

Die künstliche Seide
Ihre Herstellung, Eigenschaften
und Verwendung
von
Dr. Karl Süvern

Die künstliche Seide.

Ihre Herstellung, Eigenschaften
und Verwendung.

Mit besonderer Berücksichtigung der Patent-Literatur

bearbeitet

von

Dr. Karl Süvern,

Regierungsrat.

Dritte, stark vermehrte Auflage.

Mit 214 Textfiguren.



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH
1912

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

ISBN 978-3-662-36060-6
DOI 10.1007/978-3-662-36890-9

ISBN 978-3-662-36890-9 (eBook)

Vorwort zur dritten Auflage.

Die allgemeine Anordnung des Buches ist unverändert geblieben, die beifällige Aufnahme, welche die zweite Auflage gefunden hat, ließ wesentliche Änderungen nicht angezeigt erscheinen. Nur eine Unterteilung der einzelnen Abschnitte, wie sie aus dem Inhaltsverzeichnis ersichtlich ist, schien bei dem stark angewachsenen Stoffe geboten, ich hoffe dadurch ein rascheres Zurechtfinden in den einzelnen Gebieten ermöglicht zu haben. Hinzugekommen ist ein Abschnitt über neuere Produkte der Kunstseidenindustrie, ferner eine tabellarische Übersicht der Zellulosefettsäureester, für deren Bearbeitung ich Herrn Dr. Schottländer, technischem Hilfsreferenten im Kaiserlichen Patentamt, zu besonderem Danke verpflichtet bin. Bei der Bearbeitung des Abschnittes über die Verwendung der Kunstseide waren mir Angaben sehr wertvoll, die mir Herr Professor Dr. Bronnert von den Vereinigten Glanzstoff-Fabriken A.-G. und Herr Privatdozent Dr. E. Berl von der Fabrique de soie artificielle de Tubize gemacht haben. Beiden Herren sage ich auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank. Gekürzt wurde der Abschnitt über das Färben und über Untersuchung und Unterscheidung der Kunstseiden, weil hierüber leicht zugängliche, vorzügliche Spezialliteratur vorhanden ist. Auch auf die Beigabe von Mustern wurde verzichtet, sie schien entbehrlich, da jedem, der sich mit Gespinnstfasern beschäftigt, die Erzeugnisse der Kunstseidenindustrie jetzt bekannt sind.

Berlin-Lichterfelde W, Dezember 1911.

K. Süvern.

Inhaltsverzeichnis.

Erster Abschnitt.

Die Herstellung der künstlichen Seide.

	Seite
a) Aus Nitrozellulose	1
Verfahren und Vorrichtungen zur Herstellung künstlicher Seide aus Nitrozellulose im allgemeinen.	
Nach Chardonnet	3
Nach Gérard	25
Nach du Vivier	26
Nach Lehner	31
Nach Petit	43
Nach Sénéchal de la Grange	43
Nach Valette	43
Nach Turgard	44
Nach Cazeneuve	44
Nach Gorrard	45
Nach Germain	45
Nach Cadoret	46
Vorbehandlung von Zellulose für die Nitrierung, Herstellung von Nitrozellulose für künstliche Seide, Behandlung der Nitrozellulose.	
Nach Berl	48
Nach Société anonyme de produits chimiques de Droogenbosch	49
Nach Douge	50
Nach Stoerk	50
Nach Lacroix	52
Nach Dietl	52
Nach Kunstfäden-Gesellschaft m. b. H.	52
Herstellung der Nitrozelluloselösung, besondere Lösungs- mittel.	
Nach Bronnert und Schlumberger	53
Nach Duquesnoy	55
Nach Fabrique de soie artificielle de Tubize	56
Nach Huwart	57
Nach Sauverzac	57
Nach Strehlenert	57
Nach Société anonyme des plaques et papiers photographiques A. Lumière et ses fils	58

	Seite
Verfahren und Einrichtungen zum Verspinnen von Nitrozelluloselösungen, besondere Arten der Fadenbildung, Spulen, Zwirnen.	
Nach Mertz	62
Nach Oberlé und Newbold	63
Nach Breuer	64
Nach Crespin	64
Nach Société anonyme des plaques et papiers photographiques A. Lumière et ses fils	65
Nach Desmarais, Morane und Denis	72
Nach Morane	77
Nach Denis	79
Nach Boullier	86
Nach Boullier und Lafais	87
Nach Bouillot	89
Nach Vittenet	89
Nach Cordonnier-Wibaux	92
Nach Fivé	92
Nach Société anonyme des celluloses Planchon	94
Nach Krafft	97
Nach Société anonyme des plaques et papiers photographiques A. Lumière et ses fils	99
Nach Sauverzac	102
Nach Loewe	103
Verfahren und Einrichtungen zum Denitrieren und Unver- brennlichmachen sowie sonstige Nachbehandlung künstlicher Seide aus Nitrozellulose.	
Nach Turgard	107
Nach Knöfler	108
Nach Richter	109
Nach Compagnie de la soie de Beaulieu	115
Nach Bernstein	118
Nach Société anonyme pour l'étude industrielle de la soie Serret	122
Nach Germain	123
Nach Plaisetty	123
Nach Loncle und Chartrey	124
Verfahren und Einrichtungen zur Wiedergewinnung der bei der Herstellung künstlicher Seide aus Nitrozellulose ver- wendeten Lösungsmittel, sonstiger Chemikalien und Filter- stoffe, Abwasserreinigung.	
Nach Denis	125
Nach Dervin	131
Nach Douge	133
Nach Aurenque	135
Nach Bouchaud-Praceiq	135
Nach Vittenet	139
Nach Bucquet	143
Nach Diamanti und Lambert	145
Nach Société l'air liquide	147
Nach Crépelle-Fontaine	149

	Seite
Nach Société anonyme fabrique de soie artificielle de Tubize	150
Nach A. de Chardonnet	151
Nach Société pour la fabrication en Italie de la soie artificielle par le procédé de Chardonnet	153
Nach Société anonyme pour la fabrication de la soie de Char- donnet	155
Nach Fournaud	155
Nach Sauverzac	156
Nach Société anonyme pour la fabrication de la soie de Char- donnet	156
Nach Société anonyme hongroise pour la fabrication de la soie de Chardonnet	157
Nach Société anonyme fabrique de soie artificielle de Tubize	158
b) Aus nicht nitrierten pflanzlichen Ausgangsstoffen	159
1. Aus Lösungen von Zellulose in Kupferoxydammoniak	159
Verfahren und Vorrichtungen zur Herstellung künstlicher Seide aus Kupferoxydammoniakzelluloselösungen im allge- meinen.	
Nach Despassis	159
Nach Pauly (Bronnert, Fremery und Urban)	161
Nach Bronnert, Fremery und Urban	164
Nach Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.	165
Nach Thiele (Gebr. Übel)	172
Nach Thiele und Linkmeyer	179
Nach Linkmeyer	180
Nach Société générale de la soie artificielle Linkmeyer	181
Nach Linkmeyer und Pollak	187
Nach Friedrich	188
Nach Mertz	189
Nach Kracht	189
Nach Bernstein	190
Nach Dreaper	190
Nach Berenguer	191
Nach Foltzer	191
Nach Follet und Ditzler	194
Nach Bemberg	198
Nach Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G.	204
Nach Hanauer Kunstseidefabrik G. m. b. H.	206
Nach Bechtel	212
Vorbereitung von Zellulose für das Auflösen in Kupferoxyd- ammoniaklösung.	
Nach Fremery und Urban	213
Nach Fremery, Urban und Bronnert	215
Nach Foltzer	216
Nach Crumière	216
Nach Schäfer	217
Herstellung von Kupferoxydammoniaklösung und von Kupferhydroxydzellulose.	
Nach Bronnert, Fremery und Urban	218
Nach Prud'homme	219

	Seite
Nach Lecocour	220
Nach Société anonyme „Le Crinoid“	221
Nach Mertz	222
Nach Société anonyme la soie nouvelle	222
Nach Schaefer	223
Nach Friedrich	223
Nach British Cellulose syndicate ltd. und Mertz	224
Nach Chemische Fabrik Bettenhausen	224
Nach Foltzer	225
Nach Bernstein	227
Nach Bronnert	228
Nach Bemberg	230
Nach Mahler	233

Herstellung von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen.

Nach Société générale pour la fabrication des matières plastiques	234
Nach Langhans	237
Nach Linkmeyer (Société générale de la soie Linkmeyer)	240
Nach Friedrich	245
Nach Glanzfäden A.-G.	248
Nach Guadagni	250
Nach Pawlikowski	253
Nach Follet und Ditzler	255
Nach Boucquey	257
Nach Hömberg	258
Nach Wetzler	258
Nach Rheinische Kunstseide-Fabrik A.-G.	259
Nach Hanauer Kunstseidefabrik G. m. b. H.	260

Fällung der Kupferoxydammoniakzelluloselösung durch hauptsächlich saure Mittel.

Nach Bronnert, Fremery und Urban	262
Nach Foltzer und Weiß	264
Nach Société anonyme „La soie nouvelle“	264
Nach Boucquey	265
Nach Lecoeur	265
Nach Friedrich	266
Nach Hanauer Kunstseidefabrik G. m. b. H.	266

Fällung der Kupferoxydammoniakzelluloselösung durch hauptsächlich alkalische Mittel.

Nach Linkmeyer (Société générale de la soie Linkmeyer)	268
Nach Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning	270
Nach Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.	271
Nach Müller	278
Nach Société dite „La soie nouvelle“	279
Nach Cüntz	279
Nach Lecoeur	280
Nach Dreaper	280
Nach Société anonyme „Le Crinoid“	281
Nach Friedrich	282

	Seite
Nach Hanauer Kunstseidefabrik G. m. b. H.	284
Nach Hömberg	286
Nach Eck	287
Nach Compagnie française des applications de la cellulose	289
Nachbehandlung aus Kupferoxydammoniakzelluloselösungen gefällter Fäden, Entkupfern, Waschen, Trocknen. Zwirnen.	
Nach Crumière	289
Nach Fremery und Urban	291
Nach Foltzer	292
Nach Bernstein	294
Nach Fremery und Urban	294
Nach Linkmeyer und Pollak	297
Nach Linkmeyer	297
Nach Thiele	298
Nach Pawlikowski	300
Nach Linkmeyer	303
Nach Société générale de la soie artificielle Linkmeyer	303
Nach Cuntz	304
Nach Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.	305
2. Aus Lösungen von Zellulose in Chlorzinklösung.	
Nach Bronnert	307
Nach Dreaper und Tompkins	311
Nach Tompkins und Crombie	313
Nach Werner	314
Nach Dreaper	314
3. Aus Viskose.	
Herstellung und Behandlung der zur Erzeugung künstlicher Seide dienenden Viskose.	
Nach Cross, Bevan und Beadle	315
Nach Cross	318
Nach Société française de la Viscose	320
Nach Continentale Viscose Compagnie G. m. b. H.	328
Nach Vereinigte Kunstseide-Fabriken A.-G.	330
Nach Bemberg	335
Nach Leclair	336
Nach Lyncke	337
Nach Pellerin	337
Nach Lilienfeld	338
Nach Becker	340
Herstellung künstlicher Seide aus Viskose im allgemeinen.	
Nach Stearn (auch Woodley)	342
Nach Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G.	346
Nach Henckel von Donnersmark	347
Nach Ernst	349
Nach Pissarev	350
Nach Société française de la Viscose	350
Nach Müller	351
Nach Société Pinel frères	354

	Seite
Nach Waite	354
Nach Chavassieu	355
Besondere mechanische Einrichtungen für die Herstellung von Viskoseseide.	
Nach Société française de la Viscose	356
Nach Ernst	363
Nach Waddell und Pettit	364
Nach Courtauld und Co., Tetley und Clayton	367
Nach Tetley und Clayton	373
Nach Henckel von Donnersmarck	375
Nach Société générale de soie artificielle par le procédé viscosé	379
Nach Leclair	383
Nach Lequeux	386
Nachbehandlung von Viskoseseide, Waschen, Bleichen, Spulen, Zwirnen.	
Nach Ernst	387
Nach Waddell	388
Nach Waite	388
Nach Société française de la viscose	389
Nach Henckel von Donnersmarck	392
4. Aus Lösungen von Zellulosehydrat in Ätzalkali.	
Nach Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G.	397
5. Aus Zellulosefettsäureestern.	
Nach Mork, Little und Walker	399
Nach Mork	400
Nach Lederer	400
Nach Henckel von Donnersmarck	403
Nach Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.	406
Nach Knoll u. Co.	408
Nach Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.	412
Nach Dreyfus und Schneeberger	413
Nach Wohl	413
Nach Chemische Fabrik von Heyden A.-G.	414
Tabellarische Übersicht der Zellulosefettsäureester . . .	416—437
c) Aus Stoffen tierischen Ursprungs, Eiweißstoffen, den Bestandteilen natürlicher Seide u. dgl. sowie aus Pflanzenschleimen.	
Nach Millar	415, 438
Nach Mugnier	445
Nach Todtenhaupt	448
Nach Jannin	454
Nach Société anonyme pour l'étude industrielle de la soie Serret	455
Nach Chatelineau und Fleury	455
Nach Timpe	456
Nach Bernstein	456
Nach Helbronner und Vallée	456
Nach Follet und Ditzler	459
Nach Boistesselin und Gay	462

	Seite
d) Auf die Herstellung künstlicher Seide bezügliche, allgemeiner Anwendung fähige Verfahren und Vorrichtungen	462
Spinnverfahren und Spinnvorrichtungen, Spinn­düsen, Walzen.	
Die Strehlenertschen Spinnapparate	463
Die Tophamschen Vorrichtungen	475
Die Thieleschen Verfahren und Apparate	481
Die Cochiussche Spinnvorrichtung	486
Die Vorrichtung der Société générale de la soie artificielle Linkmeyer	489
Das Hömbergsche Spinnverfahren	490
Der Spinnapparat von Ryon und Waite	492
Das Cooleysche Verfahren	492
Die Granquistschen Spinnapparate	496
Die Vorrichtungen nach Gocher Ölmühle	498
Die Vorrichtungen nach Mertz	502
Die Vorrichtungen nach Friedrich	503
Die Vorrichtung nach Leclair	505
Die Vorrichtung nach Linkmeyer	506
Das Cuntzsche Formverfahren	508
Die Vorrichtungen nach Dreaper	508
Die Vorrichtung nach Chandelon	510
Die Vorrichtung nach Crombie	510
Die Vorrichtung nach Crombie und Schubert	511
Die Borzykowskische Spinnmaschine	512
Die Spinn­düse nach Bernstein	512
Die Spinn­düse nach Reents und Eilfeld	515
Die Herstellung von Spinn­düsen nach Woegerer	518
Die Spinnwalze von Röhrens	519
Vorbehandlung von Zellulose für die Herstellung von Kunst­fäden, Herstellung von Zellulose­lösungen, Herstellung von Fäden mit besonderen Eigenschaften.	
Das Verfahren nach Glum	519
Das Verfahren nach Opfermann, Friedemann und der A.-G. für Maschinenpapier-Fabrikation	521
Das Verfahren nach Gocher Ölmühle	522
Das Langhanssche Verfahren	524
Das Verfahren nach Hofmann	529
Das Verfahren nach Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.	531
Das Verfahren nach Weertz	531
Das Verfahren nach Gebauer	532
Das Verfahren nach Bernstein	534
Waschen und Trocknen von Kunst­fäden.	
Das Verfahren nach Friedrich	534
Das Verfahren nach Gocher Ölmühle	538
Das Verfahren nach Henckel von Donnersmarck	540
Sonstige Nachbehandlung von Kunst­fäden.	
Das Bardysche Pergamentierverfahren	543
Die Verfahren nach Eschalier	544

	Seite
Das Verfahren nach Friedrich	549
Das Verfahren nach Compagnie française des applications de la cellulose	550
Haspeln, Spulen und Zwirnen von Kunstseide.	
Die Vorrichtung der Rheinischen Kunstseidefabrik A.-G.	550
Die Vorrichtung der Société anonyme fabrique de soie arti- ficielle de Tubize	553
Die Vorrichtung nach Mertz	553
Die Vorrichtung nach Fougeirol	554
Die Vorrichtung nach Weertz	554
e) Die Herstellung künstlichen Roßhaares.	554
Nach Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G.	555
Nach Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.	558
Nach Erste österreichische Glanzstoff-Fabrik A.-G.	562
Nach Waite	563
Nach Henckel von Donnersmarch	564
Nach Dreaper und Tompkins	566
Nach Brugisser u. Cie.	567
Nach Schaumann und Larsson	567
Nach Diamanti und Champion	568
Nach Lecoœur	568
Nach Crumière	568
Nach Jannin	569
Nach Borzykowski	573
f) Die Herstellung anderer Erzeugnisse der Kunstseideindustrie.	
Nach Wagner	574
Nach Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G.	576
Nach Dreaper	578
Nach Société anonyme des celluloses Planchon	578
Nach Pellerin	578
Nach Loewe	579
Nach Ratignier und der Société Pervilhac et Cie.	579

Zweiter Abschnitt.

Die Eigenschaften der Kunstseiden.

Aussehen	582
Spezifisches Gewicht	582
Wassergehalt	583
Dehnbarkeit und Festigkeit	585
Dicke der Einzelfäden.	587
Brennbarkeit	588
Verhalten gegen chemische Reagenzien	588
Das Färben der künstlichen Seide	589

Dritter Abschnitt.

Die Verwendung der künstlichen Seide	594
Nachtrag	598
Namenregister	610
Sachregister	614
Patentliste	623

Die Herstellung der künstlichen Seide.

a) Aus Nitrozellulose.

Verfahren und Vorrichtungen zur Herstellung künstlicher Seide aus Nitro- zellulose im allgemeinen.

Die ersten Versuche, ein dem Faden des Seidenspinners ähnliches Produkt künstlich herzustellen, bedienten sich als Ausgangsmaterial der Schießbaumwolle. Eine Andeutung, wie die Darstellung künstlicher Seidenfäden sich verwirklichen lasse, findet sich bereits 1734 in Réaumurs *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“¹⁾. Das erste Patent auf die Erzeugung eines Seidenersatzes wurde dem Lausanner Audemars in England erteilt (Brit. P. 283¹⁸⁵⁵). Er verwandelt gut gereinigten und gebleichten Bast von jungen Maulbeerbaumzweigen in eine explosive Ver-

¹⁾ Vgl. auch Silbermann, *Die Seide*. 1897. II. Band, S. 116.

Herstellung aus Nitrozellulose.

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 und zwar 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. E. J. Hughes erwähnt ferner in seinem Brit. P. 67¹⁸⁵⁷ eine elastische Masse aus Stärke, Leim, Harzen, Gerbstoffen, Fetten u. a. m., die wie Glas zu seidigen Fäden versponnen werden soll. Die Verwendung von Spinndüsen erwähnt zuerst Ozanam, der bei der Besprechung der Löslichkeit von Seide in Schönbeinscher Flüssigkeit als technische Verwendung einer solchen Seidenlösung das Gießen von Geweben oder die Erzeugung von Fäden jeder Länge und Dicke in der Weise vorsieht, daß man die Tätigkeit der Seidenraupe nachahmt mit Spinnöffnungen (filières) von verschiedener Größe. (Comptes rendus de l'Académie des sciences 55 (1862), S. 833.) 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. 30 291 Kl. 21, vom 4. Mai 1884, Brit. P. 5978 ¹⁸⁸³). 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. 4121¹⁸⁸⁴), Evans und Wynne (Brit. P. 12 675¹⁸⁸⁴),

Watt (Brit. P. 13 133¹⁸⁸⁴) und Wynne und Powell (Brit. P. 16 805¹⁸⁸⁴), 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.

D.R.P.: 38 368 Kl. 29; 46 125 Kl. 12; 56 331 Kl. 29; 56 655 Kl. 78; 64 031 Kl. 78; 81 599 Kl. 29.

Franz. P.: 165 349 vom 17. XI. 1884; Zusätze dazu vom 23. XII. 84 und 7. V. 85; 172 207 vom 13. XI. 85; 199 494 vom 10. VII. 89; Zusatz dazu vom 12. IX. 89; 201 740 vom 5. XI. 89; Zusatz vom 9. I. 90 zum Patent 199 494; 203 202 vom 16. I. 90; Zusatz vom 25. I. 90 zum Patent 199 494; Zusatz vom 13. II. 90 zum Patent 203 202; Zusatz vom 3. IV. 90 zum Patent 201 740; 207 624 vom 13. VIII. 90; 208 405 vom 23. IX. 90 mit Zusatz vom 25. X. 90; 216 156 vom 15. IX. 91 mit Zusatz vom 18. XII. 91; Zusatz vom 24. III. 91 zum Patent 201 740; 216 564 vom 6. X. 91; 221 488 vom 9. V. 92; 225 567 vom 10. XI. 92; 231 230 vom 30. VI. 93 mit Zusätzen vom 30. VII. 93 und 30. IX. 93; Zusatz vom 2. X. 93 zum Patent 221 488; Zusätze vom 22. XII. 93, vom 19. VI. 95, vom 3. III. 6. V. und 2. X. 97 zum Patent 231 230.

Brit. P.: 6045¹⁸⁸⁵; 2211⁸⁶; 5270⁸⁸; 1656⁹⁰; 5376⁹⁰; 19 560⁹¹; 24 638⁹³.

Amer. P.: 455 245; 460 629; 531 158.

Schweiz. P. 1958; 2123; 3667; 4412; 10 506.

Zur Erläuterung der grundlegenden 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. 38 368 Kl. 29 vom 20. XII. 1885.

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 ¹⁾ 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.

Zu dem Zwecke löst man in der Wärme 100 g Pyroxylin, 10—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—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 kollodiumähnlichen 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.

¹⁾ Über den Zusatz von Tannin zu der Nitrozelluloselösung vgl. Chardonnet, Comptes rendus 1887, 2. Teil, Seite 899.

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 Röhren 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 Chardonet in Besançon (Doubs). Verfahren zur teilweisen Denitrirung und zur Färbung von Pyroxylin.

D.R.P. 46 125 Kl. 12 vom 4. III. 1888.

Die nitrierte Zellulose (Pyroxylin), welche mehr oder weniger gebundene Salpetersäure enthält, wird in Gestalt von natürlichen Fasern, gesponnenem Kolloidium (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—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—6½ % 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 Kolloidiums, 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 38 368 (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—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. 56 331 Kl. 29 vom 6. II. 1890, Schweiz. P. 1958.

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Maschine zum Spinnen künstlicher Seide nach dem Verfahren, welches schon früher dem Erfinder durch das Patent 38 368 (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,

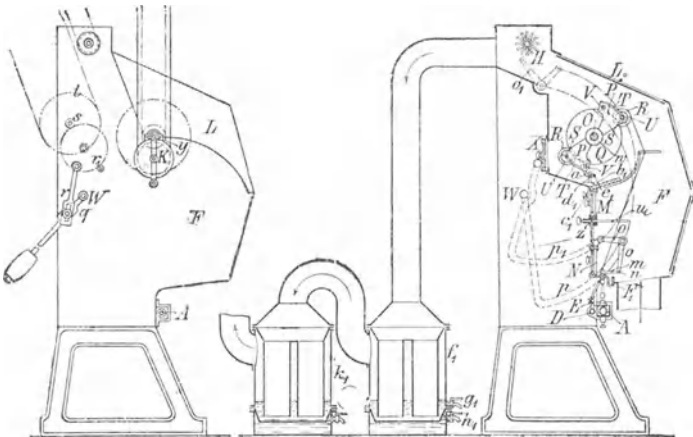


Fig. 1.

Fig. 2.

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 es in einem Gemisch von 40 Volumprozent Äther und 60 Volum-

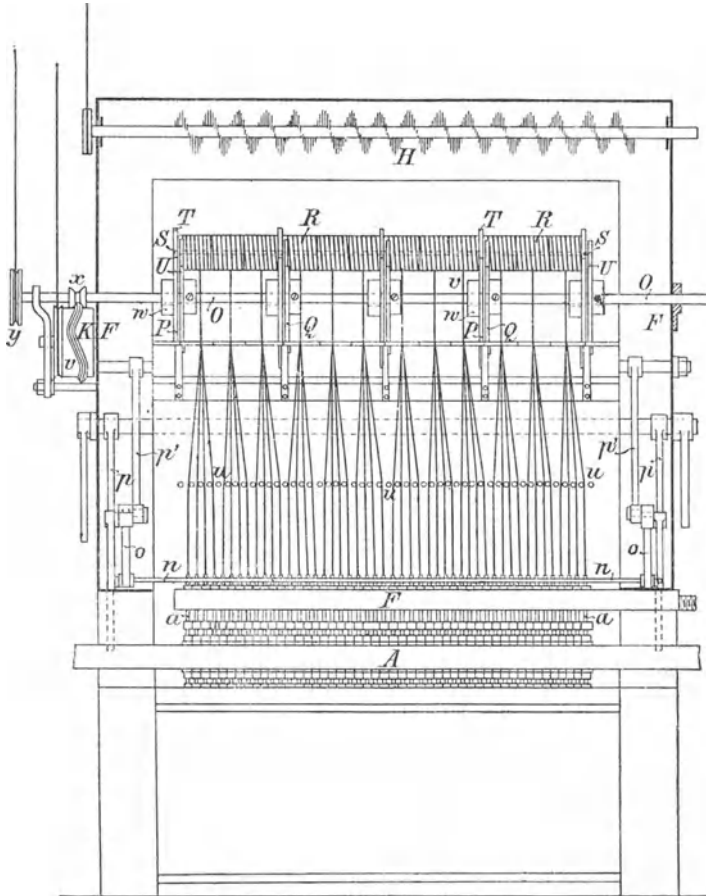


Fig. 3.

prozent 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 verzinnte Behälter steht durch ein mit einem Hahn versehenes Rohr mit dem wagerecht

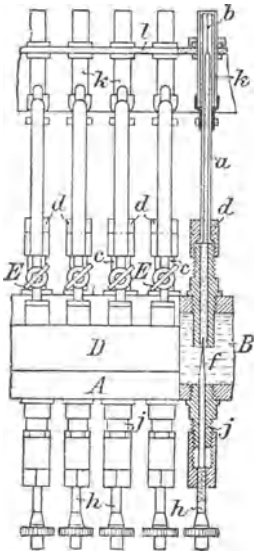


Fig. 4.

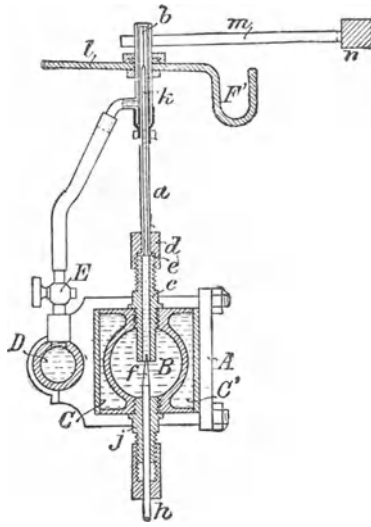


Fig. 5.

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 seitliche C und C', 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 Flansch e zwischen sich einklemmen.

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 F¹ 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 p p^1 , 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^1 bewegt, welches durch den Trieb s in Umdrehung versetzt wird, welcher auf die Welle der Antriebsriemenscheibe t aufgekeilt ist. Die Welle der Triebe s und diejenige der Räder r^1 erstrecken sich über die ganze Maschine.

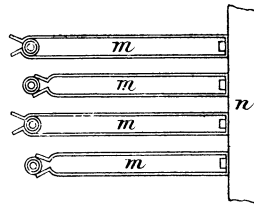


Fig. 6.

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 ununterbrochen 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° erhitzter Luft tritt unten in das Gehäuse F ein (Fig. 2) und verläßt es oben, mit Äther- und Alkoholdämpfen geschwängert.

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 f¹ 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 g¹ ablassen kann; ein anderer, tiefer angebrachter Hahn h¹ 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 gebrauchsfähigen 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 enthaltenden 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 b¹ montiert, welche man von außen mittels der Knöpfe c¹ heben

oder senken kann. Ferner läßt sich die Stellung jeder Gabel durch eine Schraube d^1 , welche den Stiel e^1 der Gabel a an b^1 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 MN , 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 abzuspulen 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. 46 125 (vgl. S. 5 und 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

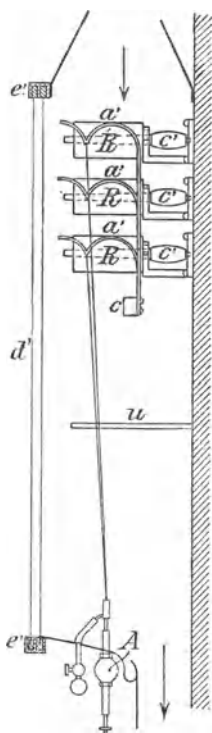


Fig. 7.

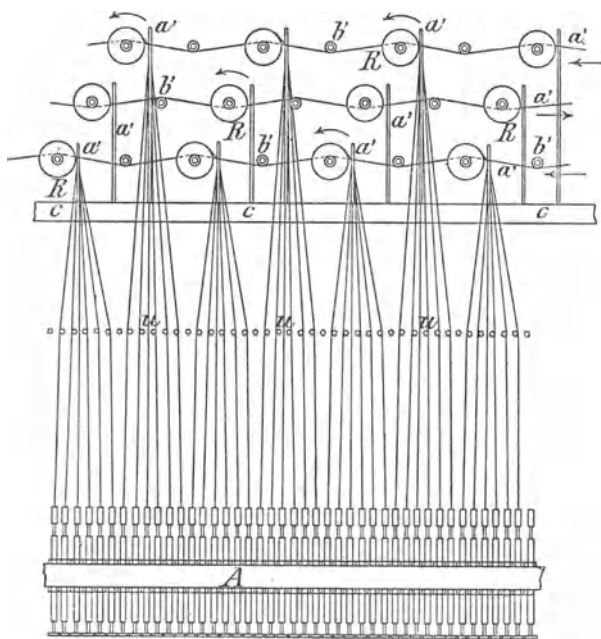


Fig. 8.

Führungen *u* gebildeten Kamm passiert haben, mit der Hand über Führungen *a*¹ 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 Umfassungswand des Fabrikgebäudes angeordnet sind. Die Spindeln empfangen ihre Bewegung von Riemenscheiben,

welche auf den Spindeln festsitzen bzw. 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 Seidenmühlen) in Umdrehung versetzt werden. Diese Riemenscheiben 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 Riemenscheiben gleichen, jedoch keine Spindeln tragen. Die Führungen a^1 sind aus starkem gedrehten Kupferdraht angefertigt und alle an einem Querbalken c 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 fortreibt.

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 $C C^1$ 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 festkleben und von diesen auf die genannten Spulen gebracht werden, wohingegen die Zangen leer aufund abgehen, so lange 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 Haspel 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. 216 156 vom 15. IX. 1891 hat voneinander unabhängige Haspel und gestattet, einige der in Umdrehung befindlichen Haspel 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 Haspel so eingerichtet, daß sie

in sich selbst zusammengeschoben werden können. Die folgenden Patente Chardonnets beziehen sich auf die Denitrirung 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. 81 599 Kl. 29 vom 11. X. 1893, brit. P. 24 638 ¹⁸⁹³.

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

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

Diese Mißstände werden beseitigt, wenn man gemäß vorliegender Erfindung zur Darstellung des Kollodiums ein Pyroxylin benutzt, dessen nach der Nitrierung und Auswaschung stattfindende Trocknung nur bis zu einem Wassergehalt von 25—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—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 Pyroxylin 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—30 % erfolgt, wodurch ein Pyroxylinhydrat gebildet wird, das löslicher ist als das trockene Pyroxylin.

Vgl. hierzu die späteren Patente der Soc. anon. de prod. chim. de Droogenbosch, von Douge, Stoerk, Lacroix, Dietl und der Kunstfäden-Gesellschaft, S. 49—53.

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

5. D.R.P. 56 655 Kl. 78 vom 23. IV. 1890.

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° Bé 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—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 24 stündigen Digestion bei 60 oder 70°. Es greift auch die anderen Textilstoffe nicht an und kann daher benutzt werden, um mit irgendeinem 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 Calciumsulphydrat sind von Chardonnet als Denitrierungsmittel empfohlen worden (franz. P. 221 488 vom 9. V. 1892, mit Zusatz vom 2. X. 1893). Diese Reagentien, 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. 231 220 empfiehlt Chardonnet folgendes Denitrierungsverfahren ¹⁾: Das gespannene Pyroxylin wird in Strähnen in ein Bad von 75%igen 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 Eisenchlorürbad, welches pro Kilo Pyroxylin 400—500 g trockenes Eisenchlorür enthält. Dem Bade wird nach Bedarf weiteres Eisenchlorür zugesetzt, das Pyroxylin bleibt so lange in dem Bade, bis die Denitrierung vollständig ist.

Ebenfalls in seinem D.R.P. 56 655 Klasse 78 erwähnt Chardonnet, daß Zellulose, die vor dem Nitrieren gebleicht ist, kein zähes, zur Herstellung von Fäden geeignetes Kolloidium 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 Chardonnet in Paris. Verfahren der Vorbehandlung zu nitrierender Zellulose.

D.R.P. 64 031 Klasse 78 vom 30. X. 1891.

Alle für die Darstellung von Pyroxylin angegebenen Verfahren lassen eine vorgängige Trocknung bei einer in der Nähe

¹⁾ Leipziger Färber-Zeitung 1898, S. 435.

von 100^o 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 verfähre wie folgt:

4—8 Stunden hindurch erhitze ich bei einer bestimmten, zwischen 150 und 170^o gelegenen Temperatur Holzzellulose, Baumwolle, 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—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 trockener Luft von 150—170^o 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—25%igen Lösungen löslich ist.

Eine weitere Verbesserung seines ursprünglichen Verfahrens gibt Chardonnet in seinem

7. Französischen Patente 231 230 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 Pyroxylyns 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 bis 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—20 % 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 diesem 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 Pyroxylyns und der Fließbarkeit des Kollodiums den Zusatz einiger Hundertstel Prozente von: Chlormethyl, Chloräthyl ¹⁾, 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—40° warme Räume zu bringen, die Haspel 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.

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.

¹⁾ Vgl. amer. P. 628463.

Nach Gérard.

S. 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. 40 373 Kl. 22 vom 14. IX. 1886.

Die vorliegende Erfindung stützt sich auf die Beobachtung, daß gewisse klebrige Massen, besonders Gelatine, bei schnellem 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 ¹⁾.

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) 18 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

¹⁾ Vgl. hierzu das Millarsche Verfahren, D.R.P. 88 225, S. 415.

Spuren von reinem Kleber, Glukose oder selbst Honig. Auch ist es zur Herstellung von Fäden praktisch, vor der Mischung der einzelnen Substanzen 5 % 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 Grundstoffes, 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.: 52 977 Kl. 29.

Franz. P.: 195 654 vom 26. I. 1889; 195 655 vom 28. I. 89;
195 656 vom 26. I. 89; 208 856 vom 14. X. 90; 208 857
vom 14. X. 19; Zusatz zum P. 195 655 vom 16. X. 90.

Brit. P.: 2570¹⁸⁸⁹; 2571⁸⁹.

Amer. P.: 563 214.

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

D.R.P. 52 977 Kl. 29 vom 7. III. 1889.

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 Reagentien, 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° Bé 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—11 veranschaulichten Apparat der Nitrierung unterworfen. Der Apparat besteht aus einem gegen Temperatur und Druck hinreichend widerstandsfähigen Steingefäß a mit einem gut aufgeschliffenen Steindeckel b mit Verschlußbügel f, welcher mittels Haken e unter einen durch Augen eines Reifens d führenden Bolzen c, Fig. 9, greift.

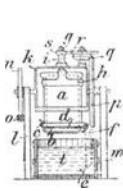


Fig. 9.

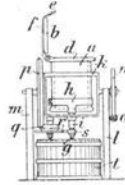


Fig. 10.

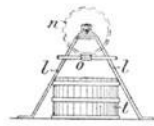


Fig. 11.

Ein mit der Achse g fest verbundener Ring h hält den Behälter a. Die Achse g führt durch den Träger i des Gehäuses k, 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—6 Minuten $1\frac{1}{2}$ Drehung macht, er sich in derselben Zeit um die Achse g etwa 20 mal 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, gemahlene und auf ungefähr 45° C. erhitzten Salpeter in den Behälter, darauf in mehreren Portionen etwa 30 kg reine Schwefelsäure von 66° Bé und rührt alsdann das Ganze so lange um, bis die Flüssigkeit völlig gleichmäßig und frei von Klumpen ist. Die Mischung wird alsdann auf 85° 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—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, sorgfältig 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 innig miteinander vermischt, daß das Gemisch auf 4 g Schießbaumwolle etwa 1 g Fischleim und 0,5 g Guttapercha enthält, und außerdem 0,01 g Glycerin 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 ¹⁾ (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 10⁰/₀ 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 5⁰/₀ iger Natriumbisulfidlösung, von 0,3⁰/₀ iger Albuminlösung und endlich ein Koagulierungsbad von 0,3⁰/₀ iger Karbolsäurelösung. Das Natriumbisulfidbad bietet den Vorteil, daß es gleichzeitig bleichend wirkt.

Patentansprüche: 1. Abänderung des im Patent 38 368 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

¹⁾ Wohl Quecksilberchlorid? D. Verf.

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) einsäureneutralisierendes und eventuell bleichendes Bad, bestehend aus einer Lösung von Ätznatron, Soda oder Natriumbisulfit;
- 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. 195 655 hat du Vivier das vorstehende Verfahren noch durch folgende Abänderung ergänzt:

Man unterwirft die fertigen Fäden in irgendeiner 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 einem Autoklaven und wird nun in irgendeiner Weise dem gewünschten hohen Druck ausgesetzt.

Der Apparat, den du Vivier zur Darstellung seiner Kunstseide benutzt, besteht nach dem franz. P. 195 656 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 dem 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 ¹⁾.

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.

¹⁾ 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.

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 ¹⁸⁹¹; 22 736 ¹⁸⁹²; 24 003 ¹⁸⁹³; 24 009 ¹⁸⁹⁴;
2595 ¹⁸⁹⁶; 10 868 ¹⁸⁹⁶.

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

Schweiz. P.: 3740; 4984.

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

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

D.R.P. 55 949 Kl. 29 vom 9. XI. 1889.

Die künstlichen Fäden bestehen aus einer Mischung von Kopal oder Sandarac, Leinöl, nitrirter 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 Sandarac 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 8 Tage an einen kühlen Ort und gießt sie dann klar von dem vor-handenen Bodensatz ab.

Lösung 3 stellt man aus 100 g essigsäurem 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 Sandarac, 50 g Leinöl und 100—200 g essigsäures 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 darstellt.

Von dem Reservoir a aus fließt die Mischung, durch das Rohr b 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

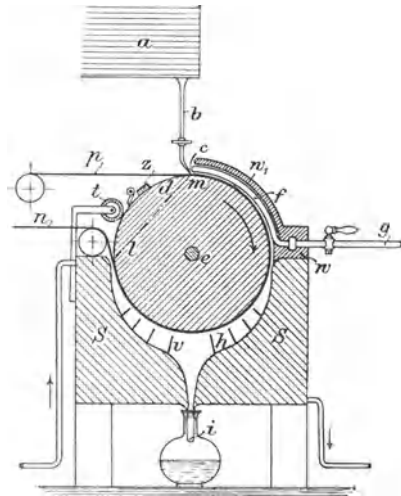


Fig. 12.

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 Einlaufen 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, Sandarac 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, auch Schweiz. P. 3740.

Seidenabfälle jeglicher Art, auch die bei der Florettspinnerei abfallenden flockigen unverspinnbaren Rückstände werden gut gereinigt 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 Fibroin und Serizin) 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 Spinnereialfall 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 Teil Schwefelsäure von 66° Bé 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 Er-

starrungsflüssigkeit, am besten Terpentinöl, Wacholderöl, 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

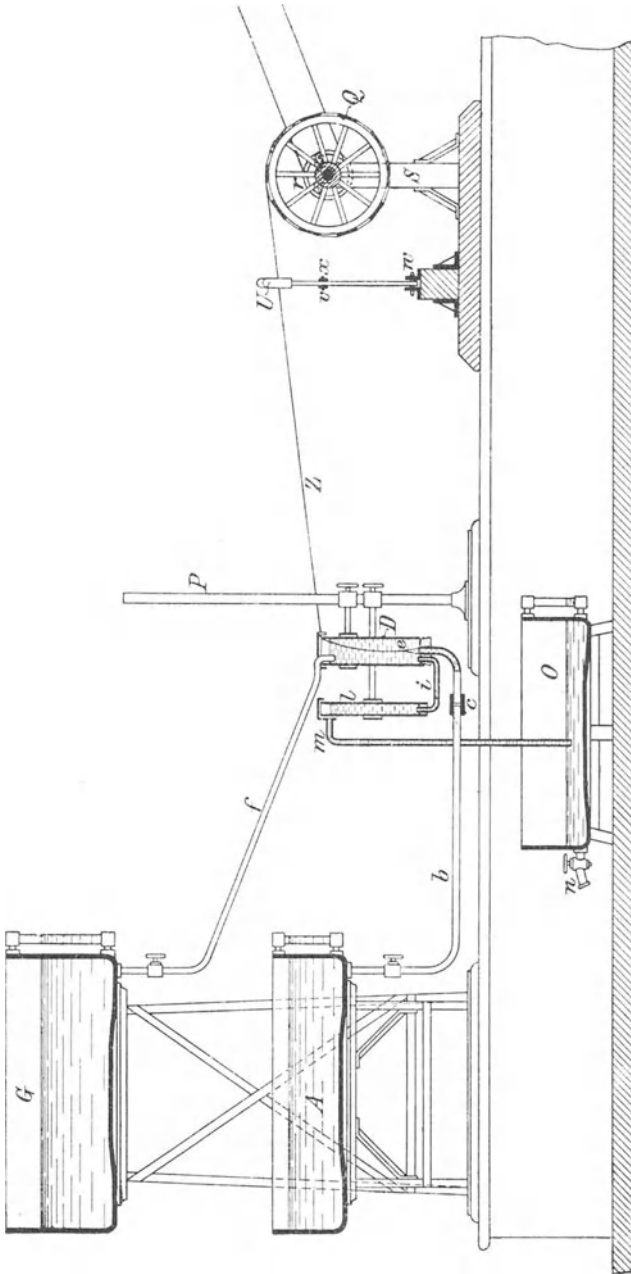


Fig. 13.

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 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 Pyroxylics und Entfernung des anhängenden Terpentins oder Petroleum. 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 Pyroxylics ein. Der Faden wird hierauf gut in Wasser gespült und einige Tage in eine etwa 10% 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, Äther-

schwefelsäure aufgelöster Nitrozellulose aus enger Öffnung in eine Erstarrungsflüssigkeit: Terpentinöl, 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 Ausführung 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 nitrierter Zellulose.

D.R.P. 82 555 Kl. 29 vom 15. XI. 1894.

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. Baumwollsamööl, 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 $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ 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 beider 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 so bald 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 obengenannter 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 % 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 die Regenbogenfarben der Zellulose zeigen. Nach darauffolgendem 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 Magnesiaauscheidung 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 Ammoniaksalz 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 Gehaltes 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 bekannten 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 Alkalisulhydrates und eines Magnesiumsalzes, welchem eventuell noch ein Ammoniumsalz beizufügen ist.

Zur Erzielung eines gleichmäßigen und festen Fadens ist es nach dem amer. P. 562 626 Lehnern 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.

Hinsichtlich der Herstellung der Spinnlösung und der Art des Schwerverbrennlichmachens der erzeugten Faser bieten die folgenden Patente Interesse:

Nach Petit.

13. Arthur Petit in Paris. Herstellung künstlicher Seide.

Brit. P. 15 343 ¹⁹⁰⁰; schweiz. P. 22 503; amer. P. 665 975.

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.

14. Eug. Sénéchal de la Grange in Paris. Künstliche Seide.

Schweiz. P. 22 680 Kl. 19.

100 g 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.

15. Raoul Valette in Lyon. Herstellung künstlicher Seide.

Brit. P. 20 637 ¹⁹⁰⁴; Franz. P. 344 660.

Die bekannte, aus einer Lösung von Nitrozellulose in einem Gemisch gleicher Teile Äther und Alkohol hergestellte Kunstseide muß denitriert werden, wobei ein Gewichtsverlust von etwa 30 % eintritt. Nach vorliegendem Verfahren wird ein Gemisch vorteilhaft gleicher Teile von Aceton und Methyl- oder Äthylalkohol, 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.

16. H. D. Turgard. Herstellung künstlicher Seide.

Franz. P. 344 845.

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.

17. P. Cazeneuve. Herstellung künstlicher Seide.

Franz. P. 346 693.

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.

18. 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.

19. P. Cazeneuve. Herstellung künstlicher Seide.

Franz. P. 350 723.

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 $\frac{7}{100}$ bis $\frac{9}{100}$ Millimeter Durchmesser in einem feuchten Raum von 15 bis

20⁰ gesponnen wird. Die Fäden werden dann, um ihnen Glanz zu geben, bei 15—20⁰ 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.

20. Nach dem Zusatz Nr. 4445 zu vorstehendem Patent wird die Nitroseite 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 Gorrand.

21. G. Gorrand. Verfahren zur Herstellung unentzündlicher künstlicher Seide.

Franz. P. 354 424; Brit. P. 6166 ¹⁹⁰⁶.

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

Nach Germain.

22. P. Germain. Kautschukierte Kunstseide.

Franz. P. 355 016.

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.

23. P. Germain. Verbesserungen in der Herstellung von Kunstseide.

Franz. P. 360 395.

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.

Über die Herstellung künstlicher Seide aus Acetylnitrozellulose und aus Gemischen von Nitrozellulose und Acetylzellulose s. S. 401 Nr. 304 und S. 402 Nr. 305.

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.

24. Das Verfahren von *Eug. Cadoret* setzt sich aus folgenden Operationen zusammen ¹⁾:

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

II. Umwandlung der Zellulose in Nitrozellulose. Die trockene, 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

¹⁾ L'industrie textile 1896, S. 227--229.

unbeständige Aluminium-Magnesiumhypochlorit, welches sehr gut 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° 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 % 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.

Vorbehandlung von Zellulose für die Nitrierung, Herstellung von Nitrozellulose für künstliche Seide, Behandlung der Nitrozellulose.

Für die Vorbehandlung zu nitrierender Zellulose ist außer dem S. 22 und 23 erwähnten Verfahren das folgende wichtig:

Nach Berl.

25. Dr. Ernst Berl in Zürich. Verfahren zur Herstellung für die Zwecke der Fabrikation künstlicher Seide, Schieß-, Sprengmaterialien und dgl. besonders geeigneter Nitrozellulose.

D.R.P. 199 885 Kl. 29 b vom 5. IV. 1907; österr. P. 37 030.

Beim Verspinnen von Nitrozelluloselösungen spielt deren Viskosität eine sehr große Rolle. Es liegt im Interesse der Fabrikation, möglichst dünnflüssige, aber doch dabei an Nitrozellulose reiche Lösungen zu erhalten, um beim Auspressen der Lösungen aus dünnen Öffnungen mit möglichst geringem Druck auszukommen und möglichst gleichmäßige Fäden zu erhalten, was nur dann erzielt werden kann, wenn nur wenig Lösungsmittel zu verdunsten ist. Bei den bisherigen Arbeitsmethoden nitrierte man zur Erzielung genügend dünnflüssiger Lösungen entweder bei höheren Temperaturen, womit eine wesentliche Verminderung der Ausbeute an nitriertem Produkt einerseits und eine sehr starke Veränderung der Mischsäure andererseits infolge von Oxydationswirkungen der Salpetersäure auf die Zellulose verbunden war, oder man verminderte die Viskosität der fertigen Nitrozelluloselösungen durch gewisse Zusätze, die indessen die Eigenschaften des Produktes nachteilig beeinflussten.

Es wurde nun gefunden, daß man hoch konzentrierte und dabei dünnflüssige Nitrozelluloselösungen unter Vermeidung obiger Übelstände erhalten kann, wenn man die Zellulose vor der Nitrierung und nach der Entfernung des Wassers längere Zeit bei Gegenwart von inerten sauerstofffreien Gasen, wie Kohlensäure, Stickstoff, Wassergas, abgekühlte Feuergase oder von überhitztem Wasserdampf auf höhere Temperaturen erhitzt. Es scheint dabei eine Depolymerisation der Zellulose bewirkt zu werden, die ihre Eigenschaften in dem in Betracht kommenden Sinne günstig beeinflusst.

Erhitzt man Baumwolle vier Tage lang unter Vermeidung von Oxydation auf 120°, so erhält man bei nachfolgendem Nitrieren mittels einer aus gleichen Teilen Schwefelsäure und Salpetersäure und 11,5 % Wasser bestehenden Mischsäure eine Nitrozellulose mit 13,5 % Stickstoff. Nitriert man Baumwolle, die 6 Stunden

bei 100^o getrocknet wurde, auf die gleiche Weise, so entsteht ein Produkt von gleichem Stickstoffgehalt. Löst man aber beide Nitroprodukte zu gleicher Konzentration in den bekannten Lösungsmitteln, so gewinnt man Lösungen, deren Viskositäten sich wie 1 : 80 verhalten. Durch Veränderung der Temperatur einerseits, der Dauer der Erhitzung andererseits läßt sich die Viskosität innerhalb gewisser Grenzen beliebig abändern. Dabei erleidet das Ausgangsmaterial keinerlei unerwünschte Veränderung. Außerdem werden beim Nitrieren unverminderte Ausbeuten erhalten.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung für die Zwecke der Fabrikation künstlicher Seide, Schieß-, Sprengmaterialien u. dgl. besonders geeigneter Nitrozellulose, dadurch gekennzeichnet, daß man die Zellulose vor dem Nitrieren längere Zeit bei Gegenwart inerter sauerstofffreier Gase, z. B. Feuergase, Wassergas, Kohlensäure, Stickstoff u. dgl. oder auch überhitzter Wasserdämpfe auf höhere Temperaturen erhitzt.

Vgl. hierzu S. 23, 519 und 521.

Die jetzt folgenden Patente behandeln die Verarbeitung trockener Nitrozellulose oder von Nitrozellulose mit bestimmtem Wassergehalt.

Nach Société anonyme de produits chimiques de Droogenbosch.

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

Brit. P. 5076 ¹⁹⁰¹; 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 % Wasser (vgl. S. 19—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.

27. J. Douge in Besançon. Bereitung von Kollodium zur Herstellung künstlicher Seide.

Brit. P. 2476 ¹⁹⁰², Franz. P. 313 453, Österr. P. 21 118 Kl. 29b, Amer. P. 699 155.

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 % 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 % 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 dgl.) in solcher Menge zugesetzt ist, daß die Mischung alkalisch ist. Dadurch wird die Säure neutralisiert, die sich beim Verdunsten der Lösungsmittel des Pyroxyllins bildet.

Nach Stoerk.

28. J. Stoerk in Brüssel. Verfahren zur Erzeugung von Glanzfäden.

D.R.P. 169 931 Kl. 29 b vom 29. XI. 1902, Brit. P. 26 982 ¹⁹⁰², Franz. P. 327 301, Österr. P. 25 031.

Weder die von Chardonnet (vgl. S. 19—20) noch die von Douge (siehe oben) verwendete Nitrozellulose mit 25—30 bzw. 6—10 % 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 % 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—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—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—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—20 % heruntergegangen ist.

Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung von Glanzfäden mittels des Trockenspinnverfahrens aus einer Lösung von Nitro-

zellulose in Ätheralkohol, gekennzeichnet durch die Verwendung einer Nitrozellulose von 12—20 % Wassergehalt.

Nach Lacroix.

29. G. D. Lacroix in Brüssel. Herstellung künstlicher Seide.

Brit. P. 2192 ¹⁹⁰⁵, Franz. P. 351 265, Österr. P. 26 486.

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.

30. G. Dietl. Herstellung künstlicher Seide.

Franz. P. 356 323, Brit. P. 15 029 ¹⁹⁰⁵.

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 Einzel-fäden 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.

Nach Kunstfäden-Gesellschaft m. b. H.

31. Kunstfäden-Gesellschaft m. b. H. in Jülich. Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden aus nitrierter Zellulose.

Franz. P. 371 544 vom 16. XI. 1906; Brit. P. 27 527 ¹⁹⁰⁶; Amer. P. 866 768 (auch Ch. Bottler).

Für die Herstellung des Kollodiums wird eine Nitrozellulose mit 20—25 % Wasser verwendet, wie sie durch mehrmaliges

Schleudern ohne Zuhilfenahme eines Trockenprozesses erhalten werden kann. Diese Nitrozellulose löst sich leicht und klar auf, und die Lösung filtriert sich sehr gut. 18—23 kg Nitrozellulose (Trockengewicht) werden in 100 l Alkohol-Äther 3 : 2 oder 1 : 1 gelöst. Doch können auch andere Mengenverhältnisse innegehalten und andere Lösungsmittel verwendet werden, z. B. Methylalkohol, Aceton usw. Das Verspinnen erfolgt leicht und regelmäßig, die Denitrierung ist einfach, man erhält einen besonders widerstandsfähigen Faden von beträchtlichem Glanze besonders nach dem Färben.

Herstellung der Nitrozelluloselösung, besondere Lösungsmittel.

Auf Mittel zur Herstellung für die Kunstseidefabrikation geeigneter Nitrozelluloselösungen beziehen sich die nachfolgenden Patente.

Nach Bronnert und Schlumberger.

32. Theodor Schlumberger, in Mülhausen i. E. Verfahren zur Herstellung von Lösungen von Kollodiumwolle.

D.R.P. 93 009 Kl. 22 vom 19. XI. 1895; 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), Nitrozglyzerin, 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 Zutraglichkeit 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 trockener 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 Zusatze 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 ¹⁾.

Nach Duquesnoy.

33. Jules Duquesnoy in Paris. Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide.

D.R.P. 135 316 Kl. 29 b vom 15. V. 1900, Brit. P. 8799 ¹⁹⁰⁰,
Amer. P. 663 739.

Versuche haben gezeigt, daß als Lösungsmittel für nitrierte Zellulose eine Mischung von Aceton, Essigsäure und Amylalkohol besondere Vorteile darbietet. Aceton oder Essigsäure allein bzw. 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 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

¹⁾ Vgl. hierzu das franz. P. 231 230 und den Zusatz vom 22. XII. 1893 von Chardonnet (S. 23 und 24).

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 97 prozentig) 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 Fabrique de soie artificielle de Tubize.

34. Fabrique de soie artificielle de Tubize (société anonyme).
Verbessertes Verfahren zur Herstellung glänzender Fäden aus Kollodium.

Franz. P. 361 690.

Verwendet man irgendeine Sulfooxysäure, besonders sulfonierte Fettsäuren in neutralem, sauren oder alkalischem Zustande in einem beliebigen Zeitpunkte der Herstellung der Nitrozellulose oder des Kollodiums, indem man die Baumwolle vor der Nitrierung damit behandelt oder die Säure nach der Nitrierung oder zu dem Lösungsmittel zugibt, so kann man 30 g trockene Nitrozellulose, die beliebig feucht sein kann, in 100 ccm Lösungsmittel lösen. Die Oxysäuren der Fettreihe und die Sulfofettsäuren bilden unter diesen Bedingungen mit der Nitrozellulose eine beständige Verbindung, und der aus Mischungen der angegebenen Art hergestellte Faden besteht nicht mehr aus reiner Nitrozellulose. Er verliert daher auch nicht so viel beim Denitrieren wie reine Nitrozellulosefäden, ferner hat er infolge des niedrigen Eigengewichtes der Sulfofettsäuren ein niedriges spezifisches Gewicht, das dem der Naturseide näher kommt.

Ferner wurde gefunden, daß ätherische Öle eine Verbindung mit Kollodium eingehen, ohne, wie die Harze, Nitrozellulose zu fällen. Diese Öle, die in Wasser unlöslich und nicht vollkommen flüchtig sind, geben beim Trocknen eine feste Haut, die die Festigkeit des Fadens und seine Widerstandsfähigkeit gegen Wasser erhöht. Außerdem werden die Herstellungskosten beträchtlich herabgesetzt.

Nach Huwart.

35. E. J. B. G. J. Huwart. Vervollkommnung in der Herstellung künstlicher Seide.

Franz. P. 383 555.

Als Lösungsmittel für Nitrozellulose werden symmetrische und unsymmetrische Acetale der Fettreihe, ihre Chlor-, Brom-, Aldehyd- und Ätherderivate sowie Mischungen dieser Körper vorgeschlagen. Man löst z. B. Methylal in 3—4 Teilen Äthylalkohol, die Nitrozelluloselösung hinterläßt einen durchsichtigen, sehr widerstandsfähigen Rückstand.

Nach Sauverzac.

36. J.-M. de Sauverzac. Neues Lösungsmittel für Nitrozellulose zur Herstellung von Fäden, Häutchen u. a. m.

Franz. P. 402 950

Das Mittel besteht aus einer alkoholischen Lösung eines Metallechlorids. Eine Lösung von z. B. 10 g Aluminiumchlorid in 100 cem Alkohol löst 50 g Nitrozellulose auf. Diese Lösung kann mit den gewöhnlichen Nitrozelluloselösungsmitteln, Äthern, Aceton, Essigsäure usw. verdünnt werden. Auch kann ihr bis 80 % Wasser und darüber zugesetzt werden, was dann sehr elastische und weiche Fäden zu erzielen gestattet.

Über Ameisensäuremethyl- und -äthylester und Essigsäuremethylester zum Lösen von Nitrozellulose s. Wohl, franz. P. 425 900, S. 413.

Nach Strehlenert.

Ein sowohl dem bereits mehrfach erwähnten Chardonnetschen franz. P. 231 230, Zusatz vom 22. XII. 1893 (s. S. 23), als dem Knöfflerschen Denitrierverfahren (s. S. 108) mittels Formaldehyd nahestehendes Verfahren ist das folgende von

37. Robert Wilhelm Strehlenert in Stockholm. Neues Lösungsmittel für Nitrozellulose.

Brit. P. 22 540 1896.

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.

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

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

D.R.P. 171 752 Kl. 29 b vom 30. IV. 1905.

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 Verunreinigungen 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 hoch konzentrierte 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.

Über die Viskosität von Nitrozelluloselösungen vgl. Piest, Zeitschrift f. Sprengstoffwesen 1910, S. 40.

39. 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. 170 935 Kl. 29 a vom 30. IV. 1905, Franz. P. 361 329.

Der Gegenstand der Erfindung bildet eine Filterpresse zum Filtrieren der für die Herstellung von künstlicher Seide bestimmten

Kollodiumlösungen. Sie gehört zu derjenigen Art bekannter Filterpressen, bei denen in der Filterkammer ein Filtertuch zum Zwecke einer leichten Auswechselbarkeit fortbewegt wird, und ist dadurch gekennzeichnet, daß eine fortlaufend als Filtertuch dienende Gewebbahn zwischen den die Filterkammer bildenden Teilen schrittweise weiterschaltet und, eine Abdichtung bildend, eingespannt wird, so daß eine schnelle und einfache Auswechslung der Filterfläche ermöglicht wird.

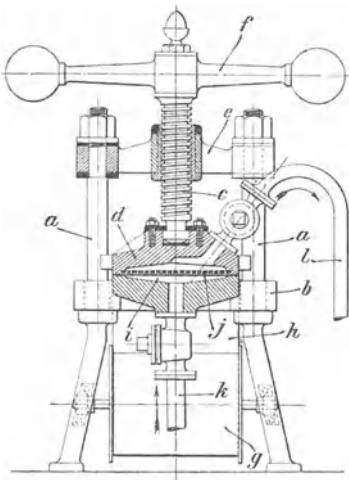


Fig. 14.

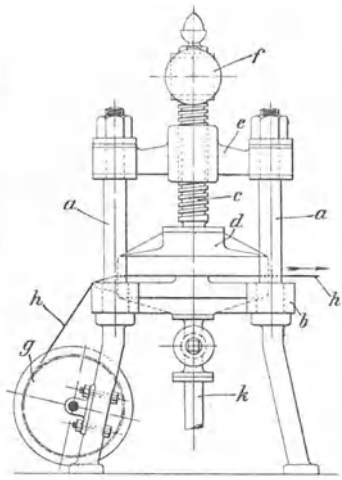


Fig. 15.

Es bedeutet Fig. 14 einen senkrechten Schnitt durch die Filterpresse, während Fig. 15 eine Ansicht der Presse rechtwinklig zu Fig. 14 gesehen darstellt. Die Presse ruht auf vier Säulen a, a . . . , welche einen festen Sattel b und eine Mutter e für die Schraubenspindel c des Balanziers f tragen. Das untere Ende der Spindel c steht mit dem Preßkopf d in drehbarer Verbindung, welcher mit dem Sattel b eine Kammer i bildet. Diese Kammer wird von einem zu dem Preßkopf d gehörigen Sieb j durchzogen. Das Filtriergewebe h kommt von einer Trommel g und bewegt sich zwischen Sattel und Preßkopf d in Richtung des Pfeiles (Fig. 15). Das Gewebe h wird zwischen dem Sattel b und dem Preßkopf d derart festgehalten, daß es eine vollständige Abdichtung gewährt.

Das Kollodium wird durch die Leitung k unter Druck der Kammer i unterhalb des Gewebes zugeführt und durch die Leitung l an die Verwendungsstelle hingeleitet. Sowohl Leitung k als auch Leitung l ist mit je einem Hahn ausgerüstet, und die letztere besitzt ein biegsames Ende, um der Bewegung des Preßkopfes folgen zu können.

Ist das gerade benutzte Stück des Gewebes h verstopft, so werden die Leitungen k und l geschlossen und der Preßkopf d angehoben, worauf man ohne weiteres den vorher benutzten Gewebeteil an die Stelle h' hinführt. Durch Niederdrehen des Balanziers f wird hierauf ein neues Stück unter dem Sieb j festgespannt, worauf nach Öffnung der Hähne die Filtrierung ihren weiteren Fortgang nehmen kann.

Patentanspruch: Filterpresse mit auswechselbarem Filtertuche zum Filtrieren der für die Herstellung künstlicher Seide bestimmten Kollodiumlösungen, dadurch gekennzeichnet, daß eine fortlaufende Gewebebahn (h) sich zwischen den die Filtrierkammer bildenden Teilen (b, d) schrittweise weiterschalten, und eine Abdichtung bildend, einspannen läßt, zum Zwecke, eine schnelle Auswechslung der Filterfläche in einfachster Weise zu ermöglichen.

Verfahren und Einrichtungen zum Verspinnen von Nitrozelluloselösungen, besondere Arten der Fadenbildung, Spulen, Zwirnen.

Es folgen Verfahren und Vorrichtungen zum Verspinnen der verschiedenen Nitrozelluloselösungen, besondere Arten der Fadenbildung, Spulen, Zwirnen u. dgl.

Nach Mertz.

40. E. Mertz in Basel. Vorrichtung mit mehrfachen Spinnöffnungen zum Verspinnen von Flüssigkeiten.

Schweiz. P. 4449.

Die Vorrichtung dient zum Verspinnen von Kollodium, das aus dem Rohre B über H und Ventil i nach der Spinnndüse C (Fig. 16) gelangt. In ihr sitzt in einer entsprechend gestalteten

Fassung a (Fig. 17) ein konischer Zapfen b, der umlaufende Vertiefungen b 2 und b 3 trägt, die nach der Spinndüse gelangende feste Verunreinigungen zurückhalten. Die eigentlichen Spinnöffnungen werden durch sehr feine Kanäle b 4 gebildet. Sind sie verstopft, so drückt man b nach unten, wodurch zwischen a

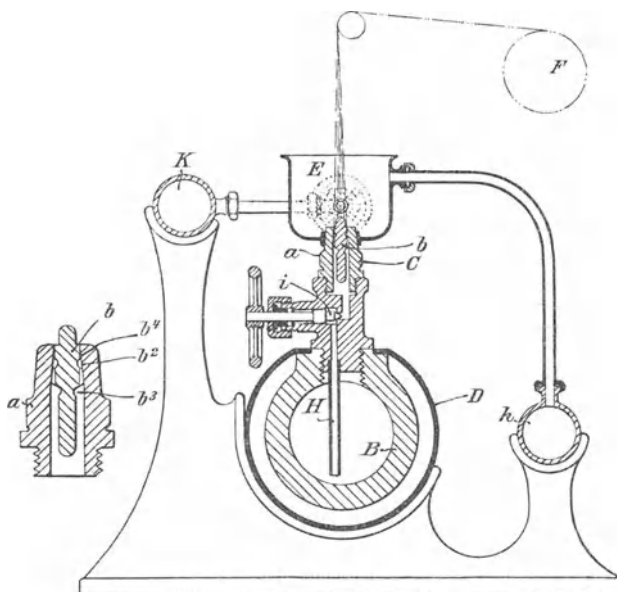


Fig. 17.

Fig. 16.

und b ein breiter Ringsaum geschaffen wird, durch den die Verunreinigungen nach außen abfließen. Die austretenden Fäden, die in E durch Wasser koaguliert werden, werden bei F auf eine Spule aufgewickelt. Das zur Koagulierung dienende Wasser fließt von K zu und durch h ab. Der Mantel D dient dazu, das zu verspinnende Kollodium auf einer gewünschten Temperatur zu halten. (4 Zeichnungen.)

41. Nach E. Oberlé und Harry Newbold.

Neu an diesem Verfahren (franz. P. 258 287, vgl. 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 Glaszylinder 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.

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

D.R.P. 55 293 Kl. 29 vom 26. I. 1890.

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.

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

Brit. P. 27 565 ¹⁹⁰⁴, franz. P. 342 077, amer. P. 820 351, schweiz. P. 32 540 und 32 541.

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 des plaques et papiers photographiques A. Lumière et ses fils.

44. *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. 168 173 Kl. 29 b vom 30. IV. 1905.

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 Anwendung. 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.

45. Société anonyme des plaques et papiers photographiques A. Lumière et ses fils in Lyon-Montplaisir, Frankr. Verfahren zur Herstellung von Zellulosefäden aus Nitrozellulose-lösungen.

D.R.P. 177 957 Kl. 29 b vom 16. XII. 1905, franz. P. 361 960.

Bekanntlich gibt es zwei Wege, um die aus Nitrozellulose-lösungen unter Druck durch feine Öffnungen hindurchgepreßten Fäden zum Erstarren zu bringen. Der eine Weg besteht darin, daß man den aus der Düse austretenden feuchten Faden zu den Aufwickelvorrichtungen auf einem möglichst langen Weg durch den Luftraum führt, der andere dagegen darin, daß man den Faden mit solchen Flüssigkeiten in Berührung bringt, welche ihn zum sofortigen Erstarren bringen. Hierzu wurde in den meisten Fällen Wasser verwendet, oder auch Petroleum, Benzin, Chloroform, Öl und dergl. mehr.

Der erste dieser beiden Wege hat den großen Nachteil, daß durch Verdunstung große Mengen des Lösungsmittels verloren gehen, und daß in den Fabriksälen eine der Gesundheit der Arbeiter unzuträgliche, in hohem Grad explosions- und feuergefährliche Atmosphäre geschaffen wird. Außerdem aber ist die Erstarrung abhängig von der Temperatur, der Bewegung und dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft, so daß, da diese Faktoren großen Schwankungen unterliegen, nur sehr ungleichmäßige Fäden erzeugt werden können. Außerdem reißen die unter der Spannung der Aufwickel-

vorrichtung stehenden Fäden häufig und behalten die ihnen durch die Düse gegebene Stärke und Gestalt nicht bei. Dieser große Nachteil wird auch durch das zweite Verfahren nicht beseitigt, denn die bisher in Vorschlag gebrachten Flüssigkeiten rufen nur eine oberflächliche Erstarrung des Fadens hervor und verändern infolgedessen seine Gestalt und Stärke, was sich insbesondere bei der Herstellung von künstlichem Roßhaar, welches aus starken, nur langsam trocknenden und brüchigen Fäden besteht, sehr unangenehm bemerkbar macht. Die Erzeugung von z. B. breiten Bändern aus Nitrozelluloselösungen ist deshalb aus diesen und noch vielen anderen damit zusammenhängenden Gründen schon gar nicht durchführbar.

Alle diese Mißstände werden durch das vorliegende Verfahren beseitigt. Es besteht darin, daß man den aus der Düse austretenden Faden mit einer Flüssigkeit in Berührung bringt, welche aus einem beliebigen Lösungsmittel für Nitrozellulose unter Zusatz solcher Mengen anderer Flüssigkeiten bereitet wird, daß das Lösungsmittel sein Lösevermögen für Nitrozellulose gerade verliert. Eine solche Flüssigkeit ist z. B. mit 5—8 % Wasser versetzter Methylalkohol, der für sich, d. h. ohne Wasserzusatz, bekanntlich ein vorzügliches Lösungsmittel für Nitrozellulose ist, dagegen nach dem Zusatz der erwähnten geringen Wassermenge auf Nitrozelluloselösungen ausfällend wirkt. Ebenso verhalten sich andere Lösungsmittel, z. B. reiner oder denaturierter Alkohol, Alkoholäthergemische, Äther, Aceton, Essigsäure, wenn ihnen andere Stoffe, wie Wasser, Säuren, Alkalien oder dergl., nur in solchen Mengen zugesetzt werden, daß dadurch das Lösungsvermögen der zuerst genannten Flüssigkeiten für Nitrozellulose gerade aufgehoben wird. Bringt man den aus der Düse austretenden Faden mit solchen Flüssigkeiten zusammen, deren spezifisches Gewicht zudem annähernd gleich demjenigen des Nitrozellulosefadens ist, so wird der Faden sofort zum Erstarren gebracht, ohne daß die ihm durch die Düse gegebene Stärke oder Gestalt auch nur im geringsten verändert wird. Man ist daher in der Lage, sehr gleichmäßige Fäden und selbst Bänder aus Nitrozellulose zu erzeugen, und erleidet keine Verluste an Lösungsmittel, da dieses von der Flüssigkeit, mit welcher der Faden in Berührung kommt, zurückgehalten wird und daraus durch fraktionierte Destillation wiedergewonnen werden kann.

Es muß unbedingt darauf geachtet werden, daß dem Nitrozelluloselösungsmittel nur solche Mengen anderer Stoffe zugesetzt werden, daß dadurch sein Lösungsvermögen für Nitrozellulose gerade aufgehoben wird; Zusätze in größeren Mengen haben die obenerwähnten Nachteile.

Am besten bedient man sich zur Durchführung dieses Verfahrens einer Vorrichtung, welche in Fig. 18 teilweise in Ansicht, teilweise im senkrechten Schnitt dargestellt ist.

Die gereinigte Nitrozelluloselösung wird aus einem nicht dar-

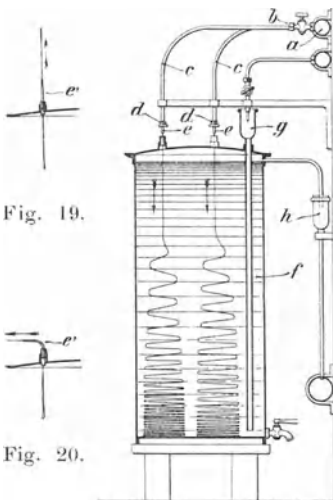


Fig. 19.

Fig. 20.

Fig. 18.

gestellten Sammelbehälter unter entsprechendem Druck durch eine Rohrleitung a geführt. Diese ist in Abständen mit einer Anzahl von Absperrorganen b ausgestattet, an die sich eine entsprechende Anzahl von an ihrem Ende mit Düsen d, e versehenen Rohrleitungen anschließen. Die Düsen münden entweder direkt in einen Fällbehälter f oder liegen oberhalb oder auch innerhalb einer Reihe in dem Deckel des Behälters f vorgesehener Stützen. Werden die Hähne b geöffnet, so tritt aus der Rohrleitung a die Nitrozelluloselösung unter Druck durch die Leitungen c und die Düsen d, e hindurch, und der aus den letzteren austretende Faden gelangt in den

z. B. mit 85—90 grädigem, denaturiertem Alkohol gefüllten Behälter f, woselbst der Faden sofort erstarrt und sich auf den Boden des Behälters, ohne irgendwelche Streckungen zu erfahren, spiralförmig auflegt, was nur deshalb möglich ist, weil das spezifische Gewicht der den Behälter f füllenden Flüssigkeit demjenigen des Fadens annähernd gleich ist, während bei Anwendung von Wasser der Faden sich nur auf dessen Oberfläche auflegt und, damit die Fäden nicht zusammenkleben, sofort entfernt werden muß.

Die den Behälter f füllende Flüssigkeit ist in fortwährender

Zirkulation begriffen; sie wird in den Behälter durch die Zuleitung g eingeführt und durch die Ableitung h abgeleitet. Von Zeit zu Zeit wird die Beschaffenheit der Flüssigkeit durch Stichproben festgestellt; etwaige Änderungen werden ausgeglichen. Sobald die Fäden den Behälter f ausfüllen, werden die Hähne b geschlossen, die Düsen d, e bzw. die mit ihnen verbundenen Leitungen entfernt und in die im Deckel des Apparates f vorgesehenen Stützen gerade oder knieförmig gebogene Führungsstücke e (Fig. 19 und 20) eingesetzt. Durch diese werden die Fäden hindurchgeführt. Dann beginnt die Aufwickelarbeit, wobei man die in der Spinnerei üblichen Aufwickelvorrichtungen verwendet. Diese Aufwickelarbeit ist leicht, weil die Fäden von gleichmäßiger Beschaffenheit und Stärke sind. Durch die Führungsstücke wird auch jedes Mitreißen der den Behälter f füllenden Flüssigkeit vermieden, Der Durchmesser der Führungsstücke entspricht nämlich ungefähr der Stärke der Fäden, kann aber auch kleiner sein, so daß nur diese hindurchtreten können.

Aus der in dem Behälter f enthaltenen Flüssigkeit kann das Lösungsmittel durch fraktionierte Destillation wiedergewonnen werden. Verluste an Lösungsmittel können auch dadurch vermieden werden, daß man die Fäden in bekannter Weise einer methodischen Waschung mit Wasser unterwirft, indem man sie eine Reihe von mit Wasser gefüllten Gefäßen durchlaufen läßt. In dem Wasser verbleibt das Lösungsmittel; es kann durch fraktionierte Destillation wiedergewonnen werden.

Die mit Wasser gewaschenen Fäden werden hierauf in der üblichen Weise weiter behandelt, und zwar getrocknet, zugerichtet, denitriert usw.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Zellulosefäden aus Nitrozelluloselösungen, welche unter Druck durch feine Öffnungen hindurchgepreßt und mit den Fäden zum sofortigen Erstarren bringenden Flüssigkeiten in Berührung gebracht werden, dadurch gekennzeichnet, daß als Fällmittel die bekannten Lösungsmittel für Nitrozellulose verwendet werden, nachdem ihnen Wasser oder andere geeignete Stoffe in solchen Mengen zugesetzt sind, daß dadurch ihr Lösungsvermögen für Nitrozellulose gerade aufgehoben ist.

46. Société anonyme des plaques et papiers photographiques A. Lumière et ses fils in Lyon-Montplaisir. Verfahren zur Herstellung künstlicher Textilfäden aus Nitrozellulose. D.R.P. 200 265 Kl. 29 b vom 28. XII. 1906, Brit. P. 89 ¹⁹⁰⁷, 89 A ¹⁹⁰⁷, Franz. P. 382 718, Amer. P. 888 260 (V. Planchon), Schweiz. P. 38 910.

Bekanntlich werden künstliche Textilfäden aus Nitrozellulose unter anderem auch dadurch hergestellt, daß man den durch feine Öffnungen hindurchgepreßten Faden mit solchen Flüssigkeiten in Berührung bringt, die ihn zum sofortigen Erstarren bringen. Da nun das Lösungsmittel für die Nitrozellulose sehr flüchtig ist, kommt es vor, daß der aus der feinen Öffnung austretende, aus Nitrozellulose bestehende Faden, bevor er mit einer der oben erwähnten, seine Erstarrung herbeiführenden Flüssigkeiten in Berührung tritt, d. h. auf dem Wege zu dieser, an dem flüchtigen Lösungsmittel erhebliche Verluste erleidet und infolgedessen zusammenschrumpft, seine Gestalt und Stärke verändert und unansehnlich wird.

Das den Gegenstand der Erfindung bildende Verfahren dient nun zur Vermeidung dieser Übelstände. Es besteht darin, daß der künstliche Faden, bevor er die Koagulationsflüssigkeit erreicht, in senkrechter Richtung einen Raum, z. B. ein Rohr o. dgl. von beträchtlicher Länge durchwandert, worin hochgradiger Alkohol verdampft wird, der das vorzeitige Trockenwerden des Fadens verhindert.

Das in der Leitung a (Fig. 21) angesammelte, unter Druck stehende Kollodium gelangt durch das Kaliber c, das durch eine Verschraubung b an der Rohrleitung befestigt ist, und fällt durch sein Eigengewicht in Form eines zylindrischen Fadens f nieder, um in die in dem Behälter v oder e ¹⁾ angeordnete Koagulationsflüssigkeit zu gelangen. Bevor der Faden diesen Behälter erreicht, durchwandert er das Rohr g, das an beiden Enden offen ist, und dessen Innenwandung mit einem saugfähigen Stoff, z. B. mit einem Gewebe bekleidet ist, dem beständig Alkohol in flüssiger Form aus einem darüber befindlichen Behälter zugeführt wird. Zu diesem Zwecke ist das Rohr an seinem oberen Ende mit einem

¹⁾ Der Boden von e ist siebartig durchbrochen.

perforierten Behälter *m* ausgerüstet, der von einem mit für den Eintritt des Fadens bestimmter Öffnung *o* versehenen Deckel abgeschlossen ist. Der ringförmige Raum zwischen dem Rohr und dem Behälter *m* ist beständig mit Alkohol angefüllt, der unter Druck durch ein Rohr *t* zugeführt und durch ein Rohr *t'* abgeführt wird. Das obere Ende des die Innenwandung des Rohres *g* bekleidenden Gewebes *s* taucht in den Alkoholraum ein und saugt den Alkohol von dort in das Rohr *g*. Auf diese Weise wird in den Raum *g* fortwährend Alkohol eingeführt, der dort verdampft und die Luftsäule des Raumes *g* beständig mit seinem Dampf sättigt. Der diese Luftsäule durchwandernde Faden *f* wird dadurch an vorzeitigem Austrocknen gehindert; er behält somit bis zum Augenblick des Eintretens in den die Koagulationsflüssigkeit enthaltenden Behälter *e* seine Stärke und Form und kann sich in diesem Behälter, wo seine Erstarrung herbeigeführt wird, kokonartig zusammenlegen, um mit Leichtigkeit aufgenommen und ev. auf Spulen o. dgl. aufgewickelt zu werden.

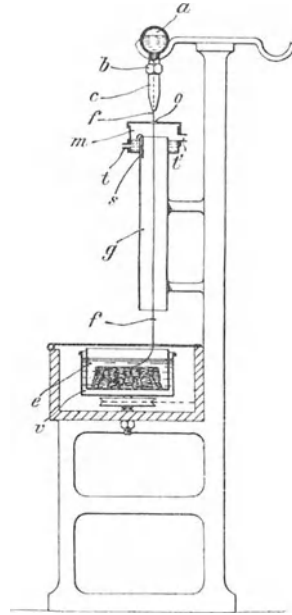


Fig. 21.

Der Behälter *e* oder aber der diesen enthaltende Behälter *v* werden zweckmäßig durch die in der Zeichnung veranschaulichte Seilrolle in Bewegung gehalten, wodurch der Faden in einer seine Aufnahme erleichternden Form aufgestapelt wird.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung künstlicher Textilfäden aus Nitrozellulose, dadurch gekennzeichnet, daß die aus den Spinnköpfen kommenden Kollodiumfäden, bevor sie die Koagulationsflüssigkeit erreichen, in senkrechter Richtung ein Rohr o. dgl. von beträchtlicher Länge durchwandern, in dem hochgradiger Alkohol verdampft wird, um ein vorzeitiges Trocknen des Fadens zu verhindern.

2. Vorrichtung zur Ausübung des Verfahrens nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, daß die Innenwandung des von dem Kollodiumfaden senkrecht durchzogenen Rohres (g) mit einem Gewebe (s) bekleidet ist, dem beständig Alkohol in flüssiger Form zugeführt wird.

Nach Desmarais, Morane und Denis.

47. Desmarais et Georges Morane in Paris und Maurice Jules Armand Denis in Reims, Frankr. Vorrichtung zum Regeln des Druckes von Kollodium- und Zelluloselösungen vor dem Filtrieren und dem Verspinnen zu künstlicher Seide.

D.R.P. 197 167 Kl. 29 a vom 29. III. 1905, Schweiz. P. 33 335, Franz. P. 342 655.

Die Erfindung bezieht sich auf Vorrichtungen zum Regeln des Druckes von Kollodium- und Zelluloselösungen vor dem Filtrieren und dem Verspinnen zu künstlicher Seide.

Die den bekannten Verfahren anhaftenden Mängel und Unzulänglichkeiten sollen dadurch vermieden werden, daß man an Stelle der bisher gebräuchlichen in die Zuführleitung eingeschalteten Regelvorrichtungen oder einfachen Pumpen jetzt mit gesteuerten Ventilen versehene Pumpen verwendet.

Mittels der bekannten Einrichtungen war man wohl imstande, wie Wasser flüssiges Kollodium anzusaugen und fortzudrücken; sobald es sich aber um die Verarbeitung nitrierter Zellulose handelt, die in einem später wieder auszuscheidenden Träger aufgelöst ist, also etwa um 15—20%ige Lösungen, so versagen die bisher gebräuchlichen Einrichtungen. Erfolgt nämlich die Zuführung des Kollodiums und der Zelluloselösungen nicht unter Druck, so bleibt das Material infolge seiner Reibung an den Rohrwandungen einfach stehen. Aber selbst wenn mit Druck gearbeitet wird, schließt die Natur des angesaugten Produkts einen Nutzeffekt aus, und zwar infolge des außerordentlich niedrigen Siedepunktes des zur Verwendung kommenden Äthers. Der Kolben der Pumpe, welcher während seiner Ansaugperiode eine Depression erzeugt, die niemals mehr als die Höhe der Barometersäule erreichen kann, wird demzufolge eine Verdampfung des Äthers herbeiführen, welche jeden Nutzeffekt nichtig macht.

Indem nun aber gemäß der Erfindung unter Druck gespeist

wird, die Ansaugventile zwangsläufig gehoben und gesenkt und die Auslaßventile zwangsläufig gesenkt werden, macht man die Vorrichtung für alle Konzentrationsgrade der Zelluloselösungen geeignet und erzielt eine beträchtliche Erhöhung des Nutzeffektes.

Die Zeichnung stellt eine gemäß der Erfindung gebaute Vorrichtung beispielsweise dar, und zwar zeigt Fig. 22 die Vor-

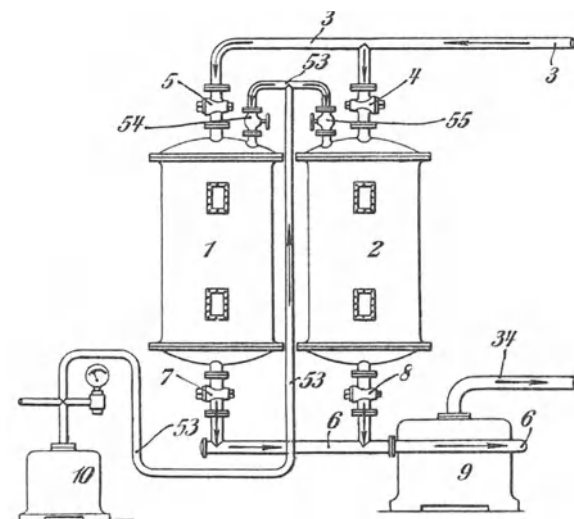


Fig. 22.

richtung in schematischer Ansicht, Fig. 23 und 24 zeigen eine der zur Anwendung kommenden Pumpen in verschiedenen Ansichten. Fig. 25 veranschaulicht schematisch die Anordnung der Pumpen.

Die Gesamtvorrichtung umfaßt zwei Behälter 1, 2 aus verzinnem Eisen- oder Kupferblech, eine Einfülleitung 3, welche die Behälter von oben her unter Vermittlung von Hähnen 4, 5 beschickt, und eine untere Leitung 6, welche mit Hähnen 7, 8 versehen ist, die den Austritt der Flüssigkeit ermöglichen und sie zu Pumpen 9 hinführen.

Die Behälter 1, 2 speisen die Pumpen 9 niemals gleichzeitig; einer von ihnen wird beschickt, während der andere entleert wird. Angenommen, der Behälter 1 werde beschickt und der Behälter 2 werde entleert und speise die Pumpen 9, so sieht man, daß die

Hähne 5 und 8 offen und die Hähne 4 und 7 geschlossen sein müssen. Unter diesen Bedingungen steht der Behälter 1 nicht unter Druck, während der Behälter 2, wie unten beschrieben, unter gleichbleibendem Druck gehalten wird, der für die regelmäßige Speisung der Pumpen 9 erforderlich ist.

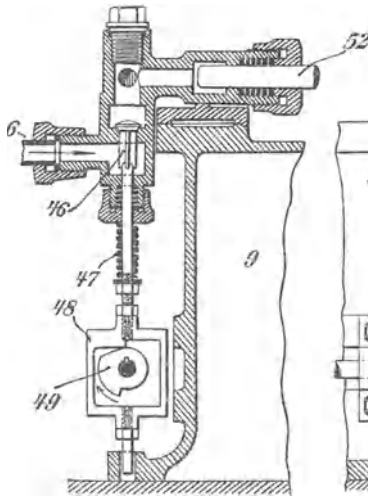


Fig. 23.

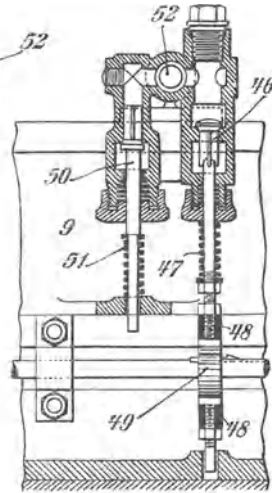


Fig. 24.

Jeder der beiden Behälter 1 und 2 ist an seinem oberen und unteren Teil mit einem Höhenstandrohr oder einem Schauglas versehen, so daß man die Höhe der Flüssigkeit überwachen und hauptsächlich am Schluß der Entleerung Luftstöße vermeiden kann, die für einen guten Gang der Vorrichtung stets sehr schädlich sind.

Ein gleichbleibender atmosphärischer Druck wird im Entleerungsbehälter 2 selbsttätig durch folgende Einrichtung erhalten: Der obere Teil der Behälter 1, 2 trägt Hähne 54, 55, die mit dem Rohr 53 einer Luftpumpe 10 verbunden sind. Diese Luftpumpe wird durch eine Dynamomaschine betrieben.

In Hinblick auf die Natur der zu komprimierenden Flüssigkeit werden die Ansaugventile der Pumpe 9 mechanisch gesteuert.

Jedes der in Stopfbüchsen geführten Ansaugventile 46 der Pumpen 9 ist mit einer einstellbaren Feder 47 (Fig. 23 und 24)

versehen, die das Ventil auf seinem Sitz festhält. Die Ventilstange ist mit einem Rahmen 48 verbunden, der durch einen Daumen 49 in geradlinige Hin- und Herbewegung versetzt wird.

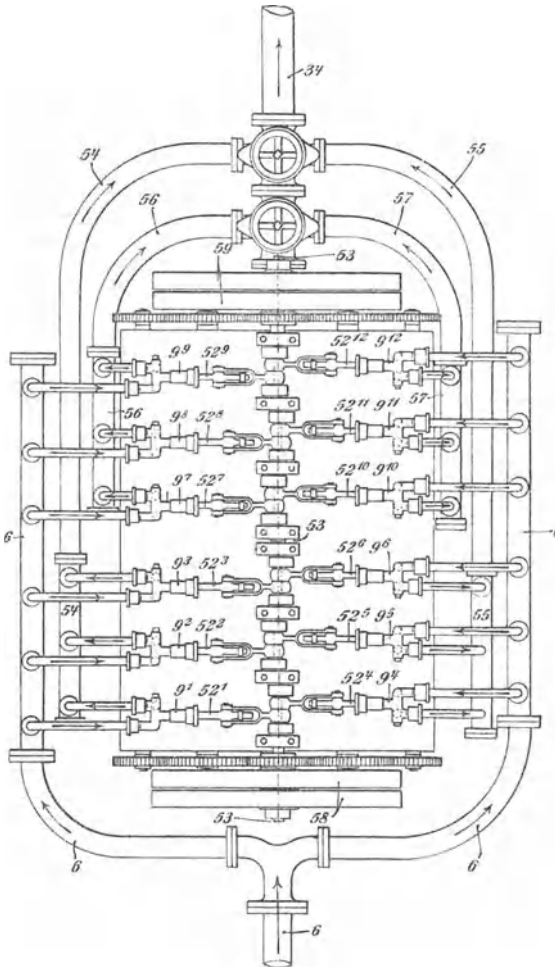


Fig. 25.

Die Form die es Daumens entspricht dem Arbeitsgange des Ventils. Sobald der Kolben 52 seinen Ansaughub beginnt, wird das entsprechende Ansaugventil 46 durch den Daumen 49 gehoben.

Indem dann die unter Druck durch ein Zuleitungsrohr zugeführte Flüssigkeit das Ventil geöffnet vorfindet, kann es leicht den Raum des Saugkolbens 52 anfüllen. Im Augenblick der Kompression gibt der Daumen 49 plötzlich den Rahmen 48 frei, und die Feder 47 führt sofort das Ventil 46 auf seinen Sitz zurück. Die Federkraft ist in diesem Augenblick, und bis die Kompressionsperiode begonnen hat, stärker als der Druck, unter welchem die Flüssigkeit durch das Zuleitungsrohr zugeführt wird.

Das Auslaßventil 50 (Fig. 24) besitzt ebenfalls eine Stange, die durch eine Stopfbüchse geführt und mit einer Feder 51 versehen ist; es wird aber nicht durch den Daumen gesteuert. Der Druck des Kolbens genügt stets, um den Widerstand zu überwinden, der durch den Gegendruck und die Feder 51 entgegengesetzt wird, welche nur dazu dient, das Ventil sofort wieder auf seinen Sitz zu führen, sobald die Kompressionsperiode beendet ist.

In Fig. 25 sind beispielsweise zwölf Kolben 52 veranschaulicht, die in zwei parallelen Reihen angeordnet sind und durch eine Arbeitswelle 53 angetrieben werden, deren Kurbeln der Reihe nach um 30° gegeneinander aufgekeilt sind. Die große Anzahl dieser Kolben verhindert das Auftreten von Stößen beim Austritt der Flüssigkeit.

Wie aus Fig. 25 ersichtlich, tritt die Flüssigkeit durch das Rohr 6 zu, welches sich in zwei Zweigrohre teilt, die die beiden Kolbenreihen 52¹ bis 52¹² speisen. Die Kolben 52¹ bis 52⁶ befördern die Flüssigkeit in die Leitungen 54, 55 und die Kolben 52⁷ bis 52¹² die Flüssigkeit in die Leitungen 56, 57. Die Leitungen 54, 55, 56, 57 sind mit dem Ableitungsrohr 34 verbunden.

Die Kolben bilden also zwei Gruppen 52¹ bis 52⁶ und 52⁷ bis 52¹². Die Kolben der ersten Gruppe und ihre Ansaugventile werden durch die Riemenscheiben 58 angetrieben, während die Kolben der zweiten Gruppe und ihre Ansaugventile durch die Riemenscheiben 59 angetrieben werden. Man kann also nach Belieben 12 oder 6 Kolben in Tätigkeit treten lassen.

Die in regelmäßiger Folge in das Rohr 34 eingeführte Flüssigkeit wird dann durch geeignete Vorrichtungen verteilt. Schließlich wird die Flüssigkeit zwecks Filterung in Reinigungsvorrichtungen bekannter Art und zwecks Verspinnung in Verspinnmaschinen bekannter Art geführt.

Patentansprüche: 1. Vorrichtung zum Regeln des Druckes

von Kollodium- und Zelluloselösungen vor dem Filtrieren und dem Verspinnen zu künstlicher Seide, bei welcher in die Zuführleitung mehrere Pumpen eingeschaltet sind, dadurch gekennzeichnet, daß diese Pumpen mit gesteuerten Ansaugventilen arbeiten.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Ventile (46, 50) mit einstellbaren Federn (47, 51) versehen sind, durch welche sie sowohl bei Beginn als auch am Ende der Kompressionsperiode selbsttätig auf ihre Sitze gepreßt werden.

Nach Morane.

48. L. Morane. Präzisionsspinnmaschine für künstliche Seide.

Franz. P. 410 267, Brit. P. 24 707¹⁹¹⁰.

Die Spinnöffnungen sind in zwei Reihen auf Armen angeordnet, die um das eine Ende drehbar sind, und von denen jeder mit einem genau einstellbaren Hahn für das zuzuführende Kollodium und einem Filter versehen ist. Zwischen der Hauptzuleitung für das Kollodium und den Armen sind Glasröhren eingesetzt, um den Zulauf der Spinnlösung verfolgen zu können. Dies wird noch dadurch erleichtert, daß in die Glasröhren durch rechtwinklig angesetzte Spritzöffnungen gefärbtes Kollodium eingeführt wird, welches den Flüssigkeitsstrom deutlich kenntlich macht. Die Anordnung ermöglicht, bei gleicher Länge der Maschine mehr Spinnöffnungen anzuordnen, verteilt den Druck in der ganzen Maschine vorteilhafter und gibt Fäden von gleichmäßigerem Titer. (6 Zeichnungen.)

49. L. Morane. Präzisionsspinnmaschine für künstliche Seide.

Franz. P. 12 545, Zusatz zum franz. P. 410 267.

Nach dem Hauptpatent wird der Zufluß des Kollodiums zu den die Spindüsen tragenden Armen durch einen fein einstellbaren Hahn geregelt, dessen Bedienung natürlich Geschicklichkeit und Aufmerksamkeit des Arbeiters voraussetzt. Vorliegendes Patent ersetzt diesen Hahn durch eine selbsttätige Vorrichtung zum Regeln des Kollodiumzufflusses. Das aus dem Zuführungsrohr a kommende Kollodium fließt auf seinem Wege zu den Spindüsen durch das Rohr c, welches bei d eine Platte mit

einer Öffnung enthält. Ein kleiner Pumpenkörper e oder ein Differentialkolben f nimmt auf der einen Seite den vor d, auf der anderen

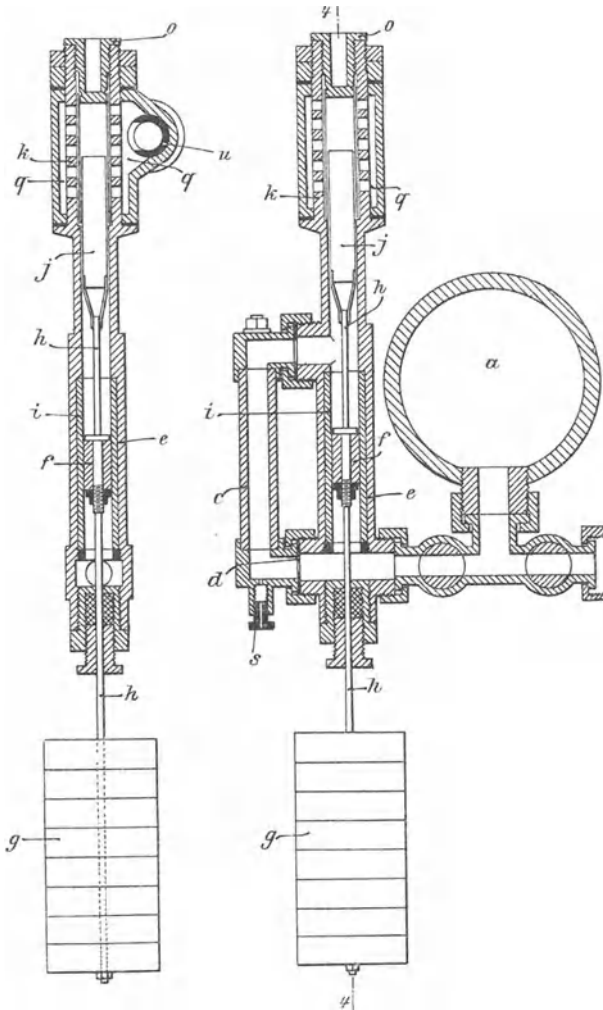


Fig. 26.

Fig. 27.

Seite den hinter d herrschenden Druck auf. Hält man nun diese Druckdifferenz konstant, so werden auch Ausströmungsgeschwindigkeit und Fadentiter konstant bleiben. Der Kolben f bewegt sich

senkrecht in einer Glasröhre i, er ist an einer Stange h befestigt, die durch Metallscheiben g belastet wird. An die Stange h schließt sich nach oben in den Leitungskanal für das Kollodium hinein ein Metallrohr j, an welches sich entsprechend der Bewegung von f hebt und senkt. Das Rohr j ist von einem dicken, gelochten Metallrohr k umgeben, dessen Löcher durch enges Metallgewebe gegen j abgedeckt sind. Auf dem Metallgewