden kann nach Bedürfnis durch Zusatz entsprechender Mengen von Glycerin, Rizinusöl oder dergl. zu der flüssigen Masse modifiziert werden, auch kann diese Masse durch Zusatz fein geriebener Farbstoffe oder flüssiger Farbextrakte nach Belieben gefärbt werden.

Patentanspruch: Die Herstellung von für Textilizwecke geeigneten und in Wasser unlöslichen Fäden und Gespinsten aus Gelatine durch Behandlung derselben mit doppelchromsaurem Kali oder ähnlich wirkenden Chemikalien.

**2. Adam Millar in Glasgow. Verbesserungen in der Herstellung von Fäden für Textilizwecke.**

Brit. P. 6700 <sup>1898</sup>, schweiz. P. 18042, amer. P. 625345.

Die Erfindung besteht in der Herstellung von Fäden für Textilizwecke aus Eieralbumin, Fibrin, der gelatinösen Substanz von Seepflanzen und aus anderen Proteinstoffen. Die betreffende Substanz, aus welcher der Faden gemacht werden soll, wird in ein Gefäß gebracht und durch ein Lösungsmittel, z. B. Wasser, flüssig oder durch Hitze plastisch gemacht. Wenn Kasein aus Milch angewendet wird, löst man es in Eisessig oder einem anderen passenden Lösungsmittel so auf, daß die Lösung etwa 50% Handelskasein enthält. Das Gefäß ist mit feinen Öffnungen versehen, durch die die Lösung oder die plastische Masse in dünnen Fäden austritt; diese flüssigen oder plastischen Fäden fallen auf ein endloses bewegtes Band von bedeutender Länge, auf welchem sie so weit getrocknet werden, daß sie abgenommen und auf einer

Spule aufgewunden werden können. Um die Fäden in Wasser unlöslich zu machen, unterwirft man sie der Einwirkung von Formaldehyd oder von Kalialaun-, Chromalaun- oder Kaliumbichromatlösung oder man behandelt sie nach einem der Prozesse, die zum Unlöslichmachen von Albumin oder Gelatine allbekannt sind und in der Photographie vielfach angewendet werden.

Die Erfindung besteht ferner darin, mit dem Albumin oder analogen Substanzen Metallverbindungen, besonders Verbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle, z. B. Calciumphosphat und Aluminiumphosphat, zu vereinigen. Diese Metallsalze können auch — in Mengen von 5—20% — mit Gelatine allein ohne Zusatz von Albumin oder anderen Proteinsubstanzen verwendet werden. Die aus den genannten Substanzen hergestellten Fäden sind in ihrer chemischen Zusammensetzung der Seide, Wolle, dem Haar und andern unlöslichen tierischen Produkten ähnlich, sie sind biegsamer, elastischer und fester, als wenn sie aus Gelatine, Albumin oder analogen Substanzen ohne Zusatz der genannten Metallverbindungen hergestellt werden. So gibt z. B. 1 Teil Aluminiumchlorid auf 300 Teile trocknes Albumin der daraus hergestellten Lösung größere Viskosität und dem daraus hergestellten Faden größere Festigkeit.

Um den Albuminfaden wasserunlöslich zu machen, setzt man etwa 1% einer 40%igen Formaldehydlösung der Eiweißlösung zu oder man behandelt die fertigen Fäden mit Formaldehydlösung oder mit den Dämpfen von Formaldehyd.

Zur Ausführung dieser Erfindung verfährt man wie in meinen Patenten 15522<sup>1894</sup><sup>1)</sup> und 2713<sup>1897</sup><sup>2)</sup> angegeben. Wenn Kalialaun, Chromalaun oder Kaliumbichromat zum Unlöslichmachen der Fäden verwendet werden, so wendet man 5% der Lösung an (?).

Die Fäden lassen sich nach den gebräuchlichen Methoden färben<sup>3)</sup> oder der Farbstoff wird dem flüssigen Material zugesetzt, bevor die Fäden gebildet werden.

<sup>1)</sup> Siehe Seite 166.

<sup>2)</sup> Siehe Seite 171.

<sup>3)</sup> Nach Mitteilungen aus der Praxis läßt sich Vandura-Seide nur in der Masse färben. Die Fäden aus Eiweißstoffen würden dem gegenüber einen großen Vorzug haben. (Verf.)

**3. Adam Millar in Glasgow. Verfahren zur Herstellung von langen Fäden aus Seidenraupen.**

D. R. P. 93795 Kl. 29 vom 24. II. 1897 ab, brit. P. 2713<sup>1897</sup>, amer. P. 594888.

Ein wohlbekanntes Produkt wird von den Seidenraupen erhalten durch Verarbeitung der Weichteile dieser Insektenkörper bei einem bestimmten Lebensalter der Insekten zur Gewinnung der darin enthaltenen gelatinösen Masse. Letztere wird in Fäden ausgezogen und auf Pappen oder ähnliche Unterlagen aufgewickelt, wobei es sich herausgestellt hat, daß diese Fäden im trockenen Zustande sehr zähe und fest sind und im Gebrauch durch Wasser nicht angegriffen werden.

Den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildet ein Verfahren, diese Art von Fäden in größeren zusammenhängenden Längen zu gewinnen, so daß sie für viele Gebrauchszwecke geeigneter werden als die verhältnismäßig kurzen Fäden, welche nach den bekannten Methoden hergestellt werden.

Nach dem neuen Verfahren wird die gelatinöse, aus den Körpern der Seidenraupen gewonnene Substanz unter entsprechendem Druck in ein Gefäß gebracht, welches mit feinen Auslaßöffnungen oder kleinen Rohransätzen versehen ist, aus denen die Masse in Fadenform austritt und auf ein oder mehrere Tücher oder Bänder ohne Ende gelangt, durch welche die Fäden in zusammenhängenden Längen ausgezogen und während der Bewegung genügend getrocknet werden, um in Docken oder Spulen aufgehaspelt werden zu können. Eine diesem Zwecke dienende mechanische Vorrichtung ist in Fig. 40 in Seitenansicht dargestellt.

In einem am unteren Ende mit einem Auslaßhahn B versehenen Metallzylinder A bewegt sich mit einer Kolbenstange D ein Kolben C. Die Kolbenbewegung wird durch einen mit einem Gewicht F ausgestatteten Hebel E bewirkt; für das obere Ende der Kolbenstange ist eine Führung G vorgesehen. Um den Zylinder A befindet sich ein konzentrischer Außenmantel; der Raum zwischen diesem und dem Zylinder ist mit auf geeignete Temperatur erwärmtem Wasser angefüllt. Der Ablasshahn B ist unten mit einem oder mehreren feinen, warzenähnlichen Rohransätzen I versehen. Außerdem befindet sich über dem Auslaßhahn B inner-

halb des Zylinders A ein weiteres Rohrstück J, welches oben geschlossen und mit einer größeren Anzahl feiner Bohrungen in seinen zylindrischen Wandungen versehen ist. Um das Rohrstück J ist außen ein Stück feiner Gaze K herumgelegt und unten und oben mit Draht derartig fest verbunden, daß es eine Art Durchschlag bildet.

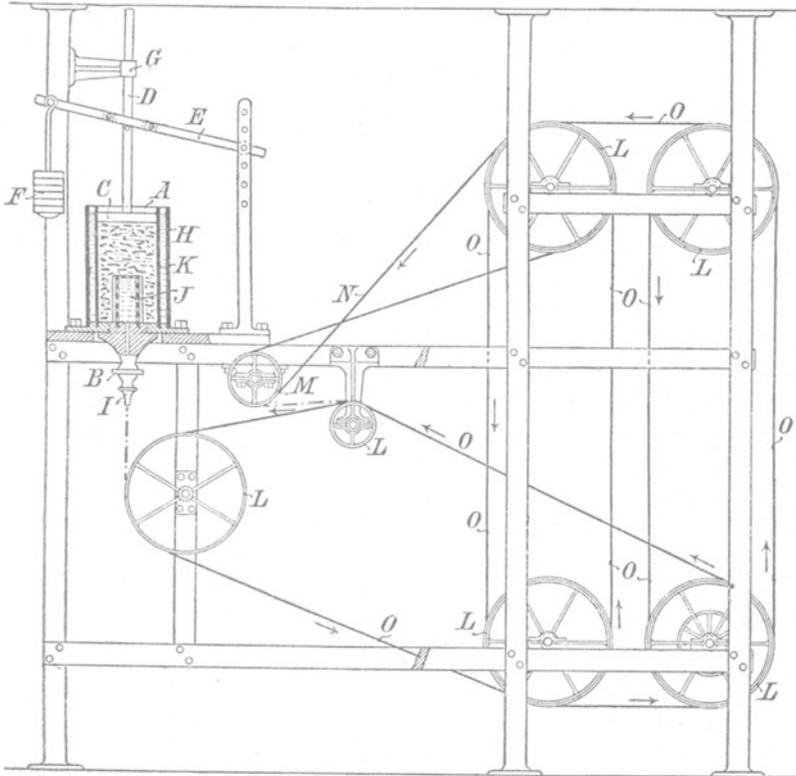


Fig. 40.

Der Zylinder A wird mit der gelatinösen Masse der Seidenraupen gefüllt, welche zu diesem Zwecke getötet werden, wenn sie vollständig ausgewachsen sind und anfangen zu spinnen. Die aus den Raupen herausgenommenen, mit der gelatinösen Substanz gefüllten Weichteile werden in zwei oder mehrere Stücke zerschnitten und so in den Zylinder gebracht.

Nach genügender Füllung des Zylinders wird der Kolben C eingesetzt und durch den beschwerten Hebel E herabgedrückt, Wenn nun der Abflußhahn geöffnet ist, wird die flüssige Masse durch das Gazegewebe filtrieren, sich innerhalb des Rohrstückes J ansammeln und unten in Fadenform durch die feinen Rohrmündungen I austreten.

Die Membranen oder Häutchen aus den Weichteilen sowie etwaige Fremdkörper sammeln sich auf dem Boden des Zylinders an. Die Gelatinefäden fallen oder werden in anderer Weise auf das Band ohne Ende O gebracht, welches von bedeutender Länge, vielleicht 60 bis 70 m, und schraubenförmig über die Gruppen von Trommeln und Riemscheiben L gelegt ist, von denen die obere Reihe mittels eines Treibriemens von einer Dampfmaschine oder einem beliebigen anderen Motor ihren Antrieb erhält. Die anderen Reihen von Trommeln oder Riemscheiben werden durch das Band ohne Ende bewegt. Das endlose Band O ist auf seiner Oberseite mit Firnis oder einem ähnlichen Anstrich überzogen, derartig, daß die Gelatinefäden darauf nicht anhaften, sondern leicht davon abgehoben werden können, wenn das Band die sämtlichen Trommeln ziemlich passiert hat. Der Raum, in welchem die Maschine arbeitet, ist auf einer Temperatur von zirka 27° C. oder mehr zu erhalten, damit die Fäden genügend austrocknen, um sich gut von dem Band O ablösen und auf die kleine Trommel M aufspulen zu lassen. Diese Trommel M wird von einer der Trommelreihen, auf denen das endlose Band läuft, durch eine Schnur oder Riemen N angetrieben, und zwar mit einer dem Band O entsprechenden Geschwindigkeit. Um die oberflächlich getrockneten Gelatinefäden der Luft so lange als möglich auszusetzen, hat diese Spultrommel M auf ihrer Achse hin- und hergehende Bewegung, damit die Fäden in Schraubwindungen darauf aufgewickelt werden. Wenn auf der Spultrommel eine genügende Fadenmenge aufgewickelt ist, wird sie herausgenommen und an ihrer Stelle eine neue eingesetzt. Die vollgespulten Rollen werden in einem wärmeren Raume vollständig getrocknet und darauf die Fäden in Strähnen oder Docken gebracht. Die mit der Gelatinemasse der Seidenraupen immer gemeinschaftlich vorhandene Gummisubstanz kann von den Fäden durch Einweichen oder Kochen in Seifenwasser oder einen anderen ähnlichen zweckentsprechenden Prozeß entfernt werden.

Die nach dem beschriebenen Verfahren hergestellten Fäden können als Ersatz für Pferdehaare in der Fabrikation von Sieben, Haargeweben oder von Spitzen, Flechten, Tressen oder anderen Besatzarten, sowie als Ersatz von Borsten in der Bürstenfabrikation Verwendung finden. Für andere Zwecke, bei denen die natürliche Steifigkeit und Elastizität der so hergestellten Fäden nachteilig sein würde, können die Fäden in einer ganz besonderen Feinheit hergestellt und durch Zusammenflechten oder Zusammenspinnen von mehreren ein Faden von größerer Biegsamkeit hergestellt werden. Solche mehrfach zusammengesetzten Fäden können an Stelle von Leinen-, Baumwollen- und Seidengarnen für verschiedene Textilizwecke Benutzung finden.

Die Feinheit der in der beschriebenen Weise aus der Gelatinemasse gewonnenen Fäden ist abhängig von der Weite der Bohrungen der kleinen Ausflußröhrchen, von der Temperatur der Gelatinemasse in dem Zylinder und von der Geschwindigkeit der Bewegung des endlosen Bandes. In dem Zustande, in welchem der Gelatinefaden die Ausflußöffnung verläßt, ist er dehnbar genug, um äußerst dünn ausgezogen werden zu können, bevor er auf das Transportband gelangt.

Die geschilderte mechanische Einrichtung kann auf verschiedene Art verändert und dem Bedürfnis angepaßt werden. Eine solche Änderung würde es z. B. sein, wenn die gelatinöse Masse vor dem Einbringen in den Zylinder von den Häutchen der Weichteile befreit würde. Es kann dies schnell und in billiger Weise durch Benutzung der bekannten Wasserextraktionsapparate geschehen. Eine größere Menge Seidenraupen kann gleichzeitig in einen solchen mit sehr feinem Gazetuche versehenen Extraktionsapparat gebracht werden, und es wird genügen, den Apparat einige Minuten arbeiten zu lassen, um die Raupen zu töten, alle flüssige Gelatinemasse auszuziehen und alle Häutchen und fremden Teile in fester Form auf der Filtergaze zurückzulassen. Dieser Rückstand ist leicht zu entfernen und eine weitere Füllung von Raupen zu verarbeiten. Die auf letztere Weise hergestellte flüssige Gelatinemasse kann dann auf einmal in den Zylinder zur Ausziehung in Fäden gebracht und in der beschriebenen Weise verarbeitet werden.

Die flüssige Gelatinemasse kann auch in Behälter gefüllt und in einem Kühlraum bis zur Benutzung aufbewahrt werden, wobei

Sorge zu tragen ist, daß die Temperatur eine genügend niedrige bleibt, um jede Fermentation oder Zersetzung der Masse unmöglich zu machen.

Patentanspruch: Ein Verfahren zur Herstellung von seidenen Fäden in großen Längen durch Verarbeitung von Seidenraupen oder der aus ihren Weichteilen gewonnenen gelatinösen Substanz unter Druck in einem geschlossenen Gefäß mit entsprechend feinen Auslaßöffnungen, aus denen die Masse, in Gestalt von Fäden heraustretend, über Trockenbänder oder Rollen weitergeführt und am Ende auf Spulrollen aufgewickelt wird.

### **Nach Mugnier.**

#### ***A. Joseph Mugnier in Lyon.* Verfahren zur Herstellung von tüllartigen Geweben.**

D. R. P. 148587 Kl. 29<sup>b</sup> vom 11. V. 1901 ab, brit. P. 9482 <sup>1901</sup>.

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von tüllartigen Geweben, deren Fäden aus gallerthaltigen Pflanzen gewonnen werden.

Die bisher bekannten Verfahren zur Gewinnung von Fäden aus den genannten gallerthaltigen Stoffen pflanzlichen Ursprungs hatten den Nachteil, daß die aus solchen Fäden hergestellten Tüllgewebe unter dem Einflusse der Luftfeuchtigkeit weich wurden und zusammenfielen. Außerdem waren die nach dem bekannten Verfahren hergestellten Fäden und Gewebe von geringer Festigkeit und Geschmeidigkeit.

Durch das vorliegende Verfahren werden diese Nachteile beseitigt. Es wird dies dadurch erreicht, daß mit der aus den verschiedenen geeigneten Pflanzen gewonnenen Gallerte entsprechende Mengen Gluten, Glycerin und Borax vereinigt oder ihr zugesetzt werden, worauf die Gallertmassen versponnen und zum Gewebe verarbeitet werden. Die in den Fäden des fertigen Gewebes etwa noch zurückgebliebenen, in Wasser löslichen Bestandteile, sowie die bekannten Zusätze (Gluten, Glycerin, Borax, Gelatine usw.) werden dann noch durch eine entsprechende Behandlung in kaltem Wasser entfernt, so daß die getrockneten Gewebe zwar nicht gewaschen werden dürfen, aber gegen Luftfeuchtigkeit widerstandsfähig sind.

Insbesondere eignet sich als Ausgangsmaterial zur Gewinnung der Gallertmasse das Lichenin, ein aus verschiedenen Flechtenarten gewonnener Extraktivstoff, ferner Pektin, ein in den fleischigen Teilen verschiedener Pflanzen, gewisser Früchte und Wurzeln enthaltener und unter diesem Namen bekannter Pflanzenschleim, endlich das Karraghin (Extrakt aus dem Karraghen) und das Cerasin, ein Bestandteil der in kaltem Wasser löslichen Gummiarten. Ebenfalls verwendbar sind noch die Gelose, ein im Handel unter der Bezeichnung Agar-Agar oder Hai Thao bekannter Extrakt aus verschiedenen Algen, welchen die für das vorliegende Verfahren wertvolle Eigenschaft gemein ist, daß sie nicht in kaltem, sondern nur in heißem bzw. kochendem Wasser löslich sind und nach dem Erkalten zu einer Gallerte erstarren<sup>1)</sup>. Da aber die aus dieser Gallerte erzeugten Fäden gegen Luftfeuchtigkeit nicht genügend widerstandsfähig sind und das Gewebe unter dem Einflusse letzterer schnell in sich selbst zusammenfällt, so ist es erforderlich, die Gallerte von ihren in kaltem Wasser löslichen Bestandteilen zu befreien. Zu diesem Zweck wird die Gallerte in kleine Stücke zerteilt, in kaltem Wasser längere Zeit liegen gelassen und zuletzt z. B. mittels Filterpressen filtriert, event. unter Wiederholung dieses Waschprozesses.

Die gewaschene Gallerte, welche, falls sie nicht die richtige Konsistenz besitzt, wiederholt mit kochendem Wasser aufgearbeitet werden kann, wird nunmehr auf Fäden bzw. Gewebe verarbeitet, und zwar unter Zusatz gewisser, die Fadenbildung befördernder Stoffe, wie z. B. Glyzerin und Borax und unter event. Beimengung von Substanzen, welche, wie insbesondere Gluten, eine verdickende Wirkung haben und die Aufnahmefähigkeit erhöhen.

Zur Herstellung der Gewebe eignet sich z. B. folgendes Bad bei einer Temperatur von 70° C.:

Man stellt eine Lösung von gut gewaschener Gelose in

---

<sup>1)</sup> Die österreichische Patentschrift 138 (A. Millar) beschreibt die Herstellung von Stoffen aus flüssiger oder bildsamer Masse wie Gutta-percha, Kautschuk, Nitrozellulose, Gelatine, Albumin und dergl. Die betreffende Masse wird aus einer Öffnung ausgepreßt, fällt in feinem Strahl auf ein kontinuierlich sich vorwärts bewegendes, glattes Tuch und bildet dort Muster, wobei die Fäden an den Berührungspunkten zum Aneinanderhaften gebracht werden.

warmem Wasser her, die 5—6 $\frac{0}{10}$  von letzterem enthält, fügt 3—4 $\frac{0}{10}$  Borax, 1 $\frac{1}{2}$  $\frac{0}{10}$  Gluten, 1 $\frac{0}{10}$  Glycerin und ebensoviel Gelatine hinzu. Die Färbung kann entweder durch Zusatz von entsprechenden Farbstoffen zu obiger Flüssigkeit bewirkt werden, oder es kann der fertige Faden oder das fertige Gewebe gefärbt werden. Die Appretur des fertigen Gewebes wird am zweckmäßigsten durch natürliche Gelatine, deren Überschuß beim nachträglichen noch zu beschreibenden Waschen des Gewebes mit Wasser entfernt wird, hervorgerufen.

Da die Zusätze und insbesondere diejenigen von Glycerin und Borax die Widerstandsfähigkeit des Gewebes beeinträchtigen, und zwar insofern, als durch den Gehalt an Glycerin das Gewebe hygroskopisch, durch denjenigen an Borax dagegen spröde und brüchig wird, so müssen diese zur Erleichterung der Fadenbildung der Gallerte zugesetzten Stoffe durch nachträgliches Waschen mit kaltem Wasser entfernt werden. Diese Waschung wird in der Weise vollzogen, daß man die Gewebe zwischen zwei mit einem das Anhaften der Gewebe verhindernden Firnisanstrich versehene Leinwandlagen bringt, das Ganze um eine perforierte Trommel wickelt und diese in kaltem Wasser während 8—10 Stunden sich drehen läßt. Nach dieser Zeit werden die Leinwandlagen aufgewickelt und zwecks Trocknung auf glatte Unterlagen gelegt. Bei diesem Waschprozeß wird aber auch noch der Rest der in kaltem Wasser löslichen Bestandteile und ebenso der Überschuß der Gelatine entfernt. Wünscht man festere Gewebe herzustellen, so kann man dies in der Weise erreichen, daß man während des Waschprozesses zwei oder mehrere Gewebelagen aufeinander bringt, welche beim Waschen miteinander zu einem einzigen dichteren Gewebe verschmelzen.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung von tüllartigen Geweben aus Pflanzenschleim, dadurch gekennzeichnet, daß der aus dem letzteren hergestellten Gallerte Glycerin, Borax, Gluten vereinigt oder nur einzeln zugesetzt werden, zum Zweck, die Geschmeidigkeit und Festigkeit der zu verspinnenden Masse zu erhöhen und die Bildung fester Fäden zu erleichtern.

2. Für die nach Anspruch 1 hergestellten Gewebe eine nachträgliche Behandlung derselben mit kaltem Wasser, wobei zur Vermeidung des Zusammenfallens sich die Gewebe zweckmäßig zwischen gefirnißten Leinwandlagen befinden können, zum Zweck,

die restlichen im Wasser löslichen Bestandteile der Gewebe und deren Zusätze (z. B. Glyzerin, Borax, Gelatine usw.) zu entfernen und dadurch das Gewebe gegen Luftfeuchtigkeit widerstandsfähig zu machen.

### **Nach Todtenhaupt.**

#### **5. Dr. Friedrich Todtenhaupt in Dessau. Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden für Haare und Gewebe.**

D. R. P. 170051 Kl. 29<sup>b</sup> vom 3. VIII. 1904 ab, brit. P. 25 296<sup>1904</sup>,  
franz. P. 356 404.

Es ist beobachtet worden, daß Kasein mit einer ganz bestimmten Menge Wasser und einer in diesem löslichen Base bei gewöhnlicher Temperatur, besser aber beim Erwärmen dicke, fadenziehende Lösungen gibt, die durch mehr oder weniger feine Öffnungen in ein Säurebad gepreßt oder aus entsprechender Höhe in ein solches fallen gelassen, zusammenhängende Fäden geben, welche sich leicht auf eine Walze aufspulen und trocknen lassen und nach Behandlung mit dem seit langer Zeit für Eiweißstoffe bekannten Denaturierungsmittel Formaldehyd das fertige Produkt darstellen. Die Fäden können dann zwecks Herstellung von Zwirnen, Gespinsten, künstlichen Roßhaaren u. dergl. allen den Prozessen unterworfen werden wie die natürlichen und aus anderen Materialien künstlich hergestellten Textilfäden, sie sind weniger brennbar als alle aus Zellulose nach anderen Verfahren erzeugten.

Als alkalische Flüssigkeiten kommen alle in Wasser löslichen Basen in Betracht, z. B. Kalilauge, Natronlauge, Ammoniak, Kalkhydrat, Amin- oder Ammoniumbasen; selbstredend bedarf es bei den fertigen Verbindungen dieser Basen mit Kasein nur der nötigen Menge Wasser.

Die Menge der zu einer fadenziehenden Lösung nötigen Basen wie auch die des Wassers ist bei den Handelskaseinen infolge ihrer verschiedenen Herstellungsart sehr verschieden und richtet sich auch nach dem Wassergehalt und der Reinheit des zur Verwendung gelangenden Kaseins; je reiner das Produkt, desto weniger Base ist nötig, die Menge dieser wird bei einiger Übung leicht durch Vorproben gefunden.

Eine bestimmte, für alle Fälle passende Zahl läßt sich somit schwer angeben, um die Verschiedenheit zu zeigen, ist in den später angeführten Beispielen daher nur eine Base herangezogen worden.

Als Fällflüssigkeiten kommen alle Säuren in Betracht, die mit den obigen Basen bezw. der für den bestimmten Fall angewendeten lösliche Salze bilden.

Der Grad der Konzentration des Säurebades kann beliebig gewählt werden; jedoch empfiehlt es sich, die käuflichen Säuren zu verdünnen. Hierzu kann Wasser, besser aber irgend eine leichte Flüssigkeit, beispielsweise Methylalkohol, Äthylalkohol und dergl., genommen werden, zu dem Zwecke, daß die das Bad passierenden Fäden leicht benetzt werden und untersinken; auch kann dem so bereiteten Bade sogleich Formaldehyd hinzugefügt werden. Den ein solches Bad passierenden Fäden aus basischen Kaseinlösungen werden durch die Säuren die die Lösung bewirkenden Basen entzogen, so daß zunächst Fäden aus reinem Kasein entstehen. Diese geben an den Alkohol einen großen Teil ihres Wassergehaltes ab und werden durch den Formaldehyd denaturiert.

Beispiele: 1. 100 g reines, in Alkali klar lösliches Handelskasein werden zerrieben, allmählich 320 g Wasser hinzugeführt, dann 20 g 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ige Ammoniakflüssigkeit und auf dem Dampfbade so lange erhitzt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Nach dem Erkalten kann man diese Lösung entweder durch sehr feine Öffnungen mittels Druck pressen oder aus einer Höhe von 20—50 cm durch Öffnungen, die bis 6 mm weit sein können, oder unmittelbar aus einem offenen Gefäß in ein Bad fallen lassen, das aus 100 g roher Salzsäure, 100 g Formaldehydlösung und 400—600 g Spiritus besteht, aus dem die Fäden dann, wie bekannt, versponnen werden.

2. 100 g trübe in Alkali lösliches Kasein werden wie vorher mit 400—500 g Wasser und 200 g Ammoniakflüssigkeit behandelt. Fällbad: 50 g rohe konzentrierte Schwefelsäure, 100 g Formalin, 400—800 g Spiritus.

3. 10 l Magermilch werden mit so viel Säure versetzt, bis beim Erwärmen alles Kasein ausgefallen ist. Dieses wird dann auf einem Tuche gesammelt und gewaschen. Nach dem Abtropfen bringt man die schwammige, feuchte Masse in eine Abdampfungs-

schale, gibt 700 g Ammoniakflüssigkeit hinzu und erhitzt auf dem Wasserbade, bis die Lösung erkaltet die nötige fadenziehende Konsistenz hat. Fällbad: 50 g Eisessig, 400—800 g Spiritus. Die Fäden werden nach dem Trocknen mit Formaldehyd behandelt und erneut getrocknet.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden für Haare und Gewebe aus Kasein, dadurch gekennzeichnet, daß letzteres in einer alkalischen Flüssigkeit gelöst und dann in Form dünner Fäden in ein Säurebad gepreßt oder in ein solches Bad fallen gelassen wird.

Die französische Patentschrift 356404 beschreibt noch die Fällung von Lösungen des Kaseins in Säuren und Salzen sowie in Glycerin und Wasser. In letzterem Falle dient Alkohol als Fällmittel.

#### **Nach Jannin.**

##### **6. L. E. Jannin.** Herstellung künstlichen Haares aus Gelatine.

Franz. P. 342112.

Ein Gemisch aus etwa 1 kg Gelatine, 1 l Wasser und 100 g Glycerin wird bei 80—100° aus Spinnöffnungen von gewünschter Größe ausgepreßt und der Faden durch Formaldehyd oder Chromalaun unlöslich gemacht. Die Masse wird vor dem Spinnen in dem gewünschten Tone gefärbt.

#### **Nach Société anonyme pour l'étude industrielle de la soie Serret.**

##### **7. Société anonyme pour l'étude industrielle de la soie Serret.** Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide.

Franz. P. 354336.

Seide, Spinnerei- oder Webereiabfälle oder andere Seidenreste werden in einer Säure, einem Alkali oder einem Salz unter Bedingungen aufgelöst, daß noch keine Veränderung der Seidensubstanz eintreten kann. Bei Verwendung von Säure z. B. neutralisiert man sofort nach erfolgter Auflösung, oder man verdünnt mit Wasser oder bringt auf 0°. Die Seidenlösung wird in bekannter Weise zu Fäden versponnen.

**Nach Chatelineau und Fleury.**

**8. H. C. M. L. Chatelineau und A. A. R. Fleury.** Plastisches und transparentes Produkt zur Herstellung von Fäden, Häutchen usw.

Franz. P. 354942.

Die Masse besteht im wesentlichen aus Kasein und Phenolen wie Phenol, Kresol, Guajakol, die rein oder in Mischungen mit anderen Körpern, die sich darin lösen und gelöst bleiben, angewendet werden können. Auch können Farbstoffe und Körper, welche die Elastizität erhöhen, zugesetzt werden.

Für künstliche Seide mischt man z. B. 3 Gewichtsteile Karbolsäure mit 1 Gewichtsteil Kasein, läßt nach dem Durchrühren 24 Stunden stehen, erhitzt dann  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade und erhält eine flüssige, klare Masse, die sich auf Fäden verarbeiten läßt. Zur Erhöhung der Festigkeit und Elastizität können der flüssigen Masse Zellosenitrate, -hydrate oder -acetate zugesetzt werden.

**Nach Timpe.**

**9. H. Timpe.** Herstellung von Textilfäden usw. aus den Proteinkörpern der Milch.

Franz. P. 356508.

Kasein oder das durch Labgerinnung gewonnene Parakasein werden mit Aceton angerührt und durch Alkali in Lösung gebracht, oder man löst erst und gibt dann in Aceton. Die Mischung wird erhitzt bis sie stark zu schäumen beginnt, dann läßt man sie stehen und trennt den gebildeten Niederschlag z. B. durch Zentrifugieren oder im Scheidetrichter ab. Die Lösung wird durch Verdunstung und Abkühlung konsistent, beim Erwärmen wird sie wieder klar und kann dann auf Fäden verarbeitet werden. Unlöslich gemacht werden die Fäden durch Formaldehyd oder dessen Dämpfe.

**Nach Bernstein.**

**10. H. Bernstein in Philadelphia.** Herstellung künstlicher Seide.

Amer. P. 712756.

Es werden 6,5 Teile Gelatine und 3 Teile der beim Abkochen von Rohseide erhaltenen Flüssigkeit (Seidenleim, Bastseife) gut

gemischt, etwa 1 Stunde auf ungefähr 50° C. erhitzt, und die Masse wird danach durch Düsen ausgepreßt. Die erhaltenen Fäden trocknen schnell und werden gezwirnt und aufgespult. Um sie unlöslich zu machen, werden sie mit Formaldehyddämpfen behandelt und sind dann fertig zum Gebrauch. Sie können in geeigneter Weise gefärbt werden. Dickere Fäden können als Roßhaarersatz verwendet werden.

---

#### d) Auf die Darstellung künstlicher Seide bezügliche, allgemeiner Anwendung fähige Verfahren und Apparate.

Im nachstehenden sind verschiedene Verfahren und Vorrichtungen aufgeführt, die von ihren Erfindern nicht für eine besondere, in einer der vorhergehenden Gruppen beschriebene Arbeitsweise angegeben sind und allgemeinerer Anwendung fähig sein dürften.

#### **Die Strehlenertschen Spinnapparate.**

**1. Robert Wilhelm Strehlenert in Stockholm.** Verfahren und Vorrichtung zum Spinnen künstlicher Seide.

D. R. P. 96208 Kl. 76 vom 10. II. 1897 ab, brit. P. 3832 <sup>1897</sup>, amer. P. 702163.

Vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Spinnen künstlicher Seide, sowie auf eine zur Ausführung dieses Verfahrens bestimmte Vorrichtung. Die bisher gebräuchlichen Herstellungsweisen künstlicher Seide leiden an dem Übelstande, daß der aus der ausgepreßten oder ausgezogenen Masse gebildete Faden leicht zwischen dem Preßmundstück und der Bobine, auf welcher er aufgewickelt wird, abreißt und dann von Hand wieder angeknüpft werden muß. Dieses häufige Abreißen des Fadens hat einen kontinuierlichen Betrieb unmöglich gemacht, und die Schwierigkeit, den einmal abgerissenen Faden wieder zu erfassen und von neuem um die Bobine zu legen, hat großen Zeitverlust und infolgedessen Verteuerung des Fabrikates verursacht. Durch

das nachstehend beschriebene Verfahren erreicht man einerseits, daß sich der Faden vor dem Aufrollen zwirnt, und andererseits, daß ein abgerissener Faden von einem anderen benachbarten Faden aufgefangen wird, sodaß infolgedessen die Möglichkeit eines kontinuierlichen Betriebes gegeben ist.

Die Vorrichtung ist in Fig. 41 und 42 im Vertikalschnitt dargestellt, und zwar zeigt Fig. 41 eine Vorrichtung für nicht kontinuierlichen, Fig. 42 dagegen eine solche für kontinuierlichen Betrieb.

In beiden Fällen besitzt die Vorrichtung eine Anzahl von Preßmundstücken A, die mit einem oder mehreren Löchern zum Durchpressen der für die Herstellung künstlicher Seide bereiteten Lösung versehen sind. Diese Mundstücke, die man einzeln oder in Gruppen anbringen kann, stehen in Verbindung mit hohlen Zylindern B, die mit Zahnrädern C versehen

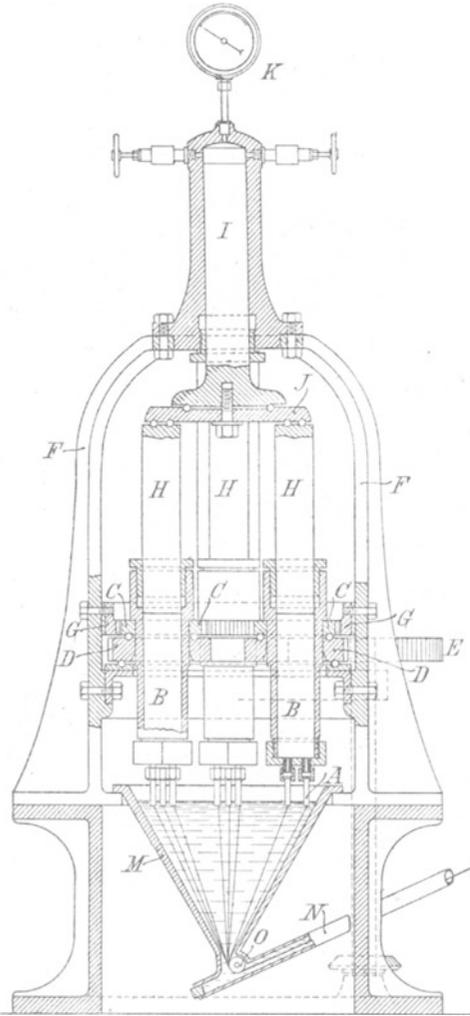


Fig. 41.

sind und in entsprechenden Öffnungen eines gemeinsamen, in dem Gestell *F* gelagerten Zahnrades *D*, das mittels einer geeigneten

Triebvorrichtung E gedreht wird, drehbar gelagert sind. Die Zahnräder können in Kugellagern gelagert sein, wie dies die Zeichnung andeutet. Die an den Zylindern befestigten Zahnräder C greifen in einen am Gestell angebrachten gemeinsamen Zahnkranz G ein, sodaß die Zylinder B bei der Umdrehung des Zahnrades D sowohl

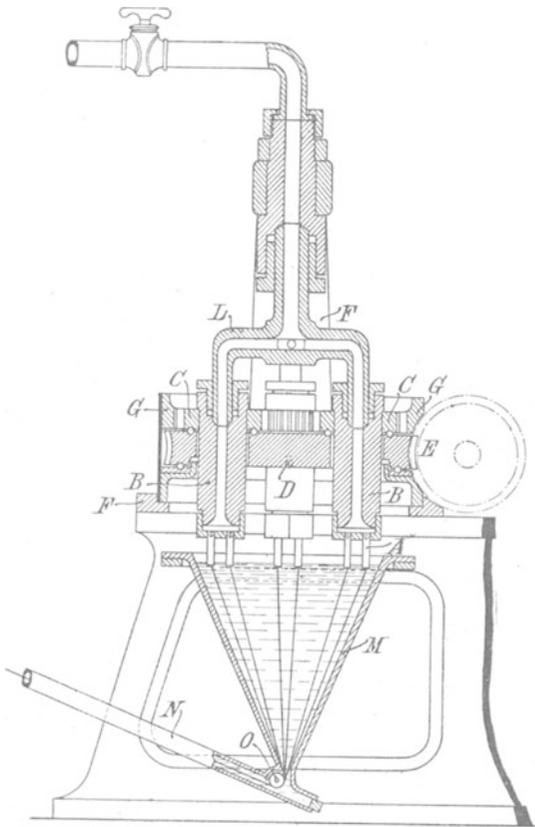


Fig. 42.

eine kreisförmige Bewegung, als auch eine in dieser Kreisbahn rotierende Bewegung erhalten. In den Zylindern B (Fig. 41) sind Preßkolben H verschiebbar, die nach Füllung der Zylinder mit der zubereiteten Lösung mittels eines hydraulischen Kolbens I und einer gemeinsamen Scheibe J in die Zylinder hineingepreßt werden, um die Lösung durch die Mundstücke A hinauszutreiben. Die Auspressung kann nach Beobachtung des Druckes der hydraulischen Leitung am Manometer K geregelt werden. Die in Fig. 42 dargestellte Vorrichtung für kontinuierlichen Betrieb besitzt einen in der Zeichnung nicht dargestellten Behälter für die zubereitete Flüssigkeit, welche unter Druck mittels Röhren oder Kanäle in die Mundstücke geleitet wird. Zur Überführung der Flüssigkeit aus dem festen Rohr in die rotierenden und kreisenden Mundstücke dient ein drehbares Klauenstück L, dessen Enden mittels geeigneter Stopfbüchsen abgedichtet werden können.

Die zweckmäßig in der Horizontalebene kreisenden Mundstücke können in eine Flüssigkeit hineintauchen, welche sich in einem unter ihnen angebrachten Trichter oder konischen Gefäß M befindet, von dessen schmalerem Teil ein Rohr N zu dem Behälter führt, in dem sich die zur Aufwicklung des Fadens bestimmten Bobinen befinden. In dem Knie zwischen dem Trichter M und dem Rohr N liegt eine Nutenrolle O zur Leitung des Fadens. Auch kann man den Faden ohne jegliche Rolle über dieses Knie laufen lassen. In den Trichter gießt man eine Flüssigkeit, vorzugsweise Wasser, um die Fäden sogleich beim Spinnen auszuwaschen; diese Wasserzufuhr geschieht so, daß man das über den Rand des Trichters gelegte Röhrenende (in der Zeichnung nicht dargestellt) schräg einführt, so daß die Flüssigkeit des Trichters in derselben Richtung rotiert wie der Zylinder, während sie durch das Rohr N in gleicher Richtung mit dem Faden abgeführt wird. Die aus den Mundstücken eines jeden Zylinders ausgepreßten Fäden werden zunächst unter sich zusammengedreht, worauf die so hergestellten Fäden oder, falls jeder Zylinder nur ein Mundstück hat, die Fäden aller Zylinder zu einem einzigen Faden zusammengedreht werden. Sollten beim Spinnen ein oder mehrere Fäden derselben Gruppe eines Zylinders abreißen, so wird das untere Ende des abgerissenen Fadens von dem sich zusammendrehenden Faden mitgenommen, das freie obere, aus dem Mundstück hervorkommende Ende aber wird von dem benachbarten Faden erfaßt, bleibt daran kleben und begleitet den Faden zur Nutenrolle, sodaß dem entstandenen Fehler selbsttätig abgeholfen wird. Dieses Erfassen eines freien Fadenendes durch einen folgenden gespannten Faden wird ermöglicht teils durch die kreisförmige Bewegung der Zylinder sowie deren gleichzeitige Rotation und teils dadurch, daß die Fäden in eine rotierende Flüssigkeit austreten, welche das Ausschleudern der Fäden in radialer Richtung verhütet.

Die Verwendung von Wasser ist nicht notwendig, denn auch ohne Wasser wird ein zerrissener Faden von den benachbarten unzerrissenen Fäden aufgefangen und mitgenommen.

Patentansprüche: 1. Ein Verfahren zum Spinnen künstlicher Seide, bei welchem ein Wiederzusammenfügen eines gebrochenen Fadens von Hand dadurch entbehrlich gemacht wird, daß eine Anzahl von einzelnen aus Mundstücken ausgepreßten

Fäden gegenseitig umeinander gewunden wird, um beim Bruch eines der zu einem Faden zu vereinigenden Einzelfäden diesen selbsttätig wieder an die anderen anzulegen.

2. Eine Vorrichtung zur Ausführung des unter 1. bezeichneten Verfahrens, bei welcher das Anlegen eines gebrochenen Fadens an die anderen Fäden dadurch selbsttätig geschieht, daß die mit einem oder mehreren Mundstücken für den Austritt der Seidenlösung versehenen Preßköpfe (B) neben ihrer rotierenden Bewegung noch eine solche im Kreise herum erhalten, um erst die Fäden eines jeden Preßkopfes (bei mehreren Mundstücken) und darauf die Fäden sämtlicher Preßköpfe zu vereinigen.

3. Eine Vorrichtung der unter 2. bezeichneten Art, bei welcher einem Schleudern der aus den Mundstücken in ein mit Flüssigkeit gefülltes Gefäß eintretenden Fäden dadurch vorgebeugt werden soll, daß die Flüssigkeit eine Drehung in derselben Richtung wie die Preßköpfe empfängt und in derselben Richtung abfließt, in welcher der gedrehte Faden abgezogen wird.

**2. Robert Wilhelm Strehlenert in Stockholm. Vorrichtung zum Spinnen künstlicher Seide.**

D. R. P. 101 844 Kl. 76 vom 10. XII. 1897 ab, Zus. z. D. R. P. 96 208, (brit. P. 58 <sup>1899</sup>).

Bei der praktischen Ausführung der durch Patent 96 208 (s. vorstehend) geschützten Erfindung hat es sich herausgestellt, daß sich Änderungen und Vereinfachungen der Vorrichtung denken lassen, um unter Beibehaltung des gegebenen Zweckes ein kontinuierliches Spinnen durch unmittelbares Auffangen eines abgerissenen Fadens durch den benachbarten zu ermöglichen. Von der Einrichtung des Hauptpatentes ausgehend, bei welcher die zubereitete Seidenlösung durch rotierende Mundstücke ausgepreßt wird, welchen Mundstücken oder Gruppen von Mundstücken eine Bewegung in geschlossener Bahn mitgeteilt wird, gelangt man durch eine kleine Abänderung zu der in Fig. 43 dargestellten vereinfachten Spinnmaschine. Hier wird an jeder Maschine nur ein Mundstück A verwendet, das mit mehreren Auspreßlöchern versehen ist. Da jedes dieser Löcher einem Mundstück mit nur einem Auspreßloch entspricht und da diese Löcher nicht in der Drehachse des Mundstücks liegen, so werden die Löcher bei der Umdrehung des Mundstücks

um sich selbst in einer geschlossenen Bahn bewegen und die ausgepreßten Fäden werden umeinander gedreht. Das Mundstück A ist deshalb wie nach dem Hauptpatent mit einem Zylinder oder einem Rohr B vereinigt, das mit der Druckleitung der zubereiteten Lösung in Verbindung steht. Dieser Zylinder wird mittels eines Schraubengeetriebes D E oder auf andere geeignete Weise um seine Achse gedreht. Die aus den Löchern herausgepreßten Strahlen, die nach dem Koagulieren Fäden bilden, werden an einer Rolle oder in einem Knierohr auf einen Punkt zusammengeführt, und das Herauspressen erfolgt am besten unter der Oberfläche einer Flüssigkeit, z. B. von Wasser. Dieses Wasser nimmt das Lösemittel der Seide auf und ist deshalb dadurch zu erneuern, daß man frisches Wasser in den Trichter bzw. das Gefäß, in welches die Mundstücke hineinragen, einfließen und dann durch das Knierohr N des Trichters abfließen läßt. Die in dem Hauptpatent beschriebenen Zylinder mit Mundstücken lassen sich daher durch einen rotierenden Zylinder mit mehreren mit Auspreßlöchern versehenen Mundstücken ersetzen, die sich nicht in einer geschlossenen Bahn bewegen.

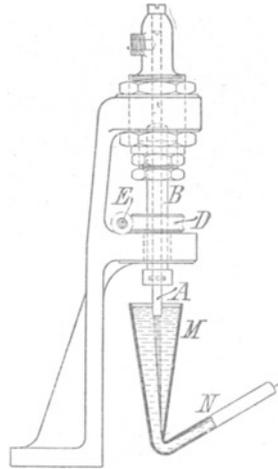


Fig. 43.

Patentanspruch: Eine Vorrichtung zum Spinnen künstlicher Seide der durch Patent 96208 geschützten Art, dadurch gekennzeichnet, daß das mit mehreren Austrittsöffnungen für die Seidenlösung versehene Preßmundstück nur eine rotierende Bewegung, nicht aber eine solche im Kreise herum erhält.

**3. Robert Wilhelm Strehlenert in Stockholm. Vorrichtung zum Spinnen künstlicher Seide.**

D. R. P. 102573 Kl. 76 vom 10. XII. 1897 ab, zweiter Zus. z. D. R. P. 96208.

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Vorrichtung zum Spinnen künstlicher Seide nach dem durch Patent 96208 (s. S. 182)

geschützten Verfahren, welches im wesentlichen dadurch gekennzeichnet ist, daß eine Anzahl von einzelnen aus Mundstücken ausgepreßten Fäden gegenseitig umeinander gewunden wird. Dies geschieht nach vorliegender Erfindung dadurch, daß die Seidenlösung durch stillstehende Mundstücke bzw. ein stillstehendes Mundstück in eine in Drehung versetzte Flüssigkeit ausgepreßt wird.

Im Hauptpatent ist unter Anspruch 3 (s. S. 186) eine Vorrichtung zur Ausführung des im Anspruch 1 desselben Patenten angegebenen Verfahrens angegeben, bei welcher einem Schleudern der aus den Mundstücken in ein mit Flüssigkeit gefülltes Gefäß eintretenden Fäden dadurch vorgebeugt wird, daß die Flüssigkeit eine Drehung in derselben Richtung wie die Preßköpfe erhält. Bei der vorliegenden Ausführung der Vorrichtung ist dieser Zweck in einem höheren Grade dadurch erzielt, daß der oder die Preßköpfe stillstehen, während die Flüssigkeit sich allein dreht. Hierdurch wird erzielt, daß ein gebrochener Faden durch die sich drehende Flüssigkeit selbsttätig wieder mit den anderen Fäden vereinigt wird, ohne daß ein Zusammenfügen von Hand erforderlich wäre.

Eine solche Vorrichtung ist als Beispiel in Fig. 44 dargestellt.

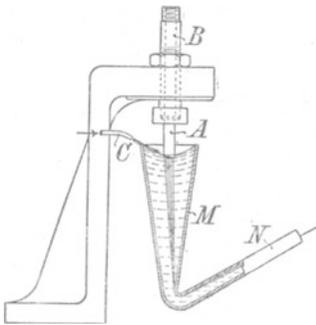


Fig. 44.

An den stillstehenden Preßzylinder B schließt sich das feststehende Mundstück A an, welches mit mehreren Ausflußöffnungen versehen ist, aus welchen die Seidenlösung ausgepreßt wird. Unterhalb des Mundstückes A ist der sich nach oben erweiternde Behälter M angeordnet zur Aufnahme der Flüssigkeit, in welche die Fäden hineingepreßt werden sollen. An das untere Ende dieses Behälters schließt sich das Abzugsrohr N an, aus welchem

der aus mehreren einzelnen Fäden zusammengedrehte Faden abgezogen wird. Die in dem Behälter M enthaltene Flüssigkeit wird dadurch in Umdrehung versetzt, daß das Zuflußrohr C schräg angeordnet ist. Die hierdurch hervorgerufene Umdrehung der Flüssigkeit genügt, um ein abgerissenes und im Auspressen begriffenes Fadenende um und an die nicht abgerissenen, sich weiter

bewegenden Fäden zu legen, so daß der zusammengedrehte Faden durch das Rohr N abgezogen und zu einer Spule geleitet werden kann, um auf diese aufgewunden zu werden.

Patentanspruch: Eine Vorrichtung zum Spinnen künstlicher Seide nach dem durch Patent 96208 geschützten Verfahren, bei welcher ein Wiederzusammenfügen eines gebrochenen Fadens von Hand dadurch entbehrlich gemacht wird, daß die Seidenlösung aus einem stillstehenden Mundstück mit mehreren Austrittsöffnungen oder mehreren stillstehenden Mundstücken in eine in Drehung versetzte Flüssigkeit ausgepreßt wird.

***A. Robert Wilhelm Strehlenert in Djursholm (Schweden).***

**Vorrichtung zum Auffangen von Textilfasern beim Spinnen von künstlicher Seide.**

D. R. P. 143763 Kl. 29<sup>b</sup> vom 10. IV. 1902 ab, brit. P. 28364 <sup>1902</sup>, amer. P. 716138.

Vorliegende Erfindung betrifft einen Apparat, mittels dessen die Arbeitsweise der in der Patentschrift 102573 (s. vorstehend) beschriebenen Vorrichtung, bei welcher eine Drehung der Koagulationsflüssigkeit in der wagerechten Ebene durch tangentielle Einführung des Wasserstrahles herbeigeführt wird, verbessert werden soll. Durch diese Drehung werden die einzelnen zu einem gemeinsamen Faden zusammenzudrehenden Fäden nach dem Zentrum der Drehungsebene hingedrängt, so daß ein gebrochener Faden sofort wieder mit einem der benachbarten Fäden in Berührung kommt und mit ihnen zusammengedreht und gemeinsam abgeführt wird. Außer dieser Drehung des Wassers im Koagulationsgefäß findet auch eine Strömung des Wassers in der Richtung des Fadenabzuges statt, weil das behufs Drehung in wagerechter Ebene beständig zugeführte Wasser wieder abgelassen werden muß. Diese Strömung ist nur gering und daher nicht geeignet, die Fäden, deren Abzug sie zwar erleichtert, nach unten zu ziehen. Wollte man einen solchen Abzug durch die Wasserströmung herbeiführen, so müßte eine starke Strömung unter Verwendung einer großen Wassermenge erzeugt werden.

Ein solches Verfahren verbietet sich aber aus ökonomischen Gründen, weil zur Wiedergewinnung des für die Spinnmasse benutzten Lösungsmittels die Destillation einer großen Wassermenge erforderlich würde.

Wenn daher bei der bekannten Einrichtung alle zu einem gemeinsamen Faden zusammenzudrehenden Fäden brechen, so werden diese einzelnen Fäden zwar durch die erwähnte Drehung des Wassers in wagerechter Ebene nach wie vor miteinander in Berührung gebracht, aber ihr Abzug hört auf. Es ist dann nur möglich, nach Unterbrechung des Betriebes die gebrochenen Fäden mit der Hand aus dem Koagulierungsgefäß herauszuziehen, um sie mit dem Faden auf der Spule zu verbinden.

Um diesen zeitraubenden und betriebsstörenden Übelstand zu beseitigen, wird nun ein Apparat benutzt, mittels dessen ohne besonderen Aufwand von Wasser eine so starke Strömung erzeugt wird, daß diese befähigt ist, die gebrochenen Fäden in der Gangrichtung mitzuziehen. Zu dem Zweck ist der Apparat so eingerichtet, daß das Wasser sich im Kreislauf im Koagulierungsgefäß bewegen kann. Hierbei wird der Kreislauf durch die abziehenden Fäden selbst erzeugt, indem die Fäden die anliegenden Wasserschichten durch Reibung mitführen.

Eine zur Durchführung dieses Verfahrens geeignete Vorrichtung ist auf den Figuren 45 und 46 in Seiten- und Oberansicht dargestellt.

Die Preßdüse A ist in dem Spinntrichter B angeordnet, welcher zur Aufnahme der Koagulierungsflüssigkeit bestimmt ist, und welcher in die Auffangröhre C für die Spinnfäden H mündet. Das obere Ende dieser Röhre C und der Spinntrichter B stehen durch eine Röhre D miteinander in Verbindung. Das aus der Düse heraustretende Fadenbündel verursacht durch die Adhäsion der Flüssigkeit an den Fäden in der Flüssigkeit eine Strömung, die infolge der Verbindung von B und C in der Flüssigkeit eine Zirkulation hervorbringt. Die Röhre D, welche die Koagulierungsflüssigkeit in den Trichter B bringen soll, wird am besten tangential zur Peripherie des Trichters B angeordnet. Die Koagulierungsflüssigkeit wird in die Röhre D geleitet durch eine Knieröhre E, die in der Röhre D angebracht ist und in der Richtung nach dem Trichter B hin mündet. Durch diese Anordnung wird der Vorteil erreicht, daß in dem Trichter B die Flüssigkeitsströmung sowohl größer als auch schneller wird, da der durch die Röhre E herausströmende Flüssigkeitsstrahl aus dem oberen bzw. erweiterten Teile der Röhre C Flüssigkeit durch D mit sich reißt, also gleichsam wie ein Injektor wirkt. Man braucht nach dieser An-

ordnung keine größere Menge neuer Flüssigkeit zuzuführen, als für das Koagulieren der Fäden nötig ist. Trotzdem ist aber die Nutzleistung der zum Auffangen der gerissenen Fäden bestimmten Flüssigkeitsmenge so kräftig, daß dadurch auch ganze Fadenbündel aufgefangen und von dem senkrechten Kreislauf selbsttätig durch die Maschine geführt werden, sofern die letztere in Betrieb gesetzt wird, oder falls Unterbrechungen des Betriebes infolge Brechens aller Fäden vorkommen sollten.

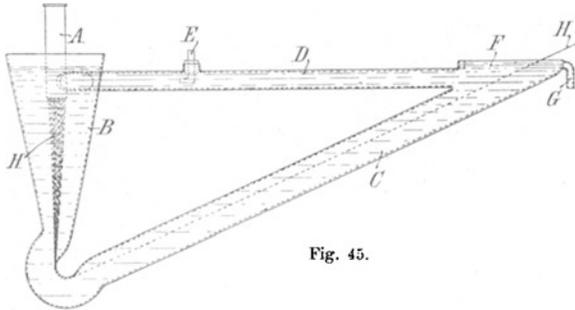


Fig. 45.

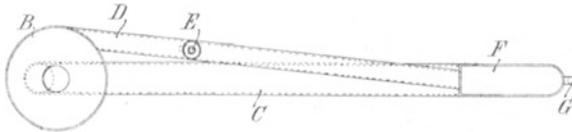


Fig. 46.

Um zu verhindern, daß das Fadenbündel H mit dem Flüssigkeitsstrom durch die Röhre D zurückfließt, ist die Mündung bei F verdeckt, z. B. durch ein feines Drahtgewebe oder dergl. Die überflüssige Koagulationsflüssigkeit fließt durch Abfluß G ab.

Patentansprüche: 1. Vorrichtung zum Auffangen von in ein Koagulationsgefäß ausgepreßten Textilfasern beim Spinnen von künstlicher Seide, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen dem Spinntrichter und der Auffangröhre eine Rückleitung für die Flüssigkeit angeordnet ist, zum Zweck, die an den Spinnfäden adhärierende Flüssigkeit mittels der Rückleitung in Umlauf zu versetzen und dadurch ein Mitnehmen der Spinnfäden zu bewirken.

2. Ausführungsform der Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Zuflußrohr für die Koagulationsflüssig-

keit derartig in die Rückleitung einmündet, daß erstere nach dem Spinntrichter hin geleitet wird, zum Zweck, den Umlauf der Flüssigkeit einzuleiten bezw. zu beschleunigen.

3. Ausführungsform der Vorrichtung nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Rückleitung tangential zur Peripherie des Spinntrichters in diesen einmündet, um außer dem Umlauf der Koagulierungsflüssigkeit auch eine Rotation derselben hervorzurufen.

**5. Robert Wilhelm Strehlenert in Berlin. Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Seide.**

D. R. P. 148038 Kl. 29<sup>b</sup> vom 9. IV. 1903 ab.

Bei den bekannten Vorrichtungen zur Herstellung von künstlicher Seide mit rotierenden Preßmundstücken macht sich der Übelstand bemerkbar, daß ein Teil des Dichtungsmaterials, das notwendigerweise in der Stopfbüchse zwischen dem sich drehenden Preßzylinder und dem festen seitlichen Zuführungsrohr der Seidenlösung vorgesehen werden muß, sich ablöst und, von der Seidenlösung nach unten mitgenommen, oft eine Verstopfung der Austrittslöcher des Mundstückes veranlaßt. Dieser Übelstand wird nun nach vorliegender Erfindung dadurch vermieden, daß das nach unten führende Preßrohr fest angeordnet und mit dem seitlichen Zuführungsrohr fest verbunden ist. Das sich drehende Mundstück ist hierbei mit einem das Preßrohr umgebenden Mantel fest verbunden, der den Drehantrieb erhält und oben in einer Stopfbüchse geführt ist. Bei einer derartigen Anordnung ist es unmöglich, daß das Dichtungsmaterial in das Mundstück gelangen kann, da die Seidenlösung auf dem Wege zum Mundstück nicht mehr an der Dichtungsstelle vorbeifließt. Der Teil der Seidenlösung, der von unten her durch das Mantelinnere an die Dichtungsstelle herantritt, befindet sich in Ruhe, so daß ein Mitführen von Dichtungsmaterial ausgeschlossen ist.

In Fig. 47 ist ein Ausführungsbeispiel der Einrichtung im Längenschnitt dargestellt. Das Preßrohr a, welches fest mit dem seitlichen Zuführungsrohr b für die Seidenlösung verbunden ist, wird von einem Mantel c derartig umgeben, daß ein gewisser Luftzwischenraum verbleibt. Der Mantel c trägt an seinem unteren

Ende das Mundstück *d*, das durch eine abschraubbare Kappe *e* mit ihm fest verbunden ist. Er ist am Gestell *f* in Kugellagern *g* drehbar gelagert, trägt den Antriebswirtel *h* und ist oben in der mit den festen Teilen verbundenen Stopfbüchse *i* geführt. Die Seidenlösung tritt unter Druck durch Rohr *b* in das stillstehende

Rohr *a* und wird von hier in die sich drehende Kappe *e* gedrückt. In dieser tritt sie durch ein zylindrisches Metallsieb *k* in das Innere desselben und von hier in das Mundstück *d*, von wo sie in üblicher Weise austritt. Infolge des Druckes steigt die Seidenlösung unten zwischen drehender Kappe *e* und festem Preßrohr *a* hindurch in den Luftzwischenraum zwischen Preßrohr *a* und Mantel *c* und hier empor. Am oberen Ende dieses Zwischen-

raumes, aber nur hier, kann die Seidenlösung mit dem Dichtungsmaterial der Stopfbüchse in Berührung treten. Dies ist jedoch, wie oben angegeben, unschädlich, da sich die Seidenlösung hier in Ruhe befindet und infolge des von unten wirkenden Druckes nicht wieder nach unten zum Mundstück gelangen kann.

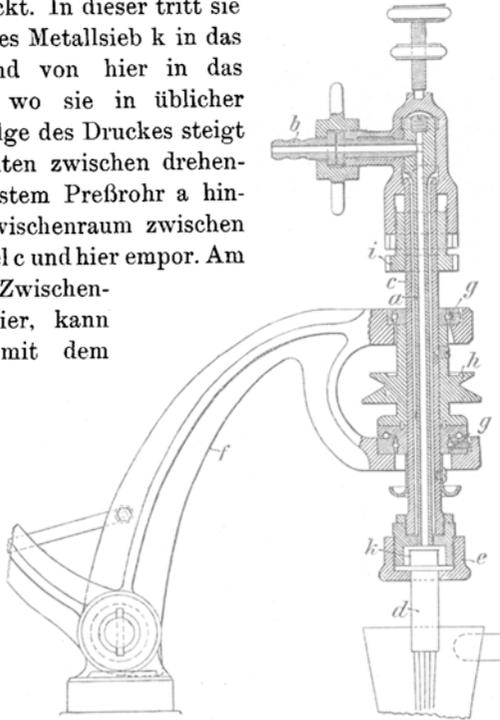


Fig. 47.

Patentanspruch: Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Seide mit drehendem Preßmundstück, dadurch gekennzeichnet, daß die Zuführung der Seidenlösung vermittle eines feststehenden Rohres (*a*) bewirkt wird, welches von einem sich drehenden, oben in einer Stopfbüchse geführten, das Preßmundstück tragenden Mantel umgeben ist.

### Die Granquistschen Spinnapparate.

#### 6. Carl Arvid Granquist in Stockholm. Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Seide.

D. R. P. 111333 Kl. 76 vom 5. I. 1899 ab, österr. P. 5640 Kl. 76.

Die gebräuchlichen Vorrichtungen zur Herstellung künstlicher Seide haben alle den Nachteil, daß die äußerst feinen Löcher, durch welche die zur Bildung der einzelnen Fädchen dienende halbflüssige Masse gepreßt wird, sich leicht verstopfen, wodurch dann beim Zusammenzwirnen der einzelnen feinen Fädchen zu einem stärkeren Faden dieser eine ungleichmäßige Stärke erhält, weil er bald aus einer großen, bald aus einer geringen Anzahl einzelner Fädchen zusammengesetzt ist. Durch die vorliegende Erfindung soll nun ein Reinigen und leichtes Auswechseln der verstopften Mundstücksöffnungen ermöglicht werden, so daß die Masse immer durch eine gleiche Anzahl Löcher gepreßt und der so entstehende Faden gleichmäßig stark wird.

Fig. 48 zeigt die Seitenansicht einer Ausführungsform der Vorrichtung, Fig. 49 einen Schnitt nach 2-2 der Fig. 48 und Fig. 50 die Anordnung der Mundstücke, von zwei Seiten aus gesehen.

Als Material zur Herstellung künstlicher Seide wird eine der bekannten Lösungen verwendet. Die hergerichtete und filtrierte Lösung wird durch die Röhren a und c in die beiden Mundstückhalter  $bb^1$  gepreßt, welche um das Rohr c derart drehbar angeordnet sind, daß sie gleichzeitig als Absperrhähne für die Lösung dienen. An diesen Haltern  $bb^1$  sind die mit einer oder mehreren äußerst feinen Öffnungen versehenen Mundstücke aus Glas  $dd^1$  so befestigt, daß sie gegeneinander spitze Winkel bilden (Fig. 49) und unter der Oberfläche der Erstarrungsflüssigkeit ganz dicht aneinander ausmünden, so daß die einzelnen Fädchen bei dem Auspressen der halbflüssigen Masse zusammenkleben und beim Durchlaufen durch das mit geeigneter Flüssigkeit gefüllte Rohr f erstarren, wobei der Faden durch Ziehen die nötige Feinheit und den gewollten Glanz erhält.

Die Mundstückhalter  $bb^1$  sind an dem Zuleitungsrohr c drehbar befestigt und als Absperrhähne so eingerichtet, daß beim Aufwärtsdrehen der Halter die Zuleitung der Lösung abgesperrt

wird und die verstopften Mundstücke der aufgedrehten Halter gereinigt oder durch neue ersetzt werden können. Die Mundstückhalter können auf dem Flüssigkeitszuleitungsrohr auch nicht drehbar angebracht sein.

Fig. 50 zeigt im vergrößerten Maßstabe die Anordnung von halb ausgeschnittenen Röhren  $ee^1$ , die auf die Mundstücke federnd aufgeschoben werden können und eine bessere Führung der Fäden bezwecken.

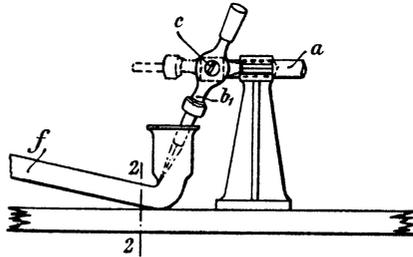


Fig. 48.

Patentansprüche:

1. Eine Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Seide, dadurch gekennzeichnet, daß die Mundstückhalter ( $bb^1$ ) drehbar oder nicht drehbar auf dem Flüssigkeitszuleitungsrohr ( $c$ ) angebracht sind und miteinander spitze Winkel bilden.

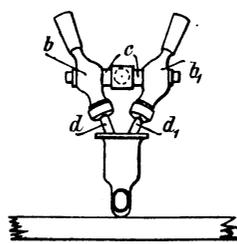


Fig. 49.

2. Eine Vorrichtung der unter 1. bestimmten

Art, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeitszuführung zu den Mundstückhaltern ( $bb^1$ ) beim Aufwärtsdrehen derselben abgesperrt wird, um die Mundstücke ( $dd^1$ ) bequem reinigen zu können.

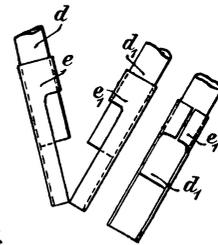


Fig. 50.

3. Eine Vorrichtung der unter 1. bestimmten Art, dadurch gekennzeichnet, daß die Mundstücke ( $dd^1$ ) der Mundstückhalter zwecks guter Führung der Fäden mit verschiebbaren Verlängerungsstücken ( $ee^1$ ) versehen sind.

Eine Vorrichtung desselben Erfinders zum Spinnen von Seidenfäden (D. R. P. 111248 Kl. 76 vom 5. I. 1899 ab) arbeitet in der Weise, daß die Fäden über eine zylindrische, sich drehende Rolle in schräger Richtung geleitet werden.

### Die Tophamschen Vorrichtungen.

**7. Charles Fred Topham in London.** Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Fäden aus Zelluloselösung oder dgl. und zur Anordnung der gesponnenen Fäden in Strähnform.

Österr. P. 9548 Kl. 76, D. R. P. 125947 Kl. 29<sup>a</sup> vom 22. XII. 1900,  
brit. P. 23157<sup>1900</sup>, amer. P. 702382.

Vorliegende Erfindung bezieht sich auf Vorrichtungen, durch welche Gespinnstfäden aus Lösungen von Zellulose oder anderem

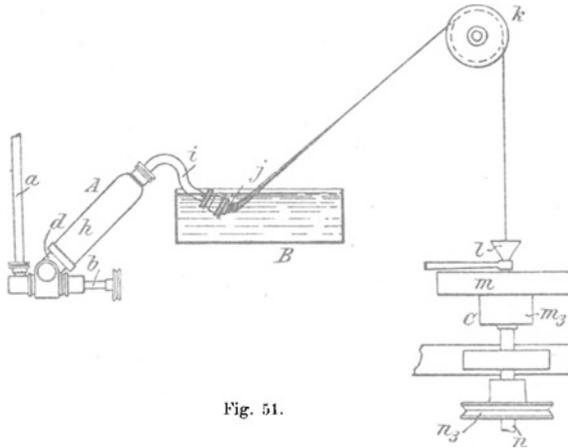


Fig. 51.

Materiale dadurch gebildet werden, daß man die Lösungen durch kleine Öffnungen hindurchpreßt, worauf die erhaltenen Fäden versponnen und durch Aufwickeln in Strähne geformt werden.

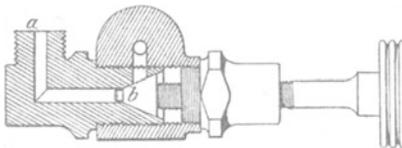


Fig. 52.

Fig. 51 stellt die allgemeine Anordnung der Vorrichtungen dar. Gegenstand der Erfindung ist die Vorrichtung zum Filtern und Entlüften der Lösung und die Vorrichtung, durch welche

die gebildeten Fäden versponnen und in Strähne geformt werden. Erstere (A) ist in Fig. 53 im Querschnitt dargestellt; Fig. 52 zeigt einen Schnitt durch das Rohrstück, an welchem das Filter drehbar angelenkt ist; Fig. 54 veranschaulicht im Aufriß und

teilweise im Schnitt die Vorrichtung C zur Herstellung der Strähne; B ist ein Gefäß für die Absetzlösung<sup>1)</sup>, aus welcher die Fäden zur Spinnvorrichtung gelangen.

Die Lösung tritt aus der Zuleitung a in ein Rohrgehäuse mit Ventil b. In einem seitlichen Ansatz des Gehäuses ist ein Gelenkstück d drehbar und durch eine Schraube e feststellbar ange-

ordnet. Mit dem Gelenkstücke ist durch Schraubengewinde das Filterrohr f verbunden. Von dessen Längsbohrung führen eine oder mehrere seitliche

Durchbohrungen an die Außenseite des Teiles f, welcher mit Längs- und Querrinnen versehen und mit Filtermaterial g bedeckt ist, welches Baumwolle sein kann. Darüber ist ein Gewebe  $g^2$  gelegt und durch Schnüre  $g^3$  befestigt. Das Filterrohr f wird von einem Gehäuse h umschlossen, das an einem Ende auf den Teil d aufgeschraubt ist und am anderen Ende ein Düsenrohr i trägt, dessen eines Ende in das Gehäuse h hineinragt, so daß um den vorspringenden Teil ein freier Raum geschaffen ist. Die aus dem Rohre f austretende Lösung verteilt sich in den Längs- und Querrinnen, wird beim Durchtritte durch die sehr ausgedehnte, außerhalb des Teiles f angebrachte Filterschichte g wirksam filtriert und gelangt vollkommen rein in das Gehäuse h. Etwa in der Lösung vorhandene

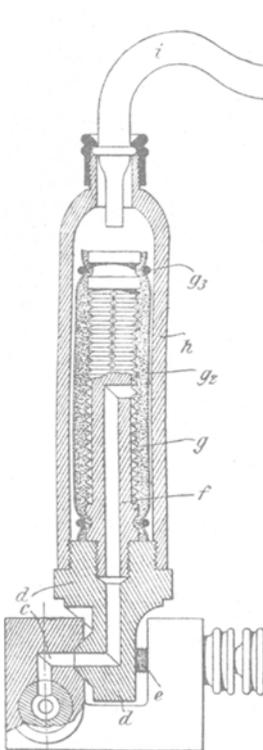


Fig. 53.

Luftbläschen können nicht in die Düse eindringen, weil sie sich in dem rings um das vorspringende Ende des Rohres i gebildeten Raum ansammeln, indem sie an der Innenwand des Gehäuses h nach oben steigen. Die Entfernung der Luft aus diesem Raume

<sup>1)</sup> Fällflüssigkeit!

kann durch Abschrauben der kappenförmigen Mutter, durch welche das Rohr *i* niedergehalten wird, von Zeit zu Zeit bewirkt werden.

Die Fäden, welche durch die Absetzlösung im Gefäße *B* gegangen sind und nun versponnen werden sollen, gehen über eine Rolle *k* und werden durch den Trichter *l* und eine zentrale Öffnung *m*<sup>2</sup> in eine Trommel *m* eingeführt, welche sich mit großer Geschwindigkeit dreht. Hierdurch werden die einzelnen Fäden versponnen und infolge der Zentrifugalkraft gezwungen, sich in

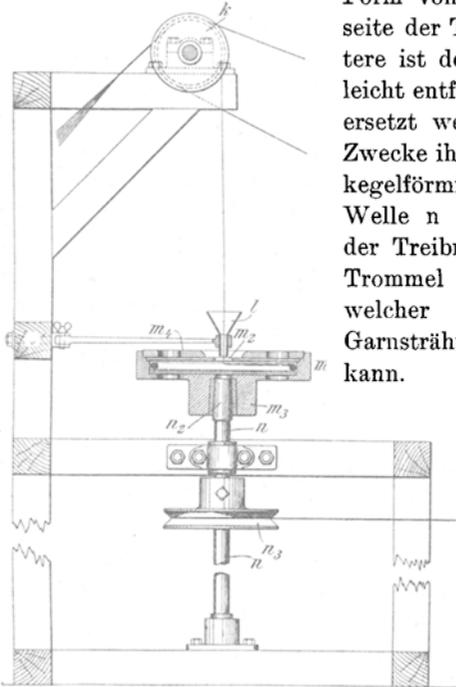


Fig. 54.

Form von Strähnen an der Innenseite der Trommel anzulegen. Letztere ist derart angeordnet, daß sie leicht entfernt und durch eine andere ersetzt werden kann, zu welchem Zwecke ihre hohle Nabe *m*<sup>3</sup> von dem kegelförmigen oberen Teile *n*<sup>2</sup> der Welle *n* getragen wird, die mit der Treibrolle *n*<sup>3</sup> versehen ist. Die Trommel *m* trägt einen Deckel *m*<sup>4</sup>, welcher für die Entnahme des Garnsträhnes abgehoben werden kann.

Die Rolle *k* wird vorzugsweise durch eine Vorrichtung angetrieben, die eine Drehung mit verschiedener Geschwindigkeit gestattet, so daß sie sich zuerst, bis die Fäden in die Trommel eingeführt sind, langsam und später beim normalen Betriebe mit

großer Geschwindigkeit drehen kann. Das Verhältnis der Geschwindigkeit der Rolle *k* zu jener der Trommel *m* bestimmt die Stärke des Drahtes, welcher den Fäden gegeben wird.

Die Trommel *m* kann auch eine auf- und abgehende Bewegung nebst der raschen rotierenden Bewegung erhalten, so daß die Fäden in gleichmäßig steigenden und fallenden Schichten

gelegt werden; diese Längsbewegung ist jedoch nicht notwendig, wenn die Trommel seicht ist.

Patentansprüche: 1. Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Fäden aus Zelluloselösung oder dergl., gekennzeichnet durch einen zylindrischen Behälter (h), in welchem an der Unterseite das außen mit Quer- und Längsrinnen versehene Filterrohr (f) eingesetzt ist, welches von einem aus einer Baumwolllage (g) mit äußerem Gewebe ( $g^2$ ) bestehenden Filter umgeben ist, während das Düsenrohr (i) so weit in die obere Mündung des Behälters (h) hineinragt, daß zwischen diesem und dem Düsenrohre ein ringförmiger Raum verbleibt, in welchem sich die aus der Lösung austretenden Luftbläschen ansammeln können und aus welchem die angesammelte Luft von Zeit zu Zeit entfernt werden kann.

2. Eine Vorrichtung nach Anspruch 1, bei welcher das Rohr (f) mit dem Filter (g) und die Hülse (h) auf einem Gelenkstücke (d) sitzen, das drehbar in einem mit dem Materialzuführungskanal (c) versehenen Teil gelagert ist.

3. Eine Vorrichtung zur Anordnung der erhaltenen Fäden in Strähnform, dadurch gekennzeichnet, daß die Fäden in eine rotierende und eventuell dabei sich auf- und abbewegende Trommel (m) geleitet werden.

4. Eine Vorrichtung nach Anspruch 3, bei welcher über der Trommel (m) ein trichter- oder rohrförmiger Fadenführer (l) angeordnet ist und die mit einer zentralen Zuführungsöffnung ( $m^2$ ) versehene Trommel (m) abhebbar auf dem Endzapfen einer angetriebenen Welle (n) sitzt.

**8. Charles Fred Topham in Kew-Gardens (Engl.) Vorrichtung zum Regeln des Zuflusses von flüssigen oder halbflüssigen Stoffen.**

D. R. P. 138507 Kl. 29<sup>b</sup> vom 21. V. 1901 ab, brit. P. 10029 <sup>1901</sup>,  
österreich. P. 12388.

Die Vorrichtung eignet sich namentlich zum Regeln des Zuflusses der zur Herstellung künstlicher Fäden dienenden Lösungen zu dem die Fäden bildenden Mundstück, und sie soll auch in ihrer Anwendung auf solche Lösungen als Beispiel beschrieben werden. Die Regelung erfolgt mit Hilfe eines Schwimmers, welcher von der geförderten Flüssigkeit mehr oder weniger hochgehoben wird, je nach dem Druck, unter dem diese steht, und welcher dadurch

die Durchlaßventile mehr oder weniger offenhält, derart, daß in gleichen Zeiten stets gleiche Mengen an gelöster Zellulose nach dem Mundstück gelangen.

Dergleichen durch Schwimmer beeinflusste Doppelventile, welche dazu dienen, in gleichen Zeiten gleiche Mengen Flüssigkeit durchgehen zu lassen, sind bekannt. Allein sie haben den Nachteil, daß sie sich während des Betriebs leicht klemmen und dann zu erheblichen Störungen Veranlassung geben.

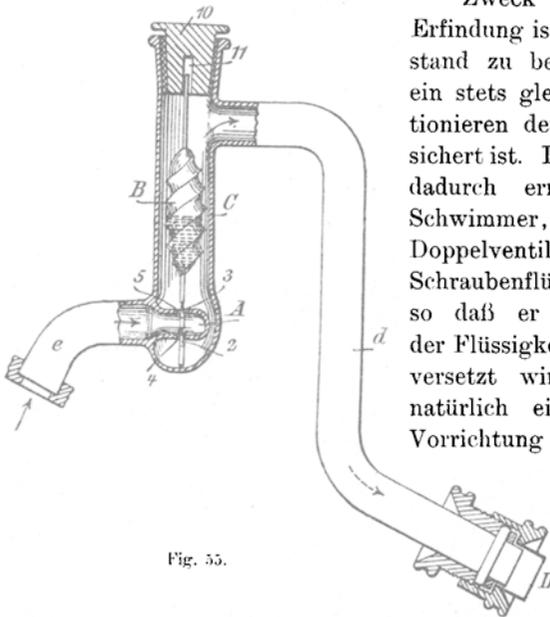


Fig. 55.

Zweck der vorliegenden Erfindung ist nun, diesen Mißstand zu beseitigen, so daß ein stets gleichmäßiges Funktionieren der Vorrichtung gesichert ist. Dieser Zweck wird dadurch erreicht, daß der Schwimmer, welcher das Doppelventil beeinflusst, mit Schraubenflügeln besetzt ist, so daß er beim Durchfluß der Flüssigkeit in Umdrehung versetzt wird, was alsdann natürlich ein Klemmen der Vorrichtung unmöglich macht.

Die Flüssigkeit, welche aus dem Mundstück D (Fig. 55) in Fäden austreten soll, wird

mit Hilfe von Pumpen durch das Rohr e zugeleitet; sie passiert dabei ein Ventil A, gelangt dann in den mit einem Schwimmer B versehenen Zylinder C, um von dort durch das Rohr d nach dem Mundstück D zu gelangen.

Die Durchgangswerte des Ventils A wird durch die Auf- und Abbewegung des durch die Durchgangsgeschwindigkeit der Flüssigkeit beeinflussten Schwimmers B geregelt. Das Ventil ist ein Doppelventil, welches aus den beiden Kegeln 2 und 3 besteht und aus dessen Öffnungen 4 und 5 die Flüssigkeit sowohl in aufsteigender als auch in absteigender Richtung austritt, so daß das

Ventil im Gleichgewicht ist. Der Schwimmer B ist derart angeordnet, daß der Flüssigkeitsstrom bestrebt ist, ihn mitzunehmen, die fest mit ihm verbundenen Kegel zu heben und dadurch die Öffnungen 4 und 5 zu drosseln. Auf diese Weise dient der Schwimmer B als Regler und bewirkt einen stets gleichmäßigen Zufluß, einerlei unter welchem Druck die Flüssigkeit gefördert wird.

Der zylindrische Raum zwischen dem Schwimmer B und den Zylinderwänden C ist im Querschnitt so bemessen, daß er der Flüssigkeit nur einen engen Durchgang bietet, was die Empfindlichkeit der Vorrichtung wesentlich erhöht. Der Schwimmer B kann mit Hilfe von Quecksilber oder dergl. so eingestellt werden, daß er das Ventil eine dem Gewicht der herzustellenden Fäden entsprechende Gleichgewichtsstellung einnehmen läßt. Damit sich nun Ventil und Schwimmer B nicht klemmen, ist dieser mit Schraubenflügeln versehen, derart, daß er beim Durchgang der Flüssigkeit in Umdrehung gesetzt wird. Ein oben in den Zylinder eingelassenes Stück 10 dient mit seiner Bohrung 11 dem Schwimmer B oben als Führung.

Patentanspruch: Vorrichtung zum Regeln des Zuflusses von flüssigen oder halbflüssigen Stoffen, z. B. des Zuflusses von Zelluloseflüssigkeit zu einem Fäden bildenden Mundstück mit Hilfe eines durch Schwimmer beeinflussten Doppelventils, dadurch gekennzeichnet, daß der Schwimmer zur Vermeidung des Klemmens mit Schraubenflügeln versehen ist, mit deren Hilfe er durch die aufsteigende Flüssigkeit in Umdrehung versetzt wird.

### **Die Thieleschen Verfahren und Apparate.**

#### **9. Dr. Edmund Thiele in Barmen. Verfahren und Vorrichtung zur Aufsammlung und Weiterverarbeitung von künstlicher Seide.**

D. R. P. 133427 Kl. 29<sup>a</sup> vom 22. III. 1901.

Die bisher übliche Aufsammlung künstlicher Seide durch Aufwickeln auf eine in dem Abscheidungsbad oder außerhalb davon befindliche Walze hat verschiedene Nachteile. Die bei der Erstarrung sehr empfindliche Faser leidet durch das mechanische Aufwickeln stark, bei Stockungen im Ausfluß der Lösung aus den Spinnöffnungen reißt der Faden durch die Drehung der Walze sofort ab, endlich erschwert die Aufwicklung die gleichmäßige

Einwirkung der verschiedenen Flüssigkeiten, mit denen die ab-  
geschiedenen Fäden behandelt werden.

Diese Übelstände sollen durch den Erfindungsgegenstand be-  
seitigt werden, dessen wesentliche Teile aus den nachfolgenden  
Patentansprüchen ersichtlich sind.

Patentansprüche: 1. Ein Verfahren zur Aufsammlung von  
künstlicher Seide, dadurch gekennzeichnet, daß man die Seiden-  
fäden in einem mit Flüssigkeit gefüllten zylindrischen Gefäße  
(Spinntopf) herabsinken läßt, dessen Weite etwa dem Durchmesser  
der durch freiwillige Lagerung der Fäden entstehenden regel-  
mäßigen Schraubenwindungen entspricht, wobei die Fäden un-  
mittelbar im Spinntopf gesponnen oder nach dem Spinnen und  
nach Bedarf nach Abstreifen von einer die Fäden von den Spinn-  
öffnungen abziehenden Walze aufgesammelt werden können.

2. Ein Spinntopf zur Ausführung des unter 1. beanspruchten  
Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß dessen Boden kegel-  
förmig erhöht ist, um die Ablagerung des Fadens in Schrauben-  
windungen zu erleichtern.

3. Ein Spinntopf zur Ausführung des unter 1. beanspruchten  
Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß in dessen Achse ein  
spitzer Kern angeordnet ist, welcher entsprechend dem Höher-  
werden der Fadenschicht gehoben werden kann, zum Zwecke,  
eine Verwirrung der Fadenwindungen bei der Weiterverarbeitung  
der aufgesammelten Fäden zu vermeiden.

4. Ein Spinntopf zur Ausführung des unter 1. beanspruchten  
Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß er durchbrochen ist,  
indem er z. B. aus einem System zylinderförmig angeordneter  
Stäbe besteht, zum Zwecke, bei Störungen in der Ablagerung  
der Fäden bequemer zu denselben gelangen zu können.

5. Ein Spinntopf zur Ausführung des unter 1. beanspruchten  
Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß er mit Siebböden und  
Zu- und Abflußrohren versehen ist, zum Zwecke, die auf-  
gesammelten Fäden im Spinntopf selbst weiter behandeln zu  
können.

6. Ein Spinntopf zur Ausführung des unter 1. beanspruchten  
Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß er zwecks Zwirnens der  
aus mehreren Öffnungen heraustretenden Fäden während ihrer  
Ablagerung gedreht wird.

7. Eine Einrichtung zur Ausführung des unter 1. beanspruchten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß die Spinnöffnung entsprechend dem Anwachsen der Fadenschicht gehoben oder der Spinntopf gesenkt wird, um die Fallhöhe des sich ablagernden Fadens stets gleich zu erhalten.

8. Eine Einrichtung zur Weiterverarbeitung der nach dem Verfahren Anspruch 1. aufgesammelten Fäden, dadurch gekennzeichnet, daß mehrere Spinntöpfe um eine gemeinsame Drehachse angeordnet sind, zum Zwecke, durch Drehung der Spinntöpfe um diese Drehachse und Zusammenführen der aus den Töpfen heraus tretenden Fäden ein Verzwirnen der letzteren zu erzielen.

Die Patentschrift enthält zwei Zeichnungen.

**10. Dr. Edmund Thiele in Barmen-Rittershausen. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Seide.**

D, R. P. 148889 Kl. 29<sup>b</sup> vom 25. XII. 1902 ab, brit. P. 16588 <sup>1903</sup>,  
österreich. P. 18082.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Erzeugung künstlicher Seidenfäden in einer freihängenden Flüssigkeitssäule, d. h. einer Flüssigkeitssäule, welche in einem unten in eine enge Öffnung endigenden Gefäß nur durch den Luftdruck getragen wird.

Durch diese Neuerung wird zunächst erreicht, daß das Fällungsbad unter einem je nach der Höhe der Flüssigkeitssäule und der Durchflußgeschwindigkeit der Fällflüssigkeit beliebig veränderlichen verminderten Druck steht, welcher den Austritt des Fadens aus der Spinnöffnung wesentlich erleichtert. Ferner gestattet das neue Verfahren, den in der Badflüssigkeit herabsinkenden Faden aus derselben zu entfernen, ohne daß, wie bei den üblichen unten geschlossenen Spinngefäßen, die Fadenrichtung umgekehrt werden muß. Eine derartige Umkehrung der Fadenrichtung durch Leitwalzen, Knierohre u. dergl. bedingt außerdem stets Fadenbrüche und verhindert die Wiedervereinigung abgerissener, herabsinkender Faserenden mit dem wieder aufwärts geführten Hauptfaserbündel. Auch diese Mängel sind durch das neue Verfahren beseitigt, da das Faserbündel nach Durchlaufen der hängenden Flüssigkeitssäule sich sofort ohne Richtungsänderung außerhalb des Bades befindet und infolge dieser sofortigen Zugänglichkeit bequem weiter behandelt, insbesondere aufgewickelt werden kann.

Fig. 56 stellt eine Vorrichtung zur beispielsweise Ausführung des Verfahrens dar:

Die Spinnflüssigkeit tritt durch die Brause a in Fadenform aus. Das gebildete Faserbündel durchläuft den oben geschlossenen, unten offenen Trichter b mit dem durch Schlauchverbindung c gelenkig angesetzten Trichterrohr d und wird hierbei durch das darin enthaltene Fällbad zum Erstarren gebracht. Zur steten Erneuerung des Fällbades und zur besseren Führung des Faserbündels läßt man durch das Zuleitungsrohr e langsam frisches Fällbad zufließen, welches durch die untere Öffnung des Trichterrohres d wieder abfließt. Bei der Aufwicklung des erzeugten Faserbündels auf die rotierende Trommel f ermöglicht das gelenkig mit dem Spinntrichter verbundene Trichterrohr d das langsame Hin- und Herführen des Fadens über die Trommel, also seine gleichmäßige Verteilung auf derselben.

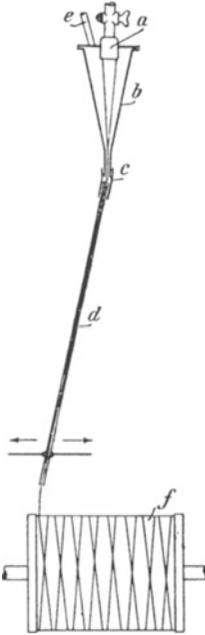


Fig. 56.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide, dadurch gekennzeichnet, daß die Fadenbildung in einer freihängenden Flüssigkeitssäule bewirkt wird.

2. Eine Vorrichtung zur Ausführung des unter 1. beanspruchten Verfahrens, bestehend aus einem oben luftdicht geschlossenen Trichter (b), in dessen oberen Teil die Spinnbrause (a) und das Zuflußrohr (e) für die Fällflüssigkeit eintreten, und einem mit dem Trichter (b) eventuell gelenkig verbundenen Rohr (d).

### Die Cochiussche Spinnvorrichtung.

11. *Friedrich Cochius in Düren, Rhld.* Apparat zur Herstellung von Kunstfäden.

D. R. P. 163293 Kl. 29<sup>b</sup> vom 15. IV. 1902 ab, brit. P. 9017<sup>1903</sup>.

Bei den bis jetzt gebräuchlichen Vorrichtungen zur Herstellung von künstlichen Fäden läßt man die Lösung, aus der die Fäden

gewonnen werden, von unten oder von oben in die Koagulierungsflüssigkeit durch feine Preßmundstücke (Düsen) eintreten. Bei dem Eintritt der Lösung von unten besteht der Nachteil, daß der noch halbflüssige Faden nur einen kurzen Weg durch die Koagulierungsflüssigkeit zurücklegt, weil die senkrecht stehende Röhre (Behälter) zur Verhütung einer unbequemen Bedienung (Fadenabziehung von der Düsenöffnung) nicht übermäßig lang sein darf. Bei dem Eintritt der Lösung von oben werden winklig gebogene Trichterröhren (Behälter) benutzt, bei denen der halbflüssige Faden nach kurzer Strecke an der Biegung des Rohres in einem Winkel nach oben gezogen werden muß. Infolge der hierbei stattfindenden Reibung an der Rohrwandung verliert aber der Faden seine runde Form, da er sich noch im weichen Zustande befindet.

Diese Übelstände werden bei dem vorliegenden Apparat dadurch vermieden, daß die Düsen von der Seite, und zwar von der Stirnseite eines horizontal liegenden Behälters (Trog) so eingeführt werden, daß die heraustretenden Fäden die ganze Länge des mit Koagulierungsflüssigkeit gefüllten Behälters durchwandern müssen, ehe sie sich an einer Rolle zu einem Fadenstrang vereinigen und von dort weitergeführt werden. Auf diesem Wege von den Düsen bis zur Führungsrolle erstarren die Fäden hinreichend und die sich etwa abzweigenden Fädchen werden bei ihrer, in dem nach dem Austrittsende sich verjüngenden Troge stattfindenden Vorwärtsbewegung durch die Koagulierungsflüssigkeit hindurch wieder zu einem Fadenstrang vereinigt, bevor sie die Koagulierungsflüssigkeit verlassen.

Die neue Vorrichtung vereinigt also in einfacher und bequemer Weise die horizontale, ohne Knickung vor sich gehende Bewegung der Fäden mit der innerhalb der Koagulierungsflüssigkeit erfolgenden Fadenstrangbildung.

Fig. 57 stellt einen senkrechten Längsschnitt und Fig. 58 die obere Ansicht des Apparates, bei Verwendung von mehreren einfachen Düsen, dar.

Die auf bekannte Weise hergestellte und filtrierte Lösung wird durch das Rohrstück c, das durch die Stirnwand des Behälters g geführt ist, nach den Düsen d gepreßt, aus welchen die in die Koagulierungsflüssigkeit tretenden Fäden mit Hilfe eines gebogenen Drahtes, Bleches oder von Hand zu einer am

entgegengesetzten Ende des Behälters befindlichen Rolle *r* geführt werden, wo die Fäden sich zu einem einzigen Fadenstrang vereinigen. Von hier wird dieser Strang auf Rollen, Bobinen, Spulen und Haspeln usw. in bekannter Weise aufgewickelt oder verarbeitet.

Um ein Verdunsten der in die Koagulationsflüssigkeit hineingepreßten Lösungsmittel, z. B. Ätheralkohol bei Nitrozelluloselösung, soweit wie möglich zu verhindern, ist der Behälter *g* auf seiner oberen Seite zweckmäßig mit einem aufklapp- oder abnehmbaren, durchsichtigen Glasdeckel *s* versehen. An dem äußersten Ende des Deckels, wo der Faden aus der Flüssigkeit heraustritt, ist eine Rolle *r*, die praktisch mit einer kleinen Ein-

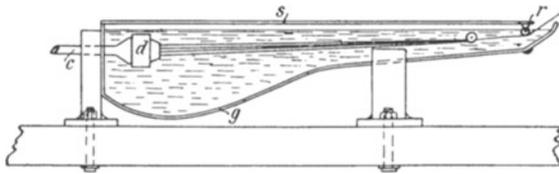


Fig. 57.

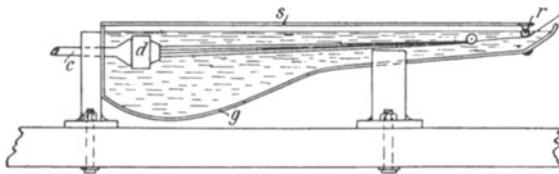


Fig. 58.

schnürung versehen ist, angeordnet, um den durchgehenden Faden besser führen zu können. Ebenso läßt sich auch noch vor dieser Rolle im Troge *g* selbst eine Fadenführung anbringen.

Patentanspruch: Apparat zur Herstellung von Kunstfäden, dadurch gekennzeichnet, daß die Preßmundstücke (Düsen) (*d*) in einen länglichen, horizontal liegenden, nach dem Austrittsende sich verjüngenden Behälter (Trog) (*g*) an der einen Stirnseite eingeführt sind, so daß die heraustretenden Fäden durch die in dem Behälter befindliche Koagulationsflüssigkeit ohne Knickung hindurchstreichen und hierbei genügend erstarren und die sich etwa abtrennenden Fädchen unter der Einwirkung der Vorwärtsbewegung noch vor dem Heraustreten aus der Koagulationsflüssigkeit wieder zu einem Fadenstrang vereinigt werden.

Die britische Patentschrift 9017<sup>1903</sup> beschreibt noch Vorrichtungen, um beim Zuführen der Spinn- und Koagulationsflüssigkeiten den Abfluß der Koagulationsflüssigkeit abzusperrern und umgekehrt den Zufluß der Spinn- und Koagulationsflüssigkeiten abzuschließen, wenn eine teilweise Entleerung des Fälltroges (zur Reinigung oder Erneuerung der Spinn­düsen) nötig ist.

### Die Vorrichtung der Société générale de la soie artificielle Linkmeyer.

*12. La Société générale de la soie artificielle Linkmeyer, Société anonyme in Brüssel.* Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Seide.

D. R. P. 168830 Kl. 29<sup>a</sup> vom 21. VI. 1904 ab.

Den Gegenstand vorliegender Erfindung bildet eine Vorrichtung zur Herstellung von Kunstseide mittels solcher Verfahren, bei denen der Faden während des Austretens aus der Düse mit gasförmigen oder flüssigen Fällungsmitteln behandelt wird. Es wird durch diese Vorrichtung der Zweck angestrebt, daß das Fällungsmittel den Faden in möglichst dünner Schicht rings umgibt und ihn vermöge seiner Strömung in glattem und gespanntem Zustande nach bestimmten Punkten, z. B. einer Fördertrommel oder dergl. hin­führt. Hierdurch wird nicht nur der Verbrauch an Fällungsmitteln verringert, sondern auch das sehr unangenehme Durcheinanderwirbeln der von verschiedenen nebeneinanderliegenden Spinn­düsen gelieferten Fäden verhütet.

In Fig. 59 ist eine beispielsweise Ausführungsform der Erfindung in senkrechtem Schnitt dargestellt.

Aus der Spinn­düse *a*, deren unteres Ende schlank kegelförmig ist, wird der Faden *b* z. B. durch Preßluft ausgepreßt. Das untere Ende der Düse *a* ist von einem Behälter *c* umgeben, in dessen oberen Boden sie mit Abdichtung eingesetzt ist. Das unterste Ende der Düse *a* ist stärker kegelförmig als der obere Teil, und seine Seitenkante *d* bildet mit der parallelen Seiten-

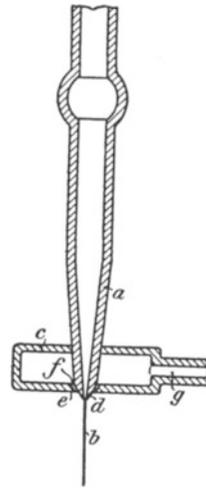


Fig. 59.

kante e einer im unteren Boden des Behälters angeordneten Bohrung eine symmetrische Ringdüse f. Dem Behälter c wird durch das Rohr g ein flüssiges oder gasförmiges Fällungsmittel unter Druck zugeführt, das durch die Düse f ausströmt, sodaß der Strom des Fällungsmittels den Faden b rings umgibt und je nach der Stellung der Düse an seinen Bestimmungsort trägt.

Patentanspruch: Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Seide, dadurch gekennzeichnet, daß eine gegen den oberen Boden eines Behälters abgedichtete Düse mit einer Bohrung im unteren Boden desselben eine kegelförmige Ringdüse bildet, sodaß das aus dieser letzteren unter Druck ausströmende Fällungsmittel den Spinnfaden in röhrenförmigem Strahle umhüllt, trägt und dabei seine Erstarrung in an sich bekannter Weise herbeiführt.

### **Das Hömbergsche Spinnverfahren.**

#### **13. Rudolf Hömberg in Charlottenburg. Verfahren zur Erzeugung eines besonderen Glanzes auf künstlichen Fäden.**

Belgisches Patent 168556 vom 17. II. 1903.

Bekanntlich nimmt Baumwollstückware, wenn sie einen Kalandrierer passiert, dessen Walzen fein geriffelt sind, seidenähnlichen Glanz an und das äußere Ansehen der Ware ändert sich. Dies führte zu der Vermutung, daß sich auch bei Fäden bzw. Fasermaterial eine Änderung im äußeren Ansehen vollziehen würde, wenn man der Oberfläche der Fäden eine von der Zylindermantelfläche wesentlich abweichende Gestalt erteilt, was eine eigenartige Reflektierung des Lichtes und damit auch einen besonderen Glanz der Fäden zur Folge haben sollte. Dieser besondere Glanz der Fäden würde besonders dann zur Geltung kommen, wenn die präparierten Fäden oder das präparierte Fasermaterial zu Geweben verarbeitet worden sind. Diese Annahmen haben sich vollkommen bestätigt.

Bei der vorliegenden Erfindung kommen besonders die künstlichen Fäden in Betracht, und der Zweck der Erfindung ist, künstliche Fäden, z. B. Kunstseide, kantig, gewellt oder auch mehr oder weniger bandförmig zu gestalten, wodurch dem Material ein besonderer Glanz erteilt wird. Es ist bekannt, daß man künstliche Fäden erzeugen kann, indem man die sogenannte Spinnmasse durch feine Kapillaren treibt und den austretenden, durch

besondere Mittel und Vorrichtungen erstarrenden Faden dann aufhaspelt. Diese Kapillaren, die von Glas gearbeitet sind, haben nun bis jetzt einen runden Querschnitt. Im Gegensatz hiezu sind nun Kapillaren hergestellt worden, deren Öffnungen nicht kreisrund, sondern schlitzförmig, kantig oder gewellt sind. Dadurch vollzieht sich nun eine Änderung des Aussehens des gesponnenen Fadens, indem die Fäden selbst eine andere Form bezw. einen anderen Querschnitt annehmen, was ihnen einen besonderen Glanz verleiht, der sie von den Fäden unterscheidet, die aus Kapillaren mit runden Öffnungen gesponnen sind. Die genannten Kapillaren herzustellen bietet keine Schwierigkeit. Es werden feine Metalldrähte mit kantigem, wellenförmigem, flachem usw. Querschnitt in Glas eingebettet und eingeschmolzen, worauf man das Metall durch Säure herauslöst. Man erhält so die gewünschten Kapillaren mit eigenartigem Querschnitt, welche beim Spinnen Fäden von eigentümlicher Form erzielen lassen, die sich durch einen besonderen Glanz auszeichnen.

Man kann auch künstliche Fäden von der angeführten Form herstellen, indem man den aus Kapillaren mit runden oder auch nicht runden Öffnungen austretenden Faden vor dem Erstarren gegen eine Fläche laufen oder reiben läßt, die eventuell noch feine Vertiefungen oder Erhöhungen aufweist. Auch hierdurch ist es möglich, den Fäden die charakteristische Gestalt zu geben, die ihnen einen eigenartigen Glanz verleiht.

Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung von besonderem Glanz auf künstlichen Fäden, dadurch gekennzeichnet, daß man die Spinnmasse aus Kapillaren mit kantiger, welliger, schlitzförmiger usw. Öffnung austreten läßt oder den aus Kapillaren mit runder oder nicht runder Öffnung austretenden, noch nicht erstarren Fäden durch Laufenlassen gegen Flächen einen veränderten Querschnitt gibt.

### **Die Friedrichsche Spinnvorrichtung.**

**14. E. W. Friedrich.** Vorrichtung zur Erzeugung von Kunstfäden.

Franz. P. 357172, D. R. P. 172264 Kl. 29<sup>a</sup>, brit. P. 17381 1905.

Die Vorrichtung gehört zu der Klasse von Apparaten, bei welchen die Faden in einer Härte- oder Fällflüssigkeit gebildet und zusammengewirrt werden. Doch geschieht dies Zwirnen bei dem Apparat des Patentes nicht sofort nach der Bildung der

Fäden, sondern erst nachdem diese bereits erhärtet sind. Dadurch wird ein Verkleben beim Verzwirnen verhütet. Erreicht wird dieser Zweck dadurch, daß die Fäden in einer langen Röhre gefällt werden, welche erst in ihrer letzten Hälfte Schraubwindungen auf der Innenwandung trägt. Diese steiler oder flacher gehenden Windungen zwirnen die gefällten und bereits gehärteten Fäden zusammen. Um die Fäden schnell zu trocknen, werden sie nach dem Austreten aus dem Spinnapparat auf ein endloses Tuch aus absorbierendem Stoff gebracht, hier durch eine Druckwalze ausgepreßt und dann auf Spulen aufgewickelt.

### **Der Spinnapparat von Ryon und Waite.**

**15. E. H. Ryon in Waltham und Ch. N. Waite in Lansdowne.**  
Apparat zur Herstellung künstlicher Seidenfäden.

Amer. P. 732784.

Die bekannten Spinnvorrichtungen, welche z. B. durch mit Gewichten belastete Kolben, Preßluft oder dergl. Zelluloselösungen aus Öffnungen herauspressen, arbeiten nicht ganz gleichmäßig, weil sie bei höherer Temperatur, wenn die Viskosität der Lösung geringer ist, mehr Lösung austreten lassen als bei niedriger Temperatur. Dadurch entstehen leicht ungleichmäßige Fäden. Nach vorliegender Erfindung soll dieser Übelstand dadurch behoben werden, daß dem Preßorgane eine ganz gleichmäßige Bewegung erteilt wird, sodaß eine gegebene Menge Zelluloselösung in bestimmter Zeit aus den Spinnöffnungen ausgepreßt wird. Zu diesem Zweck wird entweder in einem feststehenden Zylinder ein beweglicher Kolben während der Spindauer gleichmäßig verschoben oder gegen einen feststehenden Kolben wird ein die Zelluloselösung enthaltender Zylinder gleichmäßig bewegt. Die Lösung tritt durch ein den Kolben durchsetzendes Rohr aus.

Die Vorrichtung ist in der Patentschrift an 4 Figuren erläutert.

### **Das Cooleysche Verfahren.**

**16. John Francis Cooley in Boston, Grafschaft Suffolk (Massachusetts).** Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung seidenartig glänzender Gespinnstfasern.

Österr. P. 14566 Kl. 29<sup>b</sup>.

Die Erfindung beruht auf der Entdeckung einer eigentümlichen Einwirkung eines konvektiven elektrischen Entladungsstromes auf

Flüssigkeiten, welche feste Körper gelöst enthalten. Wenn nämlich Lösungen in dünnen Strahlen oder Tropfen durch ein solches Feld geführt werden, so werden durch die Wirkung desselben die Bestandteile voneinander getrennt. Im allgemeinen verdampft dabei der flüssige Bestandteil, während der feste in Form von Fasern oder Körnern niederfällt. Dieses Verfahren wird nach vorliegender Erfindung auf die Herstellung seidenartig glänzender Gespinnstfasern angewendet, indem man klebrige Lösungen der Einwirkung konvektiver Entladungsströme aussetzt. Hierbei kann als Ausgangsmaterial u. a. Kollodium dienen.

Fig. 60 stellt teils in Ansicht, teils im Schnitt eine Form eines Apparates zur Ausführung des Verfahrens dar, Fig. 61 zeigt die Zuführungsvorrichtung in größerem Maßstabe im Schnitt.

Man wendet am besten eine Kollodiumlösung, wie sie für Heilzwecke verwendet wird, an, die auf die Hälfte ihres Volumens eingedampft ist. Hiermit werden ausgezeichnete Fasern erzielt, aber es hat sich herausgestellt, daß die Faserbildung noch verbessert wird, wenn man zu der erwähnten eingedampften Lösung ungefähr fünf Volum-Prozent Benzol zufügt und gut vermischt. Hierdurch scheint nämlich die Schnelligkeit der Trocknung und der Härtung in geringem Grade vermindert zu werden, und so der Faser die Möglichkeit gegeben, unter der anziehenden und abstoßenden elektrischen Wirkung sich zu verdünnen und zu strecken, und so eine Verminderung des Faserquerschnitts herbeizuführen.

A ist ein Rohr aus Glas oder anderen Materialien, welches an seiner Mündung in eine kleine Düse endigt, die zum Ausströmen der Flüssigkeit in freiem und dünnem Strom in das Feld der konvektiven Entladung dient. Das Rohr endigt oben in eine Erweiterung a, welche zusammen mit dem Einlaufrohr dazu dient, die Flüssigkeit dem Rohr A zuzuführen. Zur Regelung der Flüssigkeitsmenge kann die Verdickung a mit einem Kegelventil oder Stopfen c versehen und damit der Durchflußquerschnitt verändert werden. Das Einlaßrohr b läßt die zu behandelnde Flüssigkeit unter genügendem Druck zufließen, um ihren Ausfluß an dem offenen Ende des Rohres A zu sichern und zwar entweder in einem geringen Abstand von einer der Elektroden oder in einer mittleren Stellung zwischen beiden Elektroden oder in unmittelbarer oder nahezu unmittelbarer Berührung mit einer der

beiden Elektroden allein oder mit beiden zugleich. Um zu verhindern, daß sich feste Teile schon an der Mündung ausscheiden

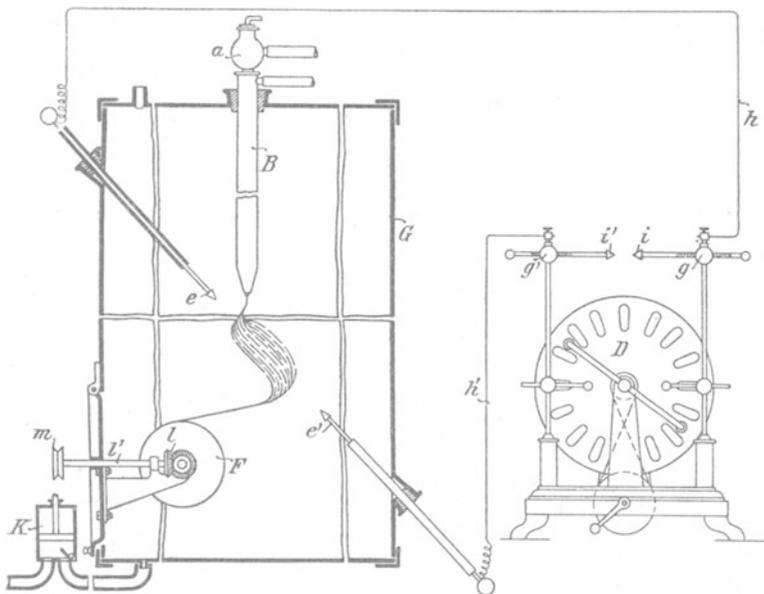


Fig. 60.

und diese verstopfen oder sonst das Verfahren behindern, ist das Rohr A von einem zweiten Rohr B umgeben, durch welches Äther geleitet wird, der den aus A austretenden Strom unmittelbar an der Mündung von A umhüllt und hierdurch bewirkt, daß die Oberfläche des unter dem Einflusse des konvektiven Entladungstromes ausgeschiedenen Körpers weich bleibt. Die Mündung des Rohres A (und vorzugsweise auch die Mündung des einschließenden Rohres B) kann konisch sein, sodaß durch Längsverschiebung des einen gegen das andere der Ringquerschnitt an der Mündung zwischen beiden Röhren eingestellt und geregelt werden kann. In den Raum zwischen den beiden Röhren wird Äther eingeführt. D stellt irgend eine geeignete Quelle für hochgespannte statische Elektrizität, z. B. eine Wimshurst'sche oder Holtz'sche Maschine dar, deren positiver Pol

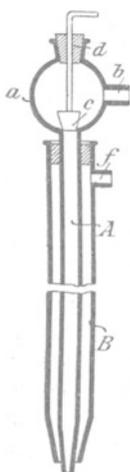


Fig. 61.

beispielsweise bei  $g$  und deren negativer bei  $g^1$  liegt. Der Pol  $g$  ist durch einen Draht  $h$  mit der einstellbaren Elektrode  $e$  und der andere  $g^1$  durch Draht  $h^1$  mit der einstellbaren Elektrode  $e^1$  verbunden, sodaß durch Regelung des Zwischenraumes zwischen den freien Enden der Elektroden  $e$ ,  $e^1$  entsprechend eine Veränderung der Feldstärke zwischen ihnen erreicht werden kann. Um diese Regulierung der Feldstärke noch wirksamer zu machen, können weitere Elektroden  $i$  und  $i^1$  gegeneinander einstellbar angeordnet werden, durch welche das konvektive Feld zwischen den Elektroden  $e$ ,  $e^1$  in größerem oder geringerem Maße kurz geschlossen werden kann. In der Nähe des Feldes, aber in vorliegendem Beispiel außerhalb desselben, ist eine Art Sammelvorrichtung zur Aufnahme der durch die konvektive Wirkung erzeugten Fasern aufgestellt. Die in der Zeichnung gewählte Sammelvorrichtung besteht aus einem Haspel  $F$ , der eine ständige Drehung, z. B. durch das Winkelgetriebe  $l$ , von der Welle  $l^1$  und der Triebrolle  $m$  erhält,

Die ganze Einrichtung wird am besten in einem Gehäuse  $G$  von passender Größe eingeschlossen. Im besonderen geschieht es auch, wenn die Wiedergewinnung der ausgetriebenen flüssigen, flüchtigen Produkte wünschenswert ist, z. B. bei dem Gebrauch von Kollodium zur Herstellung der Fasern. Dann werden die Dämpfe der Lösungsmittel aus dem Innern des Behälters abgesaugt, z. B. durch eine Pumpe  $K$ , wobei ein Teil der Luft oder des sonstigen, das Gehäuse füllenden Gases mitgeht. Die Lösungsmittel werden dann in beliebiger Weise kondensiert. Auch andere bei dem Verfahren eventuell entstehenden Dämpfe oder Dünste können so abgezogen werden und frische atmosphärische oder sonstige Gase an deren Stelle gebracht werden.

Wenn das Kollodium in einer Folge von kleinen Tropfen oder in zerstäubtem Zustand oder in einem dünnen Strom oder in mehreren Strömen oder einer dünnen Schicht von der Mündung der Zuführungsvorrichtung ausgeht und die elektrische Maschine in Betrieb ist, so fällt die Flüssigkeit frei in das konvektive Feld zwischen den Polen  $e$ ,  $e^1$  und die elektrische Wirkung verursacht, daß Fäden schnell entstehen und schnell trocknen und erhärten, weil ihr flüssiger flüchtiger Bestandteil von ihnen abgetrennt und entfernt wird, und sie bilden Fasern, welche sich trennen, da sie sich gegenseitig abstoßen, und welche durch den Pol  $e^1$

angezogen werden. Aber bevor die Fasern den Pol  $e^1$  berühren können, werden sie gefaßt und zu dem Haspel F geführt, auf welchem sie aufgewunden werden.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung seidenartig glänzender Gespinnstfasern, darin bestehend, daß klebrige Lösungen in fein verteiltem Zustande in das Feld einer konvektiven elektrischen Entladung eingeführt werden, wodurch das Lösungsmittel verflüchtigt und die gelösten Körper als mehr oder weniger feine Fasern ausgeschieden werden.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß an der Ausflußstelle der Lösung — etwa Kolloidium, dem behufs Verminderung der Flüchtigkeit des Lösungsmittels Benzol zugesetzt wurde — eine zweite als Zusatz dienende Flüssigkeit, welche vorzugsweise als eine in der Hauptflüssigkeit lösliche und möglichst dielektrische gewählt wird (etwa Äther), in der Weise zugeführt wird, daß sie die Hauptflüssigkeit an der Ausflußstelle umhüllt und dadurch die Ausscheidung und das Ansetzen von festen Bestandteilen an der Ausflußstelle verhindert.

Die Patentschrift enthält noch weitere Ansprüche und Zeichnungen.

### **Das Bardysche Pergamentierverfahren.**

**17. Bardy.** Verfahren, die Widerstandsfähigkeit von Zellulosefäden aller Art gegen Wasser zu erhöhen.

Franz. P. 313464.

Das Verfahren besteht darin, daß die Fäden mit Schwefelsäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist und auf 15—20° C. gehalten wird, pergamentiert werden. (Monit. scientif., choix de brevets, 1903, S. 57.)

## **e) Die Darstellung künstlichen Roßhaares.**

Mit großem Beifall von der Industrie aufgenommen wurde das seit mehreren Jahren von verschiedenen Kunstseidefabriken in den Handel gebrachte künstliche Roßhaar. Besonders zu erwähnen sind die als „Sirius“ und „Meteor“ bezeichneten Roßhaarsurrogate. Die für die Herstellung dieser Produkte in Betracht kommenden Verfahren sind folgende.

**Nach Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G.****1. Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G. in Frankfurt a. M.**  
Verfahren zur Darstellung von künstlichem Roßhaar.

D. R. P. 125309 Kl. 29<sup>b</sup> vom 7. VIII. 1900 ab, brit. P. 20461 <sup>1900</sup>  
österr. P. 5195 Kl. 29, amer. Pat. 680719.

Die bekannten Lösungen von Zellulose, Nitrozellulose, Zellosederivaten überhaupt für sich oder mit anderen Substanzen gemischt, welche geeignet sind, durch Einwirkung einer Fällflüssigkeit oder auch an der Luft einen fortlaufenden Faden zu erzeugen, ergeben auch das Ausgangsmaterial für die Herstellung künstlicher Roßhaarfäden.

Das natürliche Roßhaar besteht bekanntlich aus einem ungezwirnten, geschlossenen, ziemlich dicken Faden. Sucht man einen künstlichen Roßhaarfaden aus obigen Materialien dadurch herzustellen, daß man ihn aus einer der Dicke des natürlichen Roßhaares entsprechenden Ausflußöffnung unter Berücksichtigung des Schwindmaßes bildet, so zeigt dieser Faden den Übelstand, daß er nur geringe Zugfestigkeit besitzt und spröde ist. Ein Knüpfen dieses Einzelfadens und ein Zusammenknüpfen mehrerer Fäden ist unmöglich, weil er an den geknüpften Stellen ungemein leicht abreißt.

Durch nachstehendes Verfahren wird dieser Übelstand behoben.

An Stelle der Erzeugung eines einzelnen dicken Fadens aus oben genannten Stoffen teilt man den Faden in zwei oder mehr entsprechend dünne (jedoch etwas dickere, als bei der Herstellung künstlicher Seide in Anwendung kommende) Fäden, welche man sofort bezw. unmittelbar nach dem Austreten aus dem Spinnröhrchen in eine Erstarrungsflüssigkeit oder Luft zu einem Faden zusammenlaufen läßt. Diese Vereinigung muß so kurze Zeit nach dem Austritte aus dem Spinnröhrchen geschehen, daß die einzelnen Fäden noch die Fähigkeit besitzen, sich gegenseitig so zu verschmelzen, daß sie einen vollständig geschlossenen, dicken roßhaarähnlichen Faden bilden.

Dieser künstliche Roßhaarfaden wird in bekannter Weise weiter behandelt, eventuell denitriert, gefärbt und bietet einen vollkommenen Ersatz für das natürliche Roßhaar.

Dadurch ist der Roßhaarfaden auch geeignet (insbesondere auch durch seine unbeschränkte Länge), zum Verweben in der Textilindustrie und mit Leuchtsalzen imprägniert zu Glühstrümpfen und karbonisiert zu Glühfäden verwendet werden zu können.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von künstlichem Roßhaar, dadurch gekennzeichnet, daß man zwei oder mehr künstliche Fäden aus Lösungen von Zellulose, Nitrozellulose oder Zellosedervaten, die etwas dicker sind als die Fäden bei der Herstellung künstlicher Seide, unmittelbar nach ihrer Bildung zusammenlaufen läßt, so daß die Fäden noch die Fähigkeit besitzen, sich gegenseitig zu einem vollständig geschlossenen Einzel-faden zu vereinigen.

**2. Vereinigte Kunstseidefabriken, A.-G. in Frankfurt a. M.**  
Verfahren zur Herstellung von künstlichem Pferdehaar.

D. R. P. 129420 Kl. 29<sup>b</sup> vom 2. X. 1900 ab, brit. P. 17759<sup>1900</sup>  
österreich. P. 8359, amer. P. 713999.

Das Verfahren ist aus den Patentansprüchen deutlich zu erkennen:

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Pferdehaar, dadurch gekennzeichnet, daß ein Faden von der dem Pferdehaar entsprechenden Dicke aus Baumwolle, Ramie, Zellulose, Viskose, Nitrozellulose, künstlicher Seide oder dergl. durch ein entsprechendes, bekanntes Lösungsmittel, wie Kupferoxydammoniak, Chlorzink, Ätheralkohol oder Schwefelsäure hindurchgeführt und dadurch die einzelnen Fasern des Fadens so erweicht bzw. aufgelöst werden, daß sie sich zu einem einzigen vollkommen homogenen Faden von glatter, geschlossener Oberfläche vereinigen, wonach dieser Faden durch eine Erstarrungsflüssigkeit gezogen oder der Luft ausgesetzt wird, um die weitere Einwirkung des Lösungsmittels aufzuheben und die Form des geschlossenen Fadens zu erhalten.

2. Eine Ausführungsform, bei welcher der nach dem Verfahren des Anspruchs 1 gewonnene Faden mit Gummilösung, Gelatine oder Kollodium weiter behandelt wird, um etwaige fehlerhafte Stellen des Fadens zu verbessern.

**Nach Vereinigte Glanzstofffabriken A.-G.****3. Vereinigte Glanzstofffabriken A.-G. in Elberfeld. Herstellung von Fäden und Films aus Zellulose.**Brit. P. 1284 <sup>1905</sup>, franz. P. 351206.

Die Erfindung bezieht sich auf die Herstellung glänzender, elastischer, wasserdichter, dicker, roßhaarähnlicher Fäden, die dadurch erzeugt werden, daß man kupferhaltige ammoniakalische Zelluloselösungen in starke Ätzalkalilauge eintreten läßt. Die Fäden enthalten Kupfer und sind nach dem Waschen mit verdünnten Säuren verschieden von denen, die durch Fällern mit Säuren oder schwachen Basen erhalten werden. Die blaue Farbe der Fäden kann durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff, schwefeliger Säure oder Chromsäure verändert werden. Man löst z. B. 240 kg Zellulose nach der Vorbehandlung mit kalter konzentrierter Natronlauge in etwa 3000 l ammoniakalischer Kupferlösung, die in bekannter Weise bei niedriger Temperatur hergestellt ist, und läßt die Lösung durch Öffnungen von etwa 0,5 mm Durchmesser in etwa 30%ige Natronlauge eintreten. Die erhaltenen kupferhaltigen Fäden werden aufgewickelt, durch Waschen mit Wasser von Ätznatron befreit und unter Spannung getrocknet.

**4. Vereinigte Glanzstofffabriken A.-G. in Elberfeld. Herstellung von Films, Fäden oder anderen Zellulosegebilden.**Brit. P. 1745 <sup>1905</sup>, franz. P. 351207, amer. P. 804191.

In der britischen Patentschrift 1284 <sup>1905</sup> (s. vorstehend) ist die Herstellung kupferhaltiger Zellulosefäden beschrieben. Werden diese Fäden unmittelbar nach ihrer Koagulierung oder Fällung durch Säuren von Kupfer befreit, so verlieren sie teilweise ihre wertvollen Eigenschaften (Wasserfestigkeit) und nehmen die Eigenschaften durch Säuren gefällter Fäden an.

Nach vorliegender Erfindung werden kupferhaltige dicke Fäden usw. in der Weise hergestellt, daß Lösungen von Zellulose in ammoniakalischer Kupferlösung in starke Ätzalkalilösung, die 2—6% Ammoniak enthält, eingepreßt und die erhaltenen Fäden usw. vor dem Waschen etwa  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde in starke kalte Ätzalkalilauge von nicht unter z. B. 20% Ätznatron eingetaucht werden. Die Behandlung mit der kalten Lauge kann auch auf

der Zentrifuge erfolgen, wo sie kürzere Zeit dauert. Danach wird mit Säure gespült und unter Spannung getrocknet. Man erhält so durchscheinende, helle, feste und elastische Fäden, deren gute Eigenschaften auch erhalten bleiben, wenn das Kupfer durch Säure oder ein anderes Lösungsmittel ganz oder teilweise entfernt ist.

### **Nach Waite.**

**5. Ch. N. Waite.** Herstellung mit Viskose überzogener Fasern.

Amer. P. 791385.

Zur Herstellung von sogenannten „künstlichem Roßhaar“ wird ein Faden von geeigneter Dicke durch eine Viskoselösung gezogen und, nachdem die Viskose alle Zwischenräume des Fadens gut ausgefüllt hat, getrocknet. Diese Behandlung wird wiederholt, bis der Faden das gewünschte Gewicht erreicht hat. Nach dem letzten Trocknen wird in Wasser erweicht und die Viskose in bekannter Weise zersetzt. Nach vollzogener Umwandlung wird gewaschen und getrocknet. Je nach dem Alter der verwendeten Viskose wird die Arbeitsweise etwas abgeändert. Das Produkt zeigt guten Glanz und harte Oberfläche.

---

## Zweiter Abschnitt.

# Die Eigenschaften der Kunstseiden.

---

**Aussehen:** Die in den Chardonnetschen Fabriken hergestellte Kunstseide ist von gleichmäßig weißer Farbe und zeigt höheren Glanz als Naturseide. Sie besitzt in geringem Grade den charakteristischen krachenden Griff der Maulbeerseide und fühlt sich etwas härter an als diese. Das Gleiche gilt im wesentlichen auch von der nach den Lehnernschen Verfahren erzeugten Kunstseide. Glanzstoff, das nach den Verfahren von Bronnert, Fremery und Urban hergestellte Produkt, zeigt nicht den hohen Glanz der Kollodiumseiden und ähnelt dadurch mehr der echten Seide, deren krachenden Griff er auch in hohem Grade zeigt. Viskoseseide ähnelt im Aussehen mehr den Kollodiumseiden.

Über die nach du Vivier hergestellte Seide existieren Angaben von Silbermann<sup>1)</sup>, danach war sie von etwas spröderem Gefühl als Chardonnetseide, dafür aber von geradezu blendender Weiße und einem die echte Seide noch übertreffenden Glanze. Die Gelatine (Vandura)-Seide zeigt nach Knecht<sup>2)</sup> einen ebenso schönen Glanz wie Naturseide, doch erscheint dieser etwas unruhig, da die Seide im Sonnenlicht glitzert und funkelt.

**Spezifisches Gewicht:** Nach den ältesten, von Chardonnet herrührenden Angaben<sup>3)</sup> ist die Dichtigkeit der nach seinem Verfahren hergestellten Kunstseide = 1,49, während die von Grège-seide 1,66 und die von abgekochter Maulbeerseide zu 1,43 an-

---

<sup>1)</sup> Die Seide, 1897, 2. Bd., S. 142 u. f.

<sup>2)</sup> Journal of the Society of Dyers and Colourists, 1898, S. 252; Lehn's Färberzeitung 1899, S. 90 u. 91.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 1889, Bd. 108, S. 962.

gegeben wird. Nach Herzog<sup>1)</sup> ist das spezifische Gewicht der Chardonnetseide um 13% höher als das der Naturseide. Lehnerseide ist nach Silbermann<sup>2)</sup> um 7—8% schwerer als Naturseide.

Neuere Bestimmungen von Hassack<sup>3)</sup> ergaben folgende Werte:

Italienische Rohseide . . . . .	1,36
Seide von Près de Vaux (Chardonnet) . .	1,52
„ „ Fismes „ . . . . .	1,52
„ „ Walston „ . . . . .	1,53
Lehnerseide von Glattbrugg . . . . .	1,51
Zelluloseseide (Glanzstoff) . . . . .	1,50 <sup>4)</sup>
Gelatineseide (Vanduraseide) . . . . .	1,37.

Bronnert<sup>5)</sup> gab das spezifische Gewicht der Kollodiumseiden zu 1,5—1,55 an, das der Naturseide zu 1,40—1,45.

**Wassergehalt:** Den Feuchtigkeitsgehalt verschiedener Natur- und Kunstseiden bestimmte Verfasser bei den älteren Produkten im Jahre 1900 und fand bei 99° folgende Zahlen:

Chinarohseide . . . . .	7,97%	Wasser
Tussahseide . . . . .	8,26	„ „
Chardonnetseide I . . . . .	10,37	„ „
„ II . . . . .	11,17	„ „
Lehnerseide . . . . .	10,71	„ „
Glanzstoff . . . . .	10,04	„ „
Vanduraseide . . . . .	13,02	„ „
Viskoseseide <sup>6)</sup> . . . . .	11,44	„ „

Hassack<sup>7)</sup> stellte bei 110—115° folgenden Wassergehalt fest:

Italienische Rohseide . . . . .	8,71%
Seide von Près de Vaux (Chardonnet)	11,11 „
„ „ Fismes . . . . .	10,92 „
„ „ Walston . . . . .	11,32 „
Lehnerseide von Glattbrugg . . . . .	10,45 „
Zelluloseseide (Glanzstoff) . . . . .	9,20 „
Gelatineseide . . . . .	13,98 „

<sup>1)</sup> Lehnes Färberzeitung 1894/95, S. 49 u. 50.

<sup>2)</sup> Die Seide, 1897, 2. Bd., S. 148.

<sup>3)</sup> Österreichische Chemiker-Zeitung 1900, S. 269.

<sup>4)</sup> Auch in dem Zirkular der Fabrik angegeben. D. Verf.

<sup>5)</sup> Jahresbericht der Industriellen Gesellschaft zu Mülhausen i. E., 1900.

<sup>6)</sup> Lehnes Färberzeitung 1903, S. 54.

<sup>7)</sup> Österreichische Chemiker-Zeitung 1900, S. 268.

Die Vereinigten Glanzstoff-Fabriken A.-G. geben den mittleren Wassergehalt ihres Produktes bei 16° zu 9% an (Naturseide 11%).

Die Wasseranziehung bei 99° getrockneter Seiden an der Luft gab Verfasser 1900 an bei:

Chinarohseide . . . . .	zu 2,24%
Tussahseide . . . . .	„ 5,00 „
Chardonnetseide I . . . . .	„ 5,64 „
„ II . . . . .	„ 5,77 „
Lehnerseide . . . . .	„ 5,97 „
Glanzstoff . . . . .	„ 6,94 „

Hassack<sup>1)</sup> bestimmte die Wasseraufnahmefähigkeit bei 100—115° getrockneter Seiden in der feuchten Kammer bei

Italienischer Rohseide . . . . .	zu 20,11%
Seide von Près de Vaux (Chardonnet)	„ 27,46 „
„ „ Fismes . . . . .	„ 27,12 „
„ „ Walston . . . . .	„ 28,94 „
Lehnerseide von Glattbrugg . . . . .	„ 26,45 „
Zelluloseseide (Glanzstoff) . . . . .	„ 23,08 „
Gelatineseide . . . . .	„ 45,56 „

Die Seidentrocknungsanstalt Elberfeld-Barmen hat festgestellt<sup>2)</sup>, daß die Kunstseide soviel Feuchtigkeit aus der Luft ansaugt wie die Rohseide. Der bei mehreren hundert Untersuchungen ermittelte höchste Feuchtigkeitsgehalt betrug 13,99%, der geringste 9,39%, der größte Unterschied also 4,60% und der Durchschnitt sämtlicher Prozentverluste war 11,30%. Auf Grund dieser Untersuchungen hat die Anstalt bei der Regierung die Erlaubnis nachgesucht, die Prüfung der Kunstseide und die Feststellung ihres Handelsgewichtes vornehmen und hierbei die gesetzlichen Bestimmungen für die Rohseide anwenden zu dürfen. Von der Regierung ist der Anstalt die Berechtigung verliehen worden, das Handelsgewicht der Kunstseide festzustellen. Der zulässige Feuchtigkeitsgehalt, der dem gefundenen Trockengewicht zugezählt wird, beträgt 11%. Außer der Feststellung des Handelsgewichtes ist die Anstalt von der Regierung ermächtigt worden, das Reingewicht, den Titer, die Drehung, Dehnbarkeit und Stärke

<sup>1)</sup> Österreichische Chemiker-Zeitung 1900, S. 268.

<sup>2)</sup> Österreichs Wollen- und Leinen-Industrie, 24. Jahrgang, No. 9, S. 505.

der Kunstseide zu ermitteln. Die zu erhebenden Gebühren sind dieselben wie bei der Rohseide. Die Feststellung des Handlungsgewichtes der Kunstseide ist gleichzeitig eine Prüfung auf deren Feuergefährlichkeit. Nichtdenitrierte Kunstseide hat einen sehr geringen Feuchtigkeitsgehalt von nur  $3-3\frac{1}{2}\%$ . Der Feuchtigkeitsgehalt der Kunstseide wird auf den Trockenzetteln der Anstalt in Prozenten angegeben.

**Dehnbarkeit und Festigkeit:** Chardonnet<sup>1)</sup> gab die Bruchfestigkeit der von ihm hergestellten Kunstseide zu 25 bis 35 kg pro qmm an, etwa  $15-20\%$  geringer als das der abgekochten Seide. Die Elastizität soll die gleiche sein wie die von Naturseide, die Verlängerung des Fadens vor dem Bruch beträgt 15 bis  $25\%$ , die reelle Elastizität 4 bis  $5\%$ . Herzog<sup>2)</sup> macht über die Festigkeit von Chardonnetseide folgende Angaben:

Titer	Stärke	Dehnung
60 Denier	69 g	155 mm auf 1 m,
65 „	83 „	171 „ „ 1 „,

während eine abgekochte Minchew Trame, eine der billigsten Naturseiden, 214 g Stärke und 189 mm Dehnung auf 1 m zeigte. Nach Silbermann<sup>3)</sup> ergeben sich bei der Berechnung auf gleichen Titer folgende Festigkeitszahlen:

Echte Seide	: 38.
Tussah	: 48.
Chardonnet	: 17.

Mit letzteren Angaben stimmt auch die Angabe von Thiele<sup>4)</sup> überein, daß die Chardonnetseide nur halb so stark als die Maulbeerseide ist. Die Festigkeit der Lehnenseide verhält sich nach Silbermann (a. a. O.) zu der der italienischen Maulbeerseide wie 68:100. Nach Festigkeitsmessungen von Thiele (a. a. O.) riß ein schwach gedrehter Faden von Lehnersch Seide von  $\frac{1}{2}$  m Länge, der 200 einzelne Fasern enthielt, bei einer Verlängerung von 44 mm und 1400 g Belastung. Ein schwach gedrehter Faden von Organzinside von  $\frac{1}{2}$  m Länge, der 840 einzelne Fasern enthielt, riß bei einer Verlängerung von 65 mm und 1340 g Belastung.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 1889, Band 108, S. 962.

<sup>2)</sup> Lehn's Färber-Zeitung 1894/95, S. 49 u. 50.

<sup>3)</sup> Die Seide, 1897, 2. Band, S. 143.

<sup>4)</sup> Deutsche Färber-Zeitung 1897, S. 133.

Danach war die höchste Belastung für die einzelne Faser bei Lehnersch Seide 7 g, bei Organzinside 1,6 g.

Die Festigkeit von Vivierseide war nach Silbermann (a. a. O.), auf gleichen Titer berechnet, nur etwa = 9, während die der Maulbeerseide = 38, die der Tussahseide = 48 war. Auch nach Thiele (a. a. O.) war die Festigkeit der Vivierseide nur etwa =  $\frac{1}{4}$  von der der Maulbeerseide.

Eine interessante Zusammenstellung der Festigkeiten verschiedener Kunstseiden sowie unbeschwerter und beschwerter Naturseiden hat R. W. Strehlenert<sup>1)</sup> veröffentlicht. Danach beträgt die absolute Festigkeit in Kilogrammen pro 1 qmm bei

		trocken	naß	
Naturseide	{	Chinesischer Rohseide, nicht aviviert . . .	53,2	46,7
		Französischer Rohseide . . . . .	50,4	40,9
		Französischer Seide, abgekocht und aviviert	25,5	13,6
		Französischer Seide, rot gefärbt, beschwert	20,0	15,6
		Französischer Seide, blauschwarz gefärbt, 110% <sup>o</sup> Beschwerung . . . . .	12,1	8,0
		Französischer Seide, schwarz gefärbt, 140% <sup>o</sup> Beschwerung . . . . .	7,9	6,3
		Dieselbe, 500% <sup>o</sup> Beschwerung. . . . .	2,2	—
Kollodiumseide	{	Chardonnetseide, ungefärbt . . . . .	14,7	1,7
		Lehnerseide, „ . . . . .	17,1	4,3
		Strehlenertseide, „ (s. S. 62) . . . . .	15,9	3,6
		Glanzstoff, ungefärbt . . . . .	19,1	3,2
Viskoseseide nach Cross und Bevan . . . . .		11,4	3,5	
Neuester Viskoseseide . . . . .		21,5	—	
Baumwollgarn . . . . .		11,5	18,6	

Sehr bemerkenswert an dieser Zusammenstellung ist der geringe Unterschied in der Festigkeit trockener Kunstseiden und beschwerter Naturseide.

Sehr eingehende Messungen über Dehnbarkeit und Festigkeit hat C. Hassack<sup>2)</sup> vorgenommen. Er faßt die Ergebnisse seiner Untersuchungen dahin zusammen, daß die Bruchdehnung der künstlichen Seide nur etwa die Hälfte von jener der Maulbeerseide beträgt, Gelatineseide hat nur eine sehr geringe Bruch-

<sup>1)</sup> Chemiker-Zeitung 1901, S. 1100.

<sup>2)</sup> Österreichische Chemiker-Zeitung 1900, S. 297 u. f.

dehnung und Festigkeit. Der Reißwiderstand erreicht nur etwa  $\frac{1}{3}$  bis etwas mehr als die Hälfte der echten Seide. In benetztem Zustande haben Kollodium- und Zelluloseseiden nur ein Fünftel bis ein Achtel des Reißwiderstandes, den sie in trockenem Zustande haben. Nach dem Trocknen erlangen alle Produkte wieder dieselbe Festigkeit wie vor dem Benetzen, die Festigkeit der gefärbten Kunstprodukte ist der der ungefärbten gleich. Der Verlust der künstlichen Seiden an Festigkeit in benetztem Zustande ist ziemlich proportional ihrer Hygroskopizität und Quellbarkeit in Wasser.

Über Zugfestigkeiten von denitrierten und nichtdenitrierten Nitrozelluloseseiden liegen noch Angaben vor von Bronnert<sup>1)</sup>, ferner hat E. Herzog<sup>2)</sup> verschiedene Nitroseiden und Zelluloseseiden mit abgekochter chinesischer Trame bezüglich Dehnung und Festigkeit verglichen.

**Dicke der Einzelfäden:** Der Kunstseidefaden besteht aus 6—20 Einzelfäden. Deren Dicke beträgt nach Massot<sup>3)</sup>

bei Chardonnetseide in Luft	gemessen durchschnittlich	28,8 $\mu$
„ „ „ Glyzerin	„ „	29,4 „
„ Lehneseide <sup>4)</sup> „ Luft	„ „	35,4 „
„ „ „ Glyzerin	„ „	31,4 „
„ Glanzstoff „ Luft	„ „	29,5 „
„ „ „ Glyzerin	„ „	28,8 „
„ Viskoseseide „ Luft	„ „	30,51 „
„ „ „ Glyzerin	„ „	35,46 „

Die Kunstseiden sind mithin dicker als echte Seide, deren Dicke nach von Höhnel<sup>5)</sup> 8—24, in Mittel 15  $\mu$  beträgt. Zieht man dies und die geringere Festigkeit der Kunstseiden in Betracht, so wird es erklärlich, daß die Kunstseiden in höheren Titers, 120 bis 200 den., in den Handel kommen.

<sup>1)</sup> Jahresbericht der Industriellen Gesellschaft zu Mülhausen i. E., 1900.

<sup>2)</sup> Bericht über den V. internationalen Kongreß für angewandte Chemie in Berlin 1903, II. Band, S. 935.

<sup>3)</sup> Leipziger Monatschrift für Textil-Industrie 1902, S. 760—761, 832—834; 1905, S. 131—135.

<sup>4)</sup> Von Massot auch als Chardonnetseide bezeichnet, nach dem Querschnittsbilde aber wohl Lehneseide. D. Verf.

<sup>5)</sup> Mikroskopie der technisch verwendeten Faserstoffe, 2. Aufl., S. 204.

Die Zunahme an Dicke bei der Quellung in Wasser bestimmte Massot (a. a. O.) bei Kollodiumseiden zu 61—62<sup>0</sup>/<sub>0</sub> nach einer Stunde, bei Glanzstoff zu 57<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, bei Viskoseseide zu rund 45<sup>0</sup>/<sub>0</sub> nach 10 Minuten. Hassack<sup>1)</sup> gibt an, daß die Dicke der Kunstseiden durch Quellung in Wasser um  $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$  zunimmt. Maulbeerseide und die wilden Seiden zeigen keine merkbare Quellung in Wasser.

**Verhalten im polarisierten Licht:** Die aus Kollodium hergestellten Kunstseiden sind lichtdoppelbrechend, worauf von verschiedenen Seiten (Hanausek, v. Höhnel, Hassack a. a. O.) hingewiesen worden ist. Auch Glanzstoff ist lichtdoppelbrechend<sup>2)</sup> ebenso wie Viskoseseide<sup>3)</sup>. Die verschiedene Fadenform der Kollodiumseiden und des Glanzstoffs ermöglicht nach Massot im Polarisationsmikroskop eine Unterscheidung dieser Kunstprodukte. Gelatineseide ist nach Hassack (a. a. O.) einfach lichtbrechend und bleibt im Polarisationsmikroskop dunkel; nach A. Herzog<sup>4)</sup> ist sie schwach doppelbrechend.

**Die Brennbarkeit** der Kunstseiden ist im allgemeinen nicht größer als die von Baumwolle.

**Verhalten gegen chemische Reagentien:** Durch chemische Mittel lassen sich zwischen den verschiedenen Kunstseiden nur wenige Unterschiede feststellen. So gibt das bekannte Salpetersäurereagens Diphenylamin in Schwefelsäure bei den aus Kollodium hergestellten Kunstseiden eine starke Blaufärbung, die auch noch bei den gefärbten wahrnehmbar ist, bei anderen Kunstseiden aber nicht auftritt. Dagegen lassen verschiedene Mittel eine Unterscheidung zwischen Naturseiden und den Kunstprodukten zu, so z. B. starke Kalilauge, welche Naturseiden löst, die künstlichen aber, mit Ausnahme der Gelatineseide, nur mehr oder weniger zum Quellen bringt. Alkalische Kupferglyzerinlösung löst Maulbeer- und Tussahseide und auch das aus Gelatine hergestellte Kunstprodukt, greift aber die aus Zellulose und ihren Derivaten hergestellten Kunstseiden nicht an.

<sup>1)</sup> Österreichische Chemiker-Zeitung 1900, S. 267.

<sup>2)</sup> Österreichische Chemiker-Zeitung 1900, S. 267.

<sup>3)</sup> Massot, Leipziger Monatsschrift für Textil-Industrie 1905, S. 134 bis 135.

<sup>4)</sup> Österreichische Chemiker-Zeitung 1906, Nr. 12, S. 166.

**Mikroskopie der Kunstseiden:** Charakteristische Unterschiede zwischen Natur- und Kunstseiden ergibt das Querschnittsbild der einzelnen Faser. Während die Naturseiden von wesentlich geringerem Querschnitt sind als die künstlichen Seiden, zeigen letztere auch meistens im Querschnitt wesentlich unregelmäßigere Formen. So beschreibt Hassack<sup>1)</sup> die Querschnitte von Chardonnetseiden als flachgedrückte, unregelmäßig biskuitförmige oder rinnenförmig eingebuchtete, oft auch mit mehreren Einbuchtungen versehene Gebilde. Massot<sup>2)</sup> bezeichnet die Querschnittsbilder von Chardonnetseide als länglich runde, meist ovale, ab und zu unregelmäßig gestaltete Gebilde, die nach der Mitte zu vielfach mit einer schwachen Einbuchtung oder Einschnürung versehen sind. Verfasser<sup>3)</sup> fand flachgedrückte, S-förmige, drei- oder mehrfach verästelte sowie auch unregelmäßig herzförmige Gebilde. Lehnerseide zeigt nach Hassack<sup>4)</sup> im Querschnitt am häufigsten die Gestalt eines V mit verdickten Schenkelenden, daneben wurden L-, pilz- oder schenkelknochenförmige Gebilde beobachtet. Massot (a. a. O.) fand meist unregelmäßig aussehende Gebilde mit gleichseitig oder ungleichseitig eingebogenen Rändern, vielfach mit weiteren, buchtigen Ausschnitten versehen. Verfasser fand die Querschnitte der Lehnerseide nicht ganz so unregelmäßig wie die der Chardonnetseide und konnte öfters feststellen, daß die Ränder der Fäden sich zu einer vollkommenen Röhre zusammengekrümmt hatten. Abweichend von diesem Aussehen der Chardonnet- und Lehnerseide wird das Querschnittsbild des Glanzstoffs von allen Autoren als aus runden, ovalen, elliptischen oder birnenförmigen Gebilden bestehend bezeichnet, die häufig feine Einkerbungen oder Zähnungen aufweisen (Hassack, Massot). Bei Untersuchung

---

<sup>1)</sup> Österreichische Chemiker-Zeitung 1900, S. 236.

<sup>2)</sup> Leipziger Monatsschrift für Textil-Industrie 1903, S. 4 u. 5.

<sup>3)</sup> Die Querschnitte durch die Fäden wurden in der Weise hergestellt, daß ein Fadenbündel von der ungefähren Stärke eines Streichholzes in eben geschmolzenes, ca. 50° C. warmes Paraffin eingetaucht und schnell wieder herausgezogen wurde. Von dem erkalteten Stäbchen lassen sich mit Leichtigkeit mit Hilfe eines scharfen Rasiermessers sehr dünne Querschnitte machen, welche ohne weitere Behandlung unter dem Mikroskop sehr klare, deutliche Bilder geben.

<sup>4)</sup> a. a. O., S. 236.

der Viskoseseide stellte Massot<sup>1)</sup> vorwiegend eckige, meist vieleckige, seltener viereckige Gebilde von durchschnittlich unregelmäßigem Umfange fest. Nach Westergren<sup>2)</sup> zeichnet sich die Viskoseseide unter den verschiedenen Arten künstlicher Seide durch die scharfeckige Form ihres Querschnitts aus. Die Fäden erhalten unregelmäßige und grobe Riefen, die sich von der einen Seite des Fadens nach der anderen hinziehen. In dem gewirnten Faden sind die Elementarfäden dicht aneinander gefügt und nacheinander geformt, sodaß kein Zwischenraum entsteht. Ähnliche Formen konnten Mach und der Verfasser<sup>3)</sup> bei zwei verschiedenen Mustern von Viskoseseide feststellen. Sehr charakteristisch ist auch der Querschnitt von Gelatineseide, der fast vollkommen kreisrunde Gebilde aufweist. Hassack (a. a. O.) stellte fest, daß bei Gelatineseide die Reißenden der Fäden glatt sind, was bei Kollodiumseiden und Glanzstoff nicht der Fall ist.

Der Querschnitt der Vivierschen Kunstseide ist von Blanc<sup>4)</sup> als die Form einer ziemlich regelmäßigen 8, deren Umrißlinien schwach gewellt sind, zeigend beschrieben worden. Eine Trennungslinie zwischen den beiden Fäden ist auf dem mikroskopischen Bilde nicht wahrnehmbar. Doch findet man neben dieser Doppelform des Fadens auch hin und wieder einzelne Fäden von bohnenförmigem oder elliptischem Querschnitt. Die Doppelform führt Blanc auf die Herstellungsweise des Fadens zurück; die Spinnröhren liegen sehr dicht nebeneinander, die austretenden Fäden kleben zusammen und verschmelzen sofort. Nach Mitteilungen aus der Praxis zeigen die Vivierfäden zylindrische, meist etwas plattgedrückte und mit einem starken Längsstreifen versehene Formen. Ein Verkleben von Fäden soll nicht stattfinden, die Einbuchtung an den Fäden soll vielmehr auf folgende Weise zu erklären sein. Der aus den Spinnndüsen austretende Faden wird sofort auf eine große, mit Kaliko bezogene Fadentrommel aufgewickelt. Dabei bewegt sich der Spinnapparat langsam längs der Trommel, sodaß die Fäden eng nebeneinander zu liegen kommen. Durch dies Aufwickeln und das nachfolgende Trocknen soll die charakteristische bohnen- oder nierenförmige Querschnittsform zustande kommen.

<sup>1)</sup> Leipziger Monatsschrift für Textilindustrie 1905, S. 131 u. 134.

<sup>2)</sup> Teknisk Tidskrift 1901.

<sup>3)</sup> Lehnes Färber-Zeitung 1903, S. 56.

<sup>4)</sup> L'Industrie textile 1892, S. 424.

### Das Färben der künstlichen Seide.

Das in dem ersten Chardonnet'schen D. R. P. 38368 (s. S. 3 u. 4) erwähnte Färben der zur Fadenbildung dienenden Kollodiummasse und das Trockenfärben mit Benzollösungen von Farbstoffen<sup>1)</sup> sind nicht mehr in Gebrauch. Das jetzt von den Kunstseidefabriken gelieferte Produkt läßt sich ohne Schwierigkeiten wie andere Textilfasern färben und es sind von unseren großen Farbenfabriken sehr eingehende Vorschriften für das Färben der verschiedenen Kunstseiden gegeben worden. Die beiden wichtigsten Kunstseiden, die sogenannten Nitroseiden (Chardonnetseide, Besançonseide), Frankfurter Kunstseide und die Zelluloseseiden (Glanzstoff, Elberfelder oder Oberbrucher Kunstseide), unterscheiden sich dadurch in färberischer Hinsicht voneinander, daß erstere sich ohne Beizen in der einfachsten Weise mit allen basischen Farbstoffen färben lassen, während diese Farbstoffe auf Glanzstoff bzw. Zelluloseseide nur nach vorherigem Beizen mit Tannin und Brechweinstein aufgehen. Andererseits läßt sich Glanzstoff mit allen substantiven Farbstoffen färben, während diese für Nitroseiden nur in beschränktem Maße zu verwenden sind. In färbereitechnischer Hinsicht steht die Nitroseide demnach nahe der tierischen Faser, während die Zelluloseseiden ganz den Charakter der Baumwollfaser behalten<sup>2)</sup>. Viskoseseide zeigt beim Färben ein sehr ähnliches Verhalten wie Glanzstoff. Da die Verwandtschaft von Viskoseseide zu basischen Farbstoffen eine etwas größere ist, so können hellere Nuancen auch ohne Vorbeize gefärbt werden. Nach dem Färben wird zur Erhöhung des Glanzes meist mit einer Öl-Sodaemulsion aviviert und bei mäßiger Temperatur möglichst stark gestreckt getrocknet.

Eine unserer größten Farbenfabriken empfiehlt, Kunstseide in der Praxis auf ziemlich langen Flotten zu färben, ein Flottenverhältnis von 1:40—50 inne zu halten. Die Färbetemperatur soll bei Glanzstoff im allgemeinen 60—65°, bei Chardonnetseide 45—50° C. nicht überschreiten; ausnahmsweise kann sie bei ersterer auch auf 80° C. erhöht werden. Die Färbedauer beträgt in der

<sup>1)</sup> Leipziger Monatsschrift für Textilindustrie 1893, S. 620; Silbermann, Die Seide, 1897, II. Band, S. 155.

<sup>2)</sup> E. Herzog, Bericht über den V. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie in Berlin 1903, II. Band, S. 936.

Regel  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde. Für Benzidinfarbstoffe setzt man dem Bade je nach Tiefe der Nuance 5—15 % kristallisiertes Glaubersalz zu, geht bei 30° C. ein und erwärmt bis auf die vorgeschriebene Temperatur. Für helle Modifarben wird empfohlen, zunächst ohne Glaubersalz einzugehen und das Salz nach einiger Zeit zuzugeben. Ein Zusatz von Soda fördert das Ausziehen der Farbstoffe und das Egalisieren. Eine Zugabe von 2—4 % Monopoleiseife (von Stockhausen und Traiser in Krefeld) beeinflusst ebenfalls den gleichmäßigen Ausfall der Färbungen günstig und gibt der Ware einen weichen Griff. Für die Verwendung basischer Farbstoffe wird Glanzstoff in der Weise vorgebeizt, daß man auf ein 60° C. warmes Bad geht, dem man 2—4 % Tannin und zweckmäßig 0,5—1 % Salzsäure zugibt, anfangs kurze Zeit hantiert und dann 2—3 Stunden unter zeitweiligem Umziehen einlegt. Zum Schlusse wird nochmals einige Male umgezogen, dann aufgeworfen, geschleudert und 20—30 Minuten auf frischem, kaltem Bade mit 1—2 % Brechweinstein nachbehandelt. Das Ausfärben geschieht unter Zusatz von 3—6 % Essigsäure. Man geht bei gewöhnlicher Temperatur ein, gibt den Farbstoff auf mehreremal zu und erwärmt zum Schluß auf ca. 50° C. Auf Chardonnetseide lassen sich basische Farbstoffe ohne Tanninbeize färben. Man färbt nur unter Zusatz von Essigsäure wie bei Glanzstoff angegeben. Durch Vorbeizen der Chardonnetseide werden aber wesentlich sattere Färbungen erhalten, die gegenüber den ungebeizten außerdem bessere Licht- und bedeutend erhöhte Wasser- und Reibechtheit besitzen. Diese Methode verdient überhaupt immer da den Vorzug, wo es sich um die Herstellung sehr satter Töne handelt.

Nach der Vorschrift einer anderen Fabrik soll die Temperatur der Farbbäder im allgemeinen 60° C. nicht übersteigen. Vor dem Färben netzt man mit 50—60° C. heißem Wasser, nach dem Färben schleudert man am besten, schlägt vorsichtig auf und trocknet bei gewöhnlicher Temperatur. Als Färbegefäße dienen gewöhnliche Kufen. Für das Färben mit Schwefelfarbstoffen sind die Gefäße an der Stirnseite mit zwei Umdrehwalzen zu versehen und Heizrohre, Ablasshähne und Ventile aus Kupfer oder Messing durch solche aus Hartblei oder Eisen zu ersetzen. Beim Färben von Chardonnetseide, Glanzstoff oder Viskoseseide mit Diamin-farben wird der Farbflotte Monopoleiseife zugesetzt, da sie das Aufziehen erleichtert und der Kunstseide einen weichen Griff

verleiht. Die Flottenmenge beträgt für Couleuren gewöhnlich das 30fache, für sehr dunkle Nuancen und Schwarz das 20 bis 25fache vom Gewicht des Materials. Für helle Nuancen wird ein Zusatz von 1% kalzinierter Soda und 2% Monopoleife empfohlen, gefärbt wird  $\frac{1}{2}$  Stunde bei 30° C. Für helle bis mittlere Nuancen werden 1% kalzinierte Soda, 2% Monopoleife und 5—10% kalziniertes Glaubersalz zugesetzt, man geht bei 30° C. ein, treibt das Bad langsam auf 50° C. und färbt bei dieser Temperatur noch etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde. Für dunkle Nuancen und Schwarz wird bei gleicher Soda- und Seifenmenge mit 15 bis 20% kalziniertem Glaubersalz gearbeitet. Man geht bei 30° C. ein, treibt das Bad langsam auf 60° C. und färbt bei dieser Temperatur  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Stunde aus. Für Schwarz kann auch bei 60° C. angefärbt werden. Die Färbebäder ziehen, besonders bei tieferen Färbungen, nicht aus und können deshalb mit Vorteil weiter verwendet werden. Man benötigt dann auf altem Bade für Couleuren  $\frac{3}{4}$ , für Schwarz etwa  $\frac{2}{3}$  der Farbstoffansatzmenge, sowie  $\frac{1}{4}$  der ursprünglichen Menge Soda, Monopoleife und Glaubersalz. Ein etwaiges Übersetzen mit basischen Farbstoffen geschieht in frischem, mit Essigsäure gut angesäuertem kaltem Bade. Die Herstellung der diazotierten und entwickelten Färbungen erfolgt genau nach den für Baumwolle gültigen Vorschriften. Beim Färben von Glanzstoff oder Viskoseseide mit basischen Farbstoffen wird vorgebeizt, indem 2—3 Stunden in einem ca. 50° C. warmen Bade mit 2—5% Tannin und 1% Salzsäure behandelt wird. Hierauf wird aufgeschlagen, geschleudert oder leicht abgequetscht und in einem frischen kaltem Bade unter Zusatz von 1— $2\frac{1}{2}$ % Brechweinstein 20 Minuten lang fixiert und dann gespült. Zum Färben bestellt man das kalte Färbebad mit 5—10% Essigsäure, zieht das gebeizte Material einige Male um, gibt die Farbstofflösungen in mehreren Portionen durch ein Sieb zu und erwärmt zum Schluß auf 50—60° C. Für helle Nuancen auf Viskoseseide kann das Vorbeizen auch unterbleiben. Auf Chardonnetseide kann mit basischen Farbstoffen auch ohne Vorbeize gefärbt werden, indem man das kalte Färbebad zunächst mit 5—10% Essigsäure bestellt, die Kunstseide mehrere Male umzieht, dann die Farbstofflösung zusetzt und das Bad zum Schluß auf 50—60° C. erwärmt. Zur Erzielung wasser-, wasch- und lichtechter Färbungen wird wie oben für Glanzstoff oder Viskose-

seide angegeben vorgebeizt, dann gespült und in essigsauerm Bade gefärbt. Färbungen auf vorgebeizter Chardonnetseide fallen erheblich satter aus als auf ungebeizter.

Besonders wasch- und lichtechte Färbungen werden mit Schwefelfarbstoffen erhalten. Man färbt diese nach den für Baumwollgarn gegebenen Vorschriften, nur empfiehlt es sich, die Färbetemperatur nicht über  $50^{\circ}$  C. steigen zu lassen und die Soda- und Glaubersalzmenge zu verringern. Auch wird dem Bade vorteilhaft etwas Monopseife zugesetzt. Das Färbebad, welches etwa die 30fache Flottenmenge vom Gewicht des Materials enthält, wird neben dem erforderlichen Farbstoff besetzt mit doppelt soviel kristallisiertem Schwefelnatrium als Farbstoff, ferner mit 1% kalzinierter Soda, 2% Monopseife, 5–10% kalziniertem Glaubersalz vom Gewicht der Ware. Man geht bei  $50^{\circ}$  C. ein, hantiert etwa  $\frac{3}{4}$  Stunde, zieht die Kunstseide stockweise 2–3 mal um, quetscht vorsichtig ab und spült sofort in kaltem Wasser klar aus. Hierauf werden die Färbungen auf Glanzstoff und Viskoseseide handwarm geseift, gespült und schwach mit Essigsäure abgesäuert. Für Chardonnetseide unterbleibt am besten das Seifen. Die Färbebäder ziehen besonders bei tieferen Färbungen nicht aus und können deshalb vorteilhaft weitere Verwendung finden; man braucht dann beim Weiterfärben  $\frac{1}{2}$ – $\frac{3}{4}$  der Farbstoff-Ansatzmenge, die doppelte Menge Schwefelnatrium wie Farbstoff, sowie  $\frac{1}{4}$  der ursprünglichen Menge Soda- und Monopseife. Ein weiterer Zusatz von Glaubersalz ist nicht erforderlich.

Nach der Vorschrift einer anderen Farbenfabrik wird bei Schwefelfarbstoffen auf 20–25facher Flottenmenge mit 4–6% Farbstoff, 6–12% kristallisiertem Schwefelnatrium und 25% Glaubersalz 1 Stunde bei  $50^{\circ}$  C. gefärbt. Es wird möglichst vorsichtig und langsam umgezogen, überhaupt das Hantieren auf das unbedingt erforderliche Mindestmaß beschränkt. Nach Beendigung des Färbeprozesses wird vorsichtig und gleichmäßig abgequetscht, gut gespült und kalt mit Essigsäure aviviert. Es wird empfohlen, stets auf frischen Bädern zu arbeiten, da beim Färben auf stehenden Bädern die Seide an Glanz verliert.

Zur Erzeugung von Anilinschwarz auf Glanzstoff wird empfohlen, die Stränge einige Zeit in einem frisch bereiteten Gemisch aus

I. 1,200 kg chlorsaurem Natron und 12 l Wasser,  
II. 2,160 kg Ferrocyanalkali und 11,2 kg Wasser,  
III. 3,360 kg kristallisiertem Anilinsalz und 8,80 kg Wasser  
umzuziehen, abzuschleudern, höchstens einige Minuten im Mather-  
Platt zu dämpfen und schließlich in einem 60° C. warmen Bade  
aus 1,5%iger Kaliumbichromatlösung kurze Zeit zu hantieren.  
Dann wird gründlich gewaschen, abgeschleudert und getrocknet.

Gelatine-(Vandura-)Seide konnte, wie bereits S. 169 u. 170  
erwähnt ist, nur in der Masse, d. h. durch Zusatz von Farbstoff-  
lösung zu der zur Fadenbildung bestimmten Gelatinelösung ge-  
färbt werden.

Zelluloseacetatseide nimmt beim Färben unter den sonst  
üblichen Bedingungen keine Farbe an (D. R. P. 152432 Kl. 8<sup>m</sup>  
vom 4. V. 1901 ab). Nach einem Patente der Aktien-Gesellschaft  
für Anilin-Fabrikation in Berlin (franz. P. 362721) läßt sich Acetyl-  
zellulose dadurch färben, daß man in einem Gemisch aus Wasser  
und Methyl- oder Äthylalkohol oder Aceton färbt. Es sollen auf  
diese Weise sehr kräftige Färbungen erhalten werden.

Von der Eigenschaft der Zelluloseacetatfäden, in unzersetztem  
Zustande keine Farbe anzunehmen, macht A. Wagner in Barmen-  
Rittershausen in dem oben genannten D. R. P. 152432 Gebrauch,  
um ein gemischtes, im Stück mehrfarbig färbbares Gewebe her-  
zustellen. Die vorhandenen Zelluloseacetatfäden nehmen beim  
Färben keine Farbe an, sofern man bei ihrer Verarbeitung starke  
Alkalien, die verseifend wirken, ausschließt. Um zu verhüten,  
daß das Zelluloseacetat zersetzt wird, können die Zelluloseacetat-  
fäden noch mit einer Hülle von Nitrozellulose überzogen sein,  
welche widerstandsfähiger ist als das Zelluloseacetat.

Kunstseidefäden sind als Effekte im Stück gefärbter Woll-  
stoffe von L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M.<sup>1)</sup> verwendet worden.  
Gefärbt wird in der für Wolle üblichen Weise, bei Verwendung  
geeigneter Farbstoffe bleibt die Kunstseide vollkommen weiß.

---

<sup>1)</sup> Lehnes Färber-Zeitung 1903, S. 46.

### Dritter Abschnitt.

## Die Verwendung der Kunstseide.

---

Die Kunstseide, die sich hinsichtlich ihrer Gleichmäßigkeit und ihres guten Färbevermögens allen natürlichen Fasern ebenbürtig zur Seite stellen kann<sup>1)</sup>, findet infolge ihrer wertvollen Eigenschaften, besonders ihres Glanzes und ihrer Sperrigkeit, weitgehende Verwendung in der Textilindustrie. Hauptsächlich verarbeitet wird sie in der Posamenten- und Besatzartikelbranche zur Herstellung hochglänzender Litzen, Spitzen und Borten für die Damenkonfektion. Hier kommen die vorteilhaften Eigenschaften des Kunstprodukts sehr zur Geltung und haben eine gewaltige Steigerung des Verbrauchs an Kunstseide zur Folge gehabt. Während solche Besatzartikel nach Herzog (a. a. O.) bis etwa 1902 ausschließlich auf den Flechtmaschinen hergestellt wurden, fabriziert man jetzt auch Bänder auf den Jacquardwebstühlen in großen Mengen mit Kunstseide in Schuß und Kette. Aus Kunstseide hergestellte Fransen werden ihrer größeren Steifigkeit wegen denen aus Naturseide vorgezogen. Sehr beliebt sind auch aus Kunstseide geklöppelte Zwischensätze, welche, mit seidenen Bändern oder Streifen seidenen Gewebes vernäht, Stoffe zu Blusen oder Damenkleidern geben. Auch für Krawatten- und Kleiderstoffe findet Kunstseide viel Verwendung. Sehr schöne Dekorationsmöbelstoffe, Vorhänge und Tapeten lassen sich ferner aus Kunstseide herstellen, gegenüber solchen Stoffen aus realer Seide haben die aus Kunstseide hergestellten neben dem höheren Effekt den

---

<sup>1)</sup> E. Herzog, Bericht über den V. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie in Berlin 1903, Band II, S. 936 u. f.

Vorzug leichterer Reinigung von anhaftendem Staube (Herzog, a. a. O.). Stickereien aus Kunstseidegarn („Setin“) sollen sich gut waschen lassen. Durch Verkleben mehrerer Kunstseidefäden zu mehr oder weniger breiten Bändern wird ein hochglänzendes, künstliches Stroh, Seidenstroh, künstliches Bastband, erzeugt, welches viel zu Flechtarbeiten, Damenhüten u. a. m. verarbeitet wird. Zum Umspinnen der Drähte elektrischer Leitungen hat man ebenfalls Kunstseide verwendet.

Auch für Perücken findet entsprechend gefärbte Kunstseide Anwendung. Sofern für diesen Zweck der starke Glanz des Kunstproduktes störend ist, kann er durch Behandlung mit einem nicht trocknenden Öl und einem feinen, indifferenten, geschmeidigen Pulver herabgemindert werden (Freericks, D. R. P. 137461, Kl. 29).

Aussichtsreich erscheint die Herstellung von Glühstrümpfen aus künstlichen Fäden aus Kupferzellulose, die mit Thoriumhydroxyd überzogen sind (Cerofirm-Glühkörper). Nach den Angaben der Literatur<sup>1)</sup> weisen diese Glühkörper eine ganz ungewöhnliche Festigkeit auf.

Das unter dem Namen Sirius und Meteor in den Handel gebrachte künstliche Roßhaar findet, in verschiedenen Farben gefärbt, in großen Mengen Verwendung zur Herstellung von Hütlietzen, Damenhüten und Hutfurnituren. Auch entglänzttes Roßhaar ist im Handel.

---

<sup>1)</sup> Zeitschrift f. angew. Chemie 1906, Nr. 32, S. 1387—1389.

## Nachtrag.

---

**1. Société anonyme des plaques et papiers photographiques A. Lumière et ses fils in Lyon.** Filterpresse zum Filtrieren der für die Herstellung künstlicher Seide bestimmten Kollodiumlösungen.

D. R. P. 170395 Kl. 29<sup>a</sup> vom 30. IV. 1905 ab, franz. P. 361329,

Um beim Filtrieren von Kollodium eine schnelle Auswechslung der verstopften Filterfläche zu ermöglichen, wird eine fortlaufende Gewebbahn zwischen den die Filterkammer bildenden Teilen schrittweise weitergeschaltet und so eingespannt, daß sie eine vollständige Abdichtung gewährt.

Die Patentschrift enthält zwei Zeichnungen.

**2. Société générale de la soie artificielle Linkmeyer.** Verfahren zur Herstellung glänzender Fäden aus künstlicher Seide durch Fälen von Zelluloselösungen mittels Alkali.

Franz. P. 361061.

Bei der Herstellung künstlicher Seide durch Fälen kupferammoniakalischer Zelluloselösungen werden die Fäden, nachdem sie durch Fixier- oder Formbäder von Salzen, Ätznatron oder Ätzkali gezogen sind, nach vorliegendem Verfahren von der Hauptmenge des darin enthaltenen Ammoniaks befreit, bevor der Rest durch verdünnte Säure entfernt wird. Dies geschieht, wie im franz. P. 347960 (vergl. S. 101) beschrieben ist, durch Verdampfung an der Luft, besser dadurch, daß man Luft oder andere geeignete Gase durch die feucht auf durchlochete Zylinder aufgewickelten Fäden durchdrückt oder durchsaugt oder Salzlösungen verwendet, welche, wie Natriumkarbonat, Kaliumkarbonat, Chromate, Oxalate, Phosphate, Borate oder Jodide Ammoniak absorbieren und mit dem in den Fäden enthaltenen Kupferhydroxyd wasserunlösliche

Verbindungen geben, die in Säuren leicht löslich sind. Diese Lösungen werden zweckmäßig bei den auf durchlochte Rollen aufgewundenen Fäden angewendet.

**3. Dieselbe Firma. Verfahren zur Herstellung künstlicher glänzender Fäden.**

D. R. P. 175296 Kl. 29<sup>b</sup> vom 7. IV. 1904 ab.

Unter Umgehung des Arbeitens mit flüssigen Säuren zum Fällen läßt man eine Kupferoxydammoniakzelluloselösung von möglichst niedrigem Ammoniakgehalt, wie sie z. B. durch Kneten der Masse im Vakuum erhalten wird, durch feine Öffnungen in eine saure oder erwärmte Gas- oder Dampfatosphäre austreten. Gegenüber der Verwendung konzentrierter Säure weist das Verfahren den Vorteil auf, festere Fäden zu liefern.

**4. J. P. Bemberg Akt.-Ges. in Barmen-Rittershausen. Verfahren zur Herstellung von Kupferhydroxydzellulose.**

D. R. P. 174508 Kl. 29<sup>b</sup> vom 23. II. 1905 ab, Zus. z. D. R. P. 162866 vom 29. IX. 1900.

Das Verfahren des Hauptpatentes (s. S. 119) wird dahin abgeändert, daß das Zellulosematerial statt mit Kupfermetall mit Kupferhydroxydul gemischt der Einwirkung von Ammoniak, Sauerstoff (Luft) und einer noch keine Lösung der Zellulose herbeiführenden Menge Wasser ausgesetzt wird. Hierdurch wird die Reaktionswärme erheblich verringert, die Oxydation in der Ammoniakatmosphäre gleichmäßiger gestaltet, die Löslichkeit des Produktes in Ammoniak beträchtlich erhöht, mithin eine höhere Konzentration und zugleich homogenere Beschaffenheit der Zelluloselösung erzielt.

**5. F. und A. van den Bosch in Goch und O. Müller in Köln. Direkte Herstellung gefärbter Zelluloseartikel.**

Brit. P. 6942<sup>1906</sup>.

Zellulosefäden, -films und dergl., die aus der Zellulose der Baumwollsamenhülsen durch Auflösen in einem der bekannten Lösungsmittel (Schweizers Reagens, Chlorzinklösung oder dergl.) und Fällen hergestellt werden, können in verschiedenen Farben von rot bis fahlgelb erhalten werden, wenn man einen gewissen

Teil des natürlichen Farbstoffs der Hülsen in der Zellulose läßt. Dunklere Färbungen lassen sich dadurch erhalten, daß man der Zellulose die nötige Menge der gefärbten alkalischen Flüssigkeit zusetzt, die bei der ersten Behandlung der Samenhülsen mit alkalischen Lösungen erzielt wird. Die gefärbten Lösungen werden in Lösungen mit saurer Reaktion gefällt.

**6. M. Müller in Altdamm. Herstellung glänzender Fäden.**

Brit. P. 10094<sup>1906</sup>.

Statt wie bei dem bekannten Verfahren Viskoselösungen mittels Ammoniumsulfats zu fällen, läßt man die Viskoselösung aus geeigneten Öffnungen in Schwefelsäure eintreten, in welcher ein Salz, besonders ein Sulfat, gelöst ist. Dies Fällbad ist billiger als das bekannte.

**7. Société française de la Viscose. Verbesserung im Spinnen von Viskosefäden.**

Franz. P. 361319, brit. P. 8045<sup>1906</sup>.

Um das Zusammenkleben der einzelnen Viskosefäden beim Spinnen zu verhindern, wird eine Mischung von Natrium- oder Kaliumaluminat und Alkalisilikat zu der zu verspinnenden Lösung gegeben oder sie wird an Stelle der bisher zu dem gleichen Zweck verwendeten Eisenoxydulsulfatlösung in der Weise benutzt, daß die Fäden unmittelbar nach ihrer Bildung in die Mischung gebracht werden. Das erstere Verfahren ist vorzuziehen.

**8. E. W. Friedrich in Brüssel. Vorrichtung zur Trennung von Kunstfäden von der Erstarrungsflüssigkeit und zum Aufspulen dieser Fäden.**

D. R. P. 172265 Kl. 29<sup>a</sup> vom 8. IX. 1904.

Man läßt die Fäden auf ein saugfähiges endloses Tuch auslaufen, das fortwährend durch Quetschwalzen von der aufgesaugten Flüssigkeit befreit wird und so seine Saugfähigkeit dauernd behält. Das endlose Tuch führt den Faden zu einer auf ihm liegenden Spule, welche durch die Reibung vom Tuche allein in Drehung gesetzt wird.

Die Patentschrift enthält eine Zeichnung.

---

## Namenregister.

---

- A**ktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation 232.  
**A**udemars 1.  
**B**ardy 214.  
**B**eadle, C. 135.  
**B**emberg, J. P., Akt.-Ges. 119, 236.  
**B**ergier, L. 67.  
**B**ernstein, H. 127, 181.  
**B**evan, E. I. 135.  
**B**lanc 227.  
**B**osch, van den, A. 236.  
**B**osch, van den, F. 236.  
**B**reuer, E. 58.  
**B**ronnert, E. 42, 84, 87, 92, 93, 97, 100, 128, 130, 220.  
**C**adoret, Eug. 56.  
**C**assella, L. & Co. 232.  
**C**azeneuve, P. 47.  
**C**hardonnet, H. de 2, 3, 5, 6, 18, 20, 21, 22, 23, 219, 222.  
**C**hartrey, H. 63.  
**C**hatelineau, H. C. M. L. 181.  
**C**haubet, J. 117.  
**C**ochius, F. 204.  
**C**ooley, J. F. 210.  
**C**respin, L. 58.  
**C**rombie, W. A. E. 133.  
**C**roß, Ch. F. 135, 138.  
**D**enis, I. M. A. 68.  
**D**ervin, I. M. E. 75.  
**D**espaissis, L. H. 83.  
**D**ietl, G. 20, 53.  
**D**ouge, J. 20, 51, 76.  
**D**reaper, W. P. 128, 131.  
**D**uquesnoy, J. 44.  
**E**rnst, Ch. A. 157, 158.  
**E**vans 2.  
**F**arbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co. 165.
- F**arbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning 122.  
**F**leury, A. A. R. 181.  
**F**oltzer, J. 123, 125.  
**F**reericks 234.  
**F**remery, M. 84, 87, 89, 90, 91, 92, 93, 95, 96, 97, 100.  
**F**riedrich, E. W. 125, 209, 237.  
**G**entsch, W. 61.  
**G**érard, M. P. E. 24.  
**G**ermain, P. 49, 50.  
**G**orrand, G. 49.  
**G**ranquist, C. A. 194, 195.  
**H**anausek 225.  
**H**assack, C. 220, 221, 223, 225, 226.  
**H**enckel von Donnersmarck, Fürst G. 145, 146, 162.  
**H**erzog, A. 225.  
**H**erzog, E. 68, 220, 222, 224, 228, 233.  
 von **H**öhnel 224.  
**H**ömberg, R. 208.  
**J**annin, L. E. 180.  
**K**necht, E. 219.  
**K**nöfler, O. 60.  
**K**racht, A. W. 124.  
**L**acroix, G. D. 20, 52.  
**L**anghans, R. 78, 81, 117.  
**L**ederer, L. 165.  
**L**ehner, Fr. 31, 32, 34, 39, 42.  
**L**inkmeyer, R. 101, 102, 103, 104, 105.  
**L**ittle, A. D. 164.  
**L**oncle, A. 63.  
**M**ach 227.  
**M**ahler, V. 124.  
**M**ahler, W. 124.  
**M**argosches 140.  
**M**assot, W. 224, 225, 226, 227.

- Millar, A. 25, 166, 169, 171, 176.  
 Mork, H. S. 164.  
 Mugnier, J. 175.  
 Müller, M. 237.  
 Müller, O. 236.  
 Newbold, H. 57.  
 Oberlé, E. 57.  
 Ost, H. 166.  
 Pauly, H. 84.  
 Persoz, J. 84.  
 Petit, A. 46.  
 Pissarev, S. 156.  
 Plaisetty, A. M. 45.  
 Planté 24.  
 Pollak, M. 102.  
 Powell 2, 128.  
 Prud'homme, M. 123.  
 Réaumur 1.  
 Richard, G. 31.  
 Richter, H. 63, 65, 67.  
 Ryon, E. H. 210.  
 Schlumberger 42.  
 Schweizer, Ed. 93.  
 Seidentrocknungs-Anstalt Elberfeld-Barmen 221.  
 Sénéchal de la Grange, E. 46.  
 Silbermann, H. 219, 220, 222, 223.  
 Société anonyme de produits chimiques de Droogenbosch 20, 50.  
 Société anonyme des plaques et papiers photographiques A. Lumière et ses fils 53, 55, 235.  
 Société anonyme fabrique de soie artificielle de Tubize 59.  
 Société anonyme pour l'étude industrielle de la soie Serret 180.  
 Société anonyme pour la fabrication de la soie de Chardonnet 77.  
 Société française de la Viscose 146, 147, 150, 152, 154, 237.  
 Société générale de dynamite 31.  
 Société générale de la soie artificielle Linkmeyer 104, 207, 235, 236.  
 Société générale de soie artificielle par le procédé Viscose 159.  
 Société générale pour la fabrication des matières plastiques 113.  
 Stearn, Ch. H. 140, 142, 143, 162.  
 Stoerk, J. 20, 51.  
 Strehlenert, R. W. 62, 182, 186, 187, 189, 192, 223.  
 Swan, J. W. 2.  
 Swinburne 2.  
 Thiele, E. 106, 108, 110, 113, 134, 201, 203, 222, 223.  
 Timpe, H. 181.  
 Todtenhaupt, F. 178.  
 Tompkins, H. K. 128, 131, 133.  
 Topham, Ch. Fr. 162, 196, 199.  
 Turgard, H. D. 47, 59.  
 Urban, J. 84, 87, 89, 90, 91, 92, 93, 95, 97, 100.  
 Valette, R. 46.  
 Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G. 99, 217, 221.  
 Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G. 144, 162, 215, 216.  
 Vieille 5.  
 Vittenet, H. E. A. 48.  
 de Vivier, J. H. 26, 30.  
 Wagner, A. 232.  
 Waite, Ch. N. 156, 210, 218.  
 Walker, W. H. 164.  
 Watt 2.  
 Werner, W. A. P. 134.  
 Westergren 227.  
 Witt, O. N. 166.  
 Woodley, F. T. 142.  
 Wynne 2, 128.  
 Wyss-Naef, H. 24.

## Sachregister.

- Aceton 39, 42, 44, 46, 47, 48, 49, 53, 57, 63, 77, 181.  
—, mit Kaliumpermanganat gereinigtes 47.  
Acetonöl 49.  
Alaun 47.  
Albumin 28, 29, 47, 57, 84.  
Aldehyde 24, 42, 60, 62.  
Alkalithiosulfate 64.  
Alkaloide 4.  
Alkohol 43, 46, 47, 53, 57, 58, 63, 82, 165, 166.  
— und Essigsäure 42.  
— zum Fällern von Nitrozellulose 2.  
Alkohole zum Kollodium 23.  
Alkylamine 125.  
Aluminiumchlorid 43, 45.  
Aluminiumsalze 45.  
Aluminium - Magnesiumhypochlorit 56, 59.  
Aminonitrozellulosen 47.  
Ammoniak, Entfernen des — aus Zellulosefäden 101, 106.  
—, Entfernen des nicht gebundenen — aus Kupferoxydammoniakzelluloselösungen 104.  
Ammoniumacetat 43.  
Ammoniumbikarbonat 50.  
Ammoniumchlorid 43, 141.  
Ammoniumnitrit 47.  
Ammoniumphosphat 24, 50.  
Ammoniumsulfat 32.  
Ammoniumsulfat 64.  
Amylacetat 43, 56.  
Amylalkohol 44, 49.  
Anilin 42, 156.  
Anilinschwarz 156, 231.  
Antiphlogine Planté 24.  
Apparat zum Auflösen von Zellulose in Kupferoxydammoniak 114.  
Äther 53, 57, 58, 63.  
— zum Kollodium 23.  
Äther-Alkohol 2, 3, 4, 5, 18, 19, 39, 42, 46, 51, 53, 58, 77.  
Äther und Essigsäure 42.  
Ätherschwefelsäure 35, 42.  
Ätzalkalien zum Fällern bzw. Nachbehandeln von Zellulosefäden 99, 101, 102, 113, 122, 124.  
Baryumsulfat 49.  
Basen, organische 3, 6.  
Bastseife 127, 181.  
Benzin 35.  
Benzol 35, 42, 61, 165, 166.  
Besançonseide 228.  
Beschweren 87.  
Bleichen 29, 56, 60, 64, 142, 158.  
Borax 175.  
Borsäure 24.  
Chloralkalien 64.  
Chloralkyl zum Kollodium 23, 24.  
Chlorcalcium 25, 43.  
Chloroform 35, 164, 165.  
Chlorzinkzelluloselösungen, Fäden aus 85, 89, 127—135.  
Chromgelatine 83.  
Dehnbarkeit 222.  
Dehydratisieren von Zellulosefäden nach dem Trocknen 107.  
Denitrieren, Denitrierungsmittel 2, 5, 20, 21, 25, 38, 40, 47, 48, 49, 59, 60, 61, 63, 78.  
Dinitrozellulose 56.  
Diphenylamin 225.  
Eigenschaften der Kunstseiden 219 bis 227.  
Eisenacetat zur Denitrierung 25.  
Eisenchlorid 64.  
Eisenchlorür zur Denitrierung 21, 25.  
Eisessig 25, 26, 28, 47, 57, 169.

- Eiweißstoffe, Kunstseide aus 166 bis 175, 178—182.  
 —, Unlöslichmachen von Fäden aus 170, 181.  
 Entchlören mit Hyposulfit 57.  
 Entfernen von Luft und Schwefelkohlenstoff aus Viskose 147.  
 Entglänzen 234.  
 Entlüften 196.  
 Entschwefeln von Viskosefäden 144.  
 Epichlorhydrin 63.  
 Erdalkalichloride 64, 128.  
 Erstarrungsflüssigkeiten 35, 49, 83.  
 Essigäther 5, 42, 45, 49, 77.  
 Essigsäure 44, 49, 165.  
 —, Nitrozellulose in 2, 42.  
 — zum Kollodium 24.  
 Ester 63, 82.  
**F**ällungsmittel für Chlorzinkzelluloselösungen 129, 131.  
 — für Kupferoxydammoniakzelluloselösungen 83, 87, 98, 108.  
 — für Viskose 141, 143, 144, 146, 156, 157, 237.  
 — für Zelluloseacetate 165, 166.  
 Färben künstlicher Seide 4, 5, 132, 165, 228—232, 236.  
 Farbstoffe 4, 49, 165, 181.  
 Festigkeit 222.  
 Fette 26.  
 Filtrieren 20, 84, 87, 154, 165, 196, 235.  
 Fischleim 28, 63.  
 Fixieren von Viskosefäden 150.  
 Formaldehyd 47, 60, 61, 62.  
 Formaldehydgelatine 132.  
 Frankfurter Kunstseide 228.  
**G**elatine 57, 58, 165.  
 —, Fäden aus 24, 166, 180, 181.  
 —, Unlöslichmachen der 83, 132, 169.  
 Gewichtsverlust beim Denitrieren 46.  
 Glanzstoff 228.  
 Glühfäden 2, 85, 216.  
 Glühkörper 60, 61, 216, 234.  
 Glukose 25.  
 Glycerin 25, 28, 58, 63, 82, 108, 175, 180.  
 Guajakol 181.  
 Gummilack 26.  
 Gummilösung 46, 49.  
 Guttapercha 28.  
**H**onig 25.  
 Holzgeist 32, 35, 39, 42, 46, 58, 63, 77.  
 Hydrat aus Aceton und Nitrozellulose 48.  
 Hydroxylamin 61.  
 Hydrozellulose 88, 89, 133.  
**I**mprägnieren von Zellulosefäden 80.  
**K**aliumacetat 43.  
 Kampfer 42, 50, 61, 165.  
 Kampferöl 165.  
 Karbolsäure 29, 83, 164, 165, 181.  
 Kasein, Fäden aus 169, 178, 181.  
 —, Fällungsmittel für 179.  
 Kautschuk 2.  
 Kautschuklösung 46, 49, 63.  
 Ketone 63.  
 Kleber 25.  
 Kohlehydrate 81.  
 Kohlenwasserstoffe 35, 63.  
 Kohlenwasserstoffderivate 63.  
 Kollodium, Entlüften des 53.  
 —, Komprimieren des 55.  
 —, Konzentrieren des 53.  
 —, Kunstseide aus 2—78.  
 Komprimieren von Kunstseidefäden 30.  
 Konditionieren von Kunstseide 221.  
 Kopal 32.  
 Kresol 164, 181.  
 Kunstseide, undurchlässige 50.  
 —, unentflammbar 45, 50.  
 Kupferglyzerinlösung, alkalische 225.  
 Kupferhydroxyd 117, 119, 127.  
 Kupferhydroxydzellulose 87, 124, 236.  
 Kupferkarbonatlösung, ammoniakalische 94.  
 Kupferlösung, ammoniakalische, zur Vorbehandlung zu nitrierender Zellulose 32, 35.  
 Kupferoxydammoniaklösung 86, 100, 123.  
 Kupferoxydammoniakzelluloselösungen, Fäden aus 83—127, 235.  
 Kuproverbindungen zur Denitrierung 63.  
**L**eim 63.  
 Leinöl 32.  
 —, manganhaltiges 25.  
 Leuchterden zum Kollodium 60.  
 Ligroin 108, 165.  
 Lösungsmittel für Pyroxylin 42, 63.  
**M**agnesiumbikarbonat 50.  
 Magnesiumchlorid 43.  
 Magnesiumsalze 41.

- Manganchlorid 64.  
 Maulbeerbaumbast, Nitrozellulose aus 1.  
 Metallchlorüre zum Kollodium 3, 6, 23.  
 Metalloxydulverbindungen zur Denitrirung 63, 65, 67.  
 Metallpulver 165.  
 Metallsalze 43.  
 — zur Nachbehandlung von Viskosefäden 145.  
 Meteor 214, 237.  
 Methylalkohol, s. Holzgeist.  
 Mikroskopie der Kunstseiden 226.  
 Mineralöl 49.  
 Mineralsäuren zum Kollodium 24.  
 Mischfäden 34.  
 Naphthalin 49, 50.  
 Naphthylamin 156.  
 Natriumacetat 32.  
 Natriumbisulfid 29.  
 Natriumkarbonat zum Fällen von Zellulosefäden 124.  
 Natriumlaktat 43.  
 Natriumnitrit 47.  
 Natronzellulose 88, 135.  
 Neutralisieren 28, 38, 51.  
 Nickelhydroxydul 117.  
 Nickeloxydulammoniak 117.  
 Nitrierapparat 26.  
 Nitrierung der Zellulose 32, 42, 56.  
 Nitrobenzol 42.  
 Nitroglukose 2.  
 Nitroglyzerin 42.  
 Nitrozellulose, Kunstseide aus 2—77.  
 —, schwachalkalische 50.  
 —, wasserhaltige 18, 50, 51, 52, 53.  
 Ölsäure, 164, 165.  
 Olein 108.  
 Ozon 90.  
 Palmöl 58.  
 Paraffine 165.  
 Pergamentieren von Zellulosefäden 214.  
 Petroläther 61.  
 Petroleum 35.  
 Phosphorsäure 81.  
 Pflanzenöl 49.  
 Pflanzenschleim, Fäden aus 169, 175.  
 Polarisirtes Licht 225.  
 Proteinkörper 57.  
 Pyridin 156.  
 Pyroxylinhydrat 19.  
 Quecksilberchlorid 29.  
 Quellungsmittel für Nitrozellulose 63.  
 Rizinusöl 25, 28, 29, 47, 57, 58, 127, 164.  
 Roßhaar, künstliches 214—218.  
 Salpetersäure zur Denitrirung 5.  
 Sandarach 32.  
 Schwämme beim Spinnen 23.  
 Schwefelammonium 2.  
 Schwefeldioxyd 48.  
 Schwefelkohlenstoff 28, 61.  
 — zum Kollodium 23.  
 Schwefelsäure 42, 49.  
 — zum Fällen von Zelluloselösungen 98, 104.  
 Schweizers Reagens 83, 236.  
 Schwimmer als Zuflußregler 199.  
 Seide 117.  
 Seidenabfälle 34, 84, 87, 180.  
 Seidenlösung 35, 129, 180.  
 Seidenraupen, Fäden aus 171.  
 Seifenfirnis 57.  
 Seifenwasser 30.  
 Silbersulfid 60.  
 Sirius 214, 234.  
 Soie de France 31.  
 Spinnapparate 182—214, 227, 237.  
 — für Chlorzinkzelluloselösungen 134.  
 — für Gelatinelösungen 167.  
 — für Kupferoxydammoniakzelluloselösungen 87, 104, 109, 111.  
 — für Nitrozelluloselösungen 6, 30, 33, 35, 39, 57, 58, 59, 68, 227.  
 — für Viskose 146, 152, 154, 159, 162.  
 Spinnndüsen 48, 57.  
 —, besonders geformte 58, 209.  
 Spinntopf 202.  
 Spinnverfahren 203, 208, 236.  
 —, mittels elektrischer Entladungen 210.  
 Spulmaschine 18.  
 Stickstoffverbindungen 64.  
 Strecken von Zellulosefäden 102, 105, 132, 158.  
 Streckspinnverfahren 36, 108, 110, 134.  
 Sulfhydrate zur Denitrirung 21, 41, 47, 48, 49, 59.  
 Sulfokarbonate zur Denitrirung 20.  
 Sulfozellulose 79.  
 Sulfurete, Polysulfurete zur Denitrirung 20, 47, 48, 59.

- T**annin 3, 57.  
 Terpene 165.  
 Terpentin 63, 165.  
 Terpentinöl 35, 165.  
 Tetraacetylzellulose 164.  
 Tetrachlorkohlenstoff 42.  
 Tetranitrozellulose 5, 39.  
 Thymol 164.  
 Toluol 42, 57, 61.  
 Tonerdehydrat 29.  
 Triacetylzellulose 165.  
 Trinitrozellulose 25, 26, 39.  
 Trockenspinverfahren 51.  
 Trocknen von Kunstseide 6, 18, 24, 59, 83, 95, 96, 104, 106, 132, 142, 144.  
 Türkischrotöl 158.  
**V**anduraseide 166.  
 Verhalten der Kunstseiden 225.  
 Viskoid 135, 138.  
 Viskose, Kunstseide aus 140—162, 237.  
 Vorbehandlung aufzulösender Zellulose 86, 89, 90, 92, 93, 103, 105, 118, 123, 125, 129, 130.  
 — zu nitrierender Zellulose 22, 26, 32, 35, 56.  
 Vulkanisierte trocknende Öle 39.  
**W**acholderöl 35.  
 Waschen von Zellulosefäden 90, 91, 125.  
 Wasserdichtmachen von Zellulosefäden 132.  
 Wasserglas 24, 38.  
 Wiedergewinnung von Ammoniak 87, 103, 104.  
 — von Filtermaterial 77.  
 — von Kupfer 83, 87, 105.  
 — von Lösungsmitteln 12, 14, 33, 43, 47, 48, 57, 59, 68, 75, 76, 133, 213.  
 — von Metalloxydulsalzen 64.  
 — von Stickstoffverbindungen 64.  
 — von Zinksalzen 133.  
**Z**elluloidabfälle 49.  
 Zelluloidlösung 50.  
 Zelluloseacetate 166.  
 —, Kunstseide aus 164—166.  
 Zellulosehydrat 89, 129, 130, 162.  
 Zellulosehydratlösungen, Kunstseide aus 162—164.  
 Zellulosenatriumxanthogenate 143.  
 Zellulose und Schwefelsäure, Kunstseide aus 78—83.  
 Zinkchlorid 2, 43, 64.  
 Zinksalze 131.  
 Zinnchlorür 4, 23, 46.  
 Zucker 61.

# Patentliste.

## Deutsche Patente.

30291	S. 2.	111333	S. 194.	152432	S. 232.
38368	S. 2, 3.	111409	S. 90, 99.	152743	S. 145, 146.
40373	S. 24.	111790	S. 91.	153817	S. 146.
46125	S. 2, 5.	113208	S. 113.	154507	S. 108, 110,
52977	S. 26.	113786	S. 131.		113.
55293	S. 58.	115989	S. 100.	155745	S. 162.
55949	S. 31, 32.	118836	S. 128, 130.	157157	S. 110, 113.
56331	S. 2, 6.	118837	S. 130.	160244	S. 146.
56655	S. 2, 20, 22.	119098	S. 92.	162866	S. 119.
58508	S. 31, 34.	119099	S. 93.	163293	S. 204.
64031	S. 2, 22.	119230	S. 93.	163467	S. 154.
70999	S. 135, 140.	121429	S. 95, 96.	163661	S. 147.
72572	S. 78.	121430	S. 96.	164321	S. 152.
81599	S. 2, 18.	125309	S. 215.	165331	S. 68.
82555	S. 31, 39.	125310	S. 97, 99.	165577	S. 125.
82857	S. 81.	125392	S. 63.	168173	S. 55.
88225	S. 25, 166.	125947	S. 196.	168830	S. 207.
88556	S. 60.	129420	S. 216.	169567	S. 99.
92590	S. 138.	133427	S. 201.	169906	S. 104.
93009	S. 42, 60.	134312	S. 106.	169931	S. 51.
93795	S. 171.	135316	S. 44.	170051	S. 178.
96208	S. 182, 186,	137461	S. 234.	170395	S. 235.
	187.	138507	S. 199.	171639	S. 48.
98642	S. 84, 99.	139442	S. 65.	171752	S. 53.
101844	S. 186.	139899	S. 67.	172264	S. 209.
102573	S. 187.	140038	S. 192.	172265	S. 237.
108511	S. 140.	140347	S. 117.	173628	S. 113.
109996	S. 87, 124.	143763	S. 189.	174508	S. 236.
111248	S. 195.	148587	S. 175.	175296	S. 236.
111313	S. 89, 92, 128.	148889	S. 203.		

## Britische Patente.

1855.	1884.	1885.
283 S. 1.	4121 S. 2.	6045 S. 3.
	12675 S. 2.	
1883.	13133 S. 2.	1886.
5978 S. 2.	16805 S. 2, 128.	2211 S. 3.

	<b>1888.</b>	26381 S. 61.	17503 S. 144.
5270	S. 3.	28631 S. 84.	26982 S. 51.
	<b>1889.</b>		28364 S. 189.
		<b>1898.</b>	<b>1903.</b>
2570	S. 26.	1020 S. 140, 147.	7023 S. 143.
2571	S. 26.	3770 S. 61.	9017 S. 204, 207.
		6700 S. 169.	16588 S. 203.
	<b>1890.</b>		16604 S. 145.
1656	S. 3.	<b>1899.</b>	16605 S. 159.
5376	S. 3.	58 S. 186.	
		6557 S. 89.	<b>1904.</b>
	<b>1891.</b>	6641 S. 90.	5286 S. 147.
11831	S. 31.	6735 S. 95.	5730 S. 150.
19560	S. 3.	13330 S. 92.	17152 S. 152.
		13381 S. 87.	21988 S. 122.
	<b>1892.</b>	14525 S. 113, 117.	22637 S. 46.
8700	S. 135.	18260 S. 128.	25296 S. 178.
22736	S. 31.	18884 S. 93.	27565 S. 58.
		20630 S. 96.	28712 S. 133.
	<b>1893.</b>	24101 S. 91.	28733 S. 165.
24033	S. 31.		
24638	S. 3, 18.	<b>1900.</b>	<b>1905.</b>
		1763 S. 100.	1283 S. 99.
	<b>1894.</b>	8799 S. 44.	1284 S. 217.
15522	S. 166, 170.	9087 S. 45.	1501 S. 102.
24009	S. 31.	15343 S. 46.	1686 S. 48.
		17759 S. 216.	1745 S. 217.
	<b>1895.</b>	20461 S. 215.	2192 S. 52.
11038	S. 60.	20801 S. 93.	4746 S. 103.
		23157 S. 196.	4755 S. 103.
	<b>1896.</b>		4761 S. 104.
2595	S. 31.	<b>1901.</b>	4765 S. 105.
4713	S. 138.	1850 S. 134.	5766 S. 162.
6858	S. 42.	4303 S. 97.	6356 S. 104.
7429	S. 61.	5076 S. 50.	15029 S. 53.
10868	S. 31.	9482 S. 175.	15372 S. 76.
12056	S. 61.	10029 S. 199.	16583 S. 156.
22540	S. 62.	12695 S. 63.	17381 S. 209.
		21628 S. 165.	
	<b>1897.</b>	<b>1902.</b>	<b>1906.</b>
2713	S. 170, 171.	2476 S. 51.	6942 S. 236.
3832	S. 182.	2529 S. 142.	8045 S. 237.
17901	S. 128, 131.	8083 S. 108, 110.	10094 S. 237.
		17501 S. 162.	

**Französische Patente.**

165349	S. 2.	195654	S. 26.	199494,	Zus. v.
165349,	Zus. v.	195655	S. 26.	12. IX. 89,	S. 3.
23. XII. 84,	S. 2.	195655,	Zus. v. 16. X. 90,	199494,	Zus. v.
165349,	Zus. v. 7. V. 85,	S. 26, 30.		9. I. 90,	S. 3.
S. 2.		195656	S. 26.	199494,	Zus. v.
172207	S. 2.	199494	S. 2.	25. I. 90,	S. 3.

201740 S. 3.	231230, Zus. v.	350723 S. 47.
201740, Zus. v.	3. III. 97, S. 3.	350723, Zus. Nr. 4445,
3. IV. 90, S. 3.	231230, Zus. v.	S. 48.
201740, Zus. v.	6. V. 97, S. 3, 21.	350888 S. 102.
24. III. 91, S. 3.	231230, Zus. v.	350889 S. 102.
203202 S. 3.	2. X. 97, S. 21.	351206 S. 217.
203202, Zus. v.	243612 S. 31.	351207 S. 217.
13. II. 90, S. 3.	243677 S. 31.	351208 S. 99.
203741 S. 83.	248830 S. 166.	351265 S. 52.
207624 S. 3.	258287 S. 57.	352528 S. 104.
208405 S. 3.	272718 S. 84.	353187 S. 105.
208405, Zus. v.	278371 S. 87.	353973 S. 125.
25. X. 90, S. 3.	286692 S. 95.	354336 S. 180.
208856 S. 26.	286925 S. 89.	354398 S. 77.
208857 S. 26.	292988 S. 92, 128.	354424 S. 49.
216156 S. 3, 18.	313453 S. 51.	354942 S. 181.
216156, Zus. v.	313464 S. 214.	355016 S. 49.
18. XII. 91,	323474 S. 144.	355064 S. 124.
S. 3, 18.	327301 S. 51.	356323 S. 53.
216564 S. 3.	330714 S. 165.	356402 S. 104.
217557 S. 78.	330753 S. 143.	356404 S. 178, 180.
218759 S. 59.	334515 S. 145.	356508 S. 181.
221488 S. 3, 21.	340690 S. 147.	356835 S. 76.
221488, Zus. v.	342077 S. 58.	357056 S. 156.
2. X. 93, S. 3, 21.	342112 S. 180.	357171 S. 125.
221901 S. 31.	344138 S. 123.	357172 S. 209.
224460 S. 31.	344660 S. 46.	357837 S. 105.
224837 S. 24.	344845 S. 47.	358987 S. 59.
225567 S. 3.	345687 S. 123.	360395 S. 49.
228705 S. 24.	346693 S. 47.	360396 S. 50.
231230 S. 3, 23, 44.	346693, Zus. Nr. 3862.	361048 S. 90.
231230, Zus. v.	S. 47.	361061 S. 105, 235.
30. VII. 93, S. 3.	346722 S. 103.	361319 S. 237.
231230, Zus. v.	347960 S. 101, 123.	361323 = DRP. 168173,
30. IX. 93, S. 3.	349134 S. 67.	S. 55.
231230, Zus. v.	350220 S. 122.	361324 = DRP. 171752,
22. XII. 93, S. 3,	350298 S. 75.	S. 53.
24, 44, 60, 62.	350383 S. 48.	361329 S. 235.
231230, Zus. v.	350383, Zus. Nr. 5491.	362721 S. 232.
19. VI. 95, S. 3, 24.	S. 48.	

## Amerikanische Patente.

365832 S. 61.	559392 S. 31.	625345 S. 169.
367534 S. 61.	562626 S. 31, 42.	628463 S. 24.
430508 S. 61.	562732 S. 31.	646351 S. 92.
439882 S. 61.	563214 S. 26.	646381 S. 87.
455245 S. 3.	571530 S. 78.	646799 S. 128.
460629 S. 3.	593106 S. 60.	650715 S. 96.
508124 S. 59.	594888 S. 171.	657818 S. 89.
516079 S. 61.	611814 S. 166.	658632 S. 100.
516080 S. 61.	617009 S. 84.	661214 S. 90.
531158 S. 3.	625033 S. 131.	663739 S. 44.

665 975	S. 46.	712 220	S. 164.	792 149	S. 164.
672 350	S. 93.	712 756	S. 181.	792 888	S. 157.
672 946	S. 117.	713 999	S. 216.	795 526	S. 103.
680 719	S. 215.	716 138	S. 189.	798 027	S. 157.
691 257	S. 95.	716 778	S. 143.	798 868	S. 127.
697 580	S. 134.	724 020	S. 144, 145.	804 191	S. 217.
698 254	S. 97.	725 016	S. 142.	805 456	S. 158.
699 155	S. 51.	732 784	S. 210.	806 533	S. 99.
702 163	S. 182.	759 332	S. 156.	808 148	S. 158.
702 382	S. 196.	767 421	S. 147.	808 149	S. 158.
705 748	S. 91.	779 175	S. 122.	813 878	S. 125.
710 819	S. 108, 110.	791 385	S. 218.		

**Österreichische Patente.**

138	S. 176.	8359	S. 216.	18082	S. 203.
2739	S. 113.	8596	S. 92, 93.	18454	S. 124.
3636	S. 89.	9548	S. 196.	19037	S. 150.
3638	S. 87.	10263	S. 100.	19041	S. 147.
5195	S. 215.	11066	S. 128, 130.	20407	S. 162.
5640	S. 194.	11879	S. 96.	21118	S. 51.
6064	S. 93.	12388	S. 199.	21119	S. 108.
6150	S. 97.	13163	S. 63.	21182	S. 159.
6843	S. 90.	14566	S. 210.		
6947	S. 50.	16112	S. 145.		

**Schweizerische Patente.**

1958	S. 3, 6.	4984	S. 31.	22503	S. 46.
2123	S. 3.	10506	S. 3.	22680	S. 46.
3667	S. 3, 18.	12728	S. 166.	30768	S. 147.
3740	S. 31, 34.	16077	S. 87.	33571	S. 68.
4412	S. 3.	18042	S. 169.		

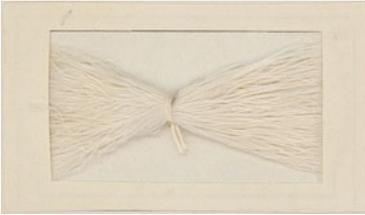
**Belgisches Patent.**

168556 S. 208.

---

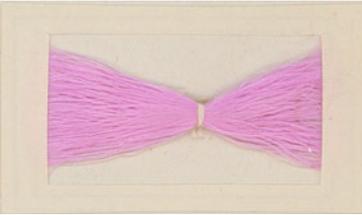
## I. Beilage.

Nr. 1.



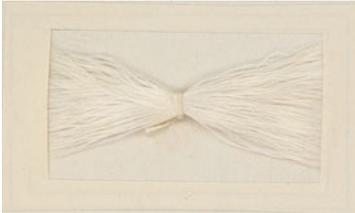
Chardonnet-Seide, roh.  
(Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G.,  
Frankfurt a. M.)

Nr. 2.



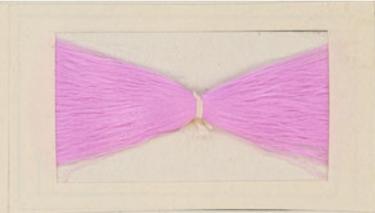
Chardonnet-Seide, gefärbt.  
(Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G.,  
Frankfurt a. M.)

Nr. 3.



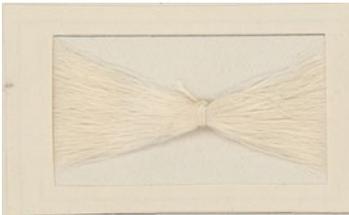
Lehner-Seide, roh.  
(Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G.,  
Frankfurt a. M.)

Nr. 4.



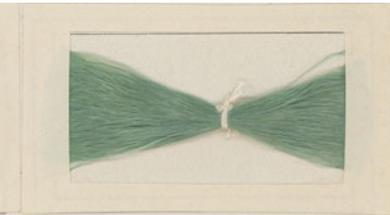
Lehner-Seide, gefärbt.  
(Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G.,  
Frankfurt a. M.)

Nr. 5.



Glanzstoff, roh.  
(Vereinigte Glanzstofffabriken A.-G.,  
Elberfeld.)

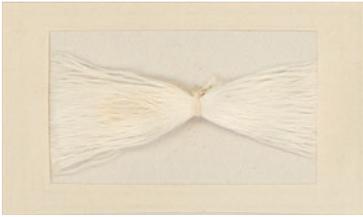
Nr. 6.



Glanzstoff, gefärbt.  
(Vereinigte Glanzstofffabriken A.-G.,  
Elberfeld.)

## II. Beilage.

Nr. 7.



Viskoseseide, roh.  
*(Fürst Guido Donnersmarcksche  
Kunstseide- und Acetatwerke, Sydowsaue  
bei Stettin.)*

Nr. 8.



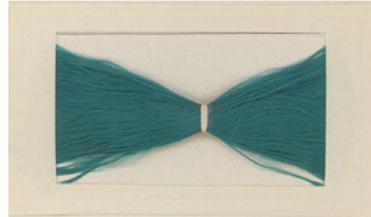
Viskoseseide, gefärbt.  
*(Fürst Guido Donnersmarcksche  
Kunstseide- und Acetatwerke, Sydowsaue  
bei Stettin.)*

Nr. 9.



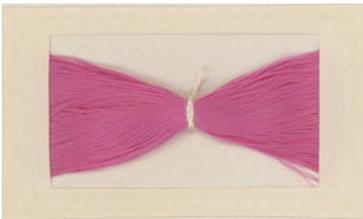
Viskoseseide, gefärbt.  
*(Fürst Guido Donnersmarcksche  
Kunstseide- und Acetatwerke, Sydowsaue  
bei Stettin.)*

Nr. 10.



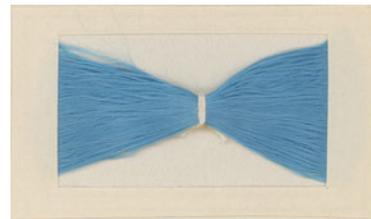
Viskoseseide, gefärbt.  
*(Fürst Guido Donnersmarcksche  
Kunstseide- und Acetatwerke, Sydowsaue  
bei Stettin.)*

Nr. 11.



Viskoseseide, gefärbt.  
*(Fürst Guido Donnersmarcksche  
Kunstseide- und Acetatwerke, Sydowsaue  
bei Stettin.)*

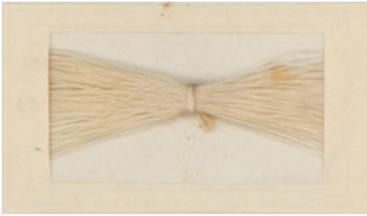
Nr. 12.



Viskoseseide, gefärbt.  
*(Fürst Guido Donnersmarcksche  
Kunstseide- und Acetatwerke, Sydowsaue  
bei Stettin.)*

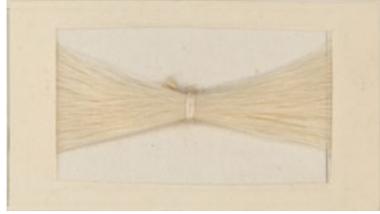
### III. Beilage.

Nr. 13.



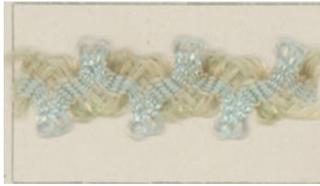
Meteor, roh.  
*Roßhaarimitation der Vereinigten  
Kunstseidefabriken A.-G., Frankfurt a. M.*

Nr. 14.



Sirius, roh.  
*Roßhaarimitation der Vereinigten  
Glanzstofffabriken A.-G., Elberfeld.*

Nr. 15.



Tresse aus Glanzstoff.

Nr. 16.



Tresse aus Tubizer Kunstseide (Kollodiumseide).

Nr. 17.

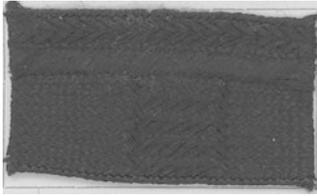


Tresse aus Glanzstoff.

*Verlag von Julius Springer in Berlin.*

#### IV. Beilage.

Nr. 18.



Tresse aus Glanzstoff.

Nr. 19.



Zwischensatz aus Frankfurter Kunstseide.

Nr. 20.



Zwischensatz aus Frankfurter Kunstseide.

*Verlag von Julius Springer in Berlin.*

Verlag von Julius Springer in Berlin.

---

## Die Färberei und Bleicherei der Gespinnstfasern.

Von **J. J. Hummel**,

Professor der Färberei und Direktor der Abteilung für Färberei am Yorkshire College in Leeds.

Deutsche Bearbeitung von **Dr. Edmund Knecht**,

Direktor der Abteilung für Chemie und Färberei an der Manchester Technical School.

**Zweite, vermehrte Auflage.**

Mit zahlreichen Holzschnitten. — In Leinwand gebunden Preis M. 8,—.

---

## Bleichen und Färben der Seide und Halbseide in Strang und Stück.

Von **Carl H. Steinbeck**.

Mit zahlreichen Textfiguren und 80 Ausführungen auf 10 Tafeln.

In Leinwand gebunden Preis M. 16,—.

---

## Theorie und Praxis der Garnfärberei mit den Azo-Entwicklern.

Von **Dr. F. Erban**,

Ingenieur-Chemiker.

Mit 168 Textfiguren. — In Leinwand gebunden Preis M. 12,—.

---

## Der Zeugdruck.

Bleicherei, Färberei, Druckerei und Appretur baumwollener Gewebe.

Von **Antonio Sansone**,

ehem. Direktor der Färbereischule in Manchester, z. Zt. bei der Akt.-Ges. für Anilinfabrikation in Berlin.

Deutsche Ausgabe von **B. Pick**,

Chemiker und Kolorist, ehem. Assistenten der Chemieschule in Mülhausen i. E.

Mit Textabbildungen, 23 Figurentafeln und 12 Musterkarten.

In Leinwand gebunden Preis M. 10,—.

---

## Färbereichemische Untersuchungen.

Anleitung zur Untersuchung, Bewertung und Anwendung der wichtigsten Färberei-,  
Druckerei-, Bleicherei- und Appretur-Artikel.

Von **Dr. Paul Heermann**.

Mit Abbildungen auf zwei Tafeln. — In Leinwand gebunden Preis M. 4,—.

---

## Koloristische und textilchemische Untersuchungen.

Von **Dr. Paul Heermann**.

Mit 9 Textfiguren und 3 Tafeln. — In Leinwand gebunden Preis M. 10,—.

---

**Spektralanalytischer**

## Nachweis künstlicher organischer Farbstoffe.

Zum Gebrauche bei wissenschaftlichen und gewerblichen Untersuchungen

bearbeitet von **J. Formánek**,

Ing.-Chem., k. k. Inspektor a. d. staatlichen Untersuchungs-Anstalt für Lebensmittel in Prag.

Mit Textfiguren und 58 lithographierten Tafeln. — In Leinwand gebunden Preis M. 10,—.

---

**Zu beziehen durch jede Buchhandlung.**

Verlag von Julius Springer in Berlin.

---

## Chemie der organischen Farbstoffe.

Von **Dr. Rudolf Nietzki**,  
o. Professor an der Universität zu Basel.

**Fünfte, umgearbeitete Auflage.**

In Leinwand gebunden Preis M. 8,—.

---

## Taschenbuch für die Färberei und Farbenfabrikation.

Unter Mitwirkung von **H. Surbeck**, dipl. Chemiker, herausgegeben

von **Dr. R. Gnehm**,  
Professor der technischen Chemie am Eidgen. Polytechnikum in Zürich.

Mit Textfiguren. — In Leinwand gebunden Preis M. 4,—.

---

## Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige.

An der Hand der systematisch geordneten und mit kritischen Anmerkungen  
versehene Deutschen Reichs-Patente dargestellt

von **Dr. P. Friedlaender**,

Vorstand der chemischen Abteilung des K. K. Technolog. Gewerbemuseums in Wien.

Teil I: 1877-1887 M. 40,—; II: 1887-1890 M. 24,—; III: 1891-1894 M. 40,—; IV: 1894-1897 M. 50,—;  
V: 1897-1900 M. 40,—; VI: 1900-1902 M. 50,—; VII: 1902-1904 M. 32,—.

---

## Die Mercerisation der Baumwolle

mit spezieller Berücksichtigung der in- und ausländischen Patente.

Von **Paul Gardner**,  
Technischem Chemiker.

Mit 57 Textfiguren. — In Leinwand gebunden Preis M. 6,—.

---

## Die Streichgarn- und Kunstwoll-Spinnerei in ihrer gegenwärtigen Gestalt.

Praktische Winke und Ratschläge im Gebiet dieser Industrie.

Von **Emil Hennig**,  
Spinnerei-Direktor in Guben.

Mit 40 in den Text gedruckten Abbildungen. — In Leinw. gebunden Preis M. 5,—.

---

## Kurze Anleitung zur Appretur-Analyse.

Von **Dr. Wilhelm Massot**,  
Lehrer an der preuß. höheren Fachschule für Textilindustrie (Färberei- und Appreturschule) Crefeld.  
In Leinwand gebunden Preis M. 2,60.

---

## Die Apparatefärberei.

Von **Dr. Gustav Ullmann**.

Mit 128 Textfiguren. — In Leinwand gebunden Preis M. 6,—.

---

**Zu beziehen durch jede Buchhandlung.**

Verlag von Julius Springer in Berlin.

---

**Fortschritte in der Fabrikation  
der anorganischen Säuren, der Alkalien, des Ammoniaks  
und verwandter Industriezweige.**

An der Hand der systematisch geordneten Patentliteratur dargestellt

von **Viktor Höbbling**,

K. K. Technischem Rat, ständigem Mitglied des K. K. Patentamtes und Honorarprofessor am  
K. K. Technologischen Gewerbemuseum in Wien.

1895—1903.

Mit zahlreichen Textfiguren. — Preis M. 30,—; in Leinwand gebunden M. 32,40.

---

**Die Fabrikation der Bleichmaterialien.**

Von **Viktor Höbbling**,

K. K. Oberkommissär und ständigem Mitglied des K. K. Patentamtes, Honorarprofessor am  
K. K. Technologischen Gewerbemuseum und an der Exportakademie des K. K. Österr. Handels-  
museums in Wien.

Mit 240 Textfiguren. — In Leinwand gebunden Preis M. 8,—.

---

**Praxis und Theorie der Leder-Erzeugung.**

Ein Leitfaden für Lohe-, Weiß-, Sämisches- und Glacé-Gerber

von **Josef Jettmar**,

Ing.-Chemiker, Fabrikdirektor u. korresp. Sekretär des  
„Intern. Vereines der Lederindustrie-Chemiker“ für Österreich-Ungarn.

Mit 51 Textfiguren. — In Leinwand gebunden Preis M. 10,—.

---

**Leitfaden für gerbereichemische Untersuchungen.**

Von **H. R. Procter**, F. I. C., F. C. S.,

Professor für Lederindustrie am Yorkshire College in Leeds, Examinator für Lederindustrie  
in „The City and Guilds of London Technical Institute“ etc.

Deutsche Ausgabe bearbeitet von **Dr. Johannes Paessler**,

Vorstand der deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie zu Freiberg in Sachsen.

Mit 30 Textfiguren. — In Leinwand gebunden Preis M. 8,—.

---

**Papierprüfung.**

Eine Anleitung zum Untersuchen von Papier.

Von **Wilhelm Herzberg**,

Professor, Vorsteher der Abteilung für Papierprüfung am Königlichen Materialprüfungsamt  
in Groß-Lichterfelde bei Berlin.

**Zweite, vollständig neubearbeitete Auflage.**

Mit 65 Textfiguren und 16 Tafeln. — In Leinwand gebunden Preis M. 10,—.

---

**Der Betriebs-Chemiker.**

Ein Hilfsbuch für die Praxis des chemischen Fabrikbetriebes.

Von **Dr. Richard Dierbach**,

Fabrikdirektor.

Mit 117 Textfiguren. — In Leinwand gebunden Preis M. 8,—.

---

**Zu beziehen durch jede Buchhandlung.**

Verlag von Julius Springer in Berlin.

---

## Anilinschwarz

und seine Anwendung in Färberei und Zeugdruck.

Von

**Dr. E. Noelting,**

und

**Dr. A. Lehne,**

Direktor der Städtischen Chemieschule  
in Mülhausen i. E.,

Geh. Regierungsrat, Abteilungs-Vorsitzendem  
im Kaiserlichen Patentamt.

**Zweite, völlig umgearbeitete Auflage.**

*Mit 13 Textfiguren und 32 Zeugdruckmustern und Ausführungen auf 4 Tafeln.*

In Leinwand gebunden Preis M. 8,—.

---

## Tabellarische Übersicht über die künstlichen organischen Farbstoffe und ihre Anwendung in Färberei und Zeugdruck.

Von **Dr. Adolf Lehne,**

Geh. Regierungsrat im Kaiserlichen Patentamt, Herausgeber der Färber-Zeitung.

*Mit Ausführungen jedes einzelnen Farbstoffes und Zeugdruckmustern.*

Vergriffen.

### Erster Ergänzungsband:

Broschiert in 4 Lieferungen Preis M. 21,—; elegant in Halbleder gebunden M. 25,—.

### Zweiter Ergänzungsband:

Broschiert in 3 Lieferungen Preis M. 18,—; elegant in Halbleder gebunden M. 22,—.

---

## Färber-Zeitung.

Zeitschrift

für

Färberei, Zeugdruck und den gesamten Farbenverbrauch.

Unter Mitwirkung von

**Dr. Heinrich Lange,**

Direktor der Königl. Färberei- und Appreturschule in Crefeld,

herausgegeben

von

**Dr. Adolf Lehne.**

Jeden Monat 2 Hefte von je 16—20 Seiten Umfang.

*Jedem Heft wird eine Tafel mit 8 Mustern beigegeben.*

Preis des Jahrganges von 24 Heften M. 16,—

Die „Färber-Zeitung“ erfreut sich einer großen Beliebtheit unter dem ständig wachsenden Leserkreis. Durch regelmäßige Beiträge der namhaftesten Fachleute ist sie in den Stand gesetzt, rasch und zuverlässig über alle wichtigen Neuheiten auf dem Gebiete der Färberei und Druckerei zu berichten. Mit Vorliebe werden aber auch alte bewährte Farbstoffe usw. und Verfahren besprochen. Bei der Auswahl der Originalartikel hat die Färber-Zeitung in erster Linie die allgemeine Belehrung im Auge, während die Erläuterungen zur Musterbeilage den in der Praxis stehenden Färber und Koloristen über Einzelfragen, über die wichtigsten Eigenschaften der Farbstoffe und ihre Verwendung in rückhaltloser Weise aufklären sollen. Mancher zeitraubende und kostspielige Versuch und manche unangenehme Erfahrung wird auf diese Art dem einzelnen erspart bleiben. Außerdem bringt die Färber-Zeitung sorgfältige Referate aus den Fachzeitschriften und Patenten des In- und Auslandes, die für den Farbkonsumenten von Wert sind.

---

**Zu beziehen durch jede Buchhandlung.**

Inhaltsverzeichnis.	VII
	Seite
Dehnbarkeit und Festigkeit . . . . .	222
Dicke der Einzelfäden . . . . .	224
Verhalten im polarisierten Licht . . . . .	225
Brennbarkeit . . . . .	225
Verhalten gegen chemische Reagentien . . . . .	225
Mikroskopie der Kunstseiden . . . . .	226
Das Färben der künstlichen Seide . . . . .	228

III. Abschnitt.

<b>Die Verwendung der Kunstseide . . . . .</b>	<b>233</b>
Nachtrag . . . . .	235
Namenregister . . . . .	238
Sachregister . . . . .	240
Patentliste . . . . .	244

Berichtigung.

Seite 104, Zeile 6 von oben lies: S. 98 statt S. 198.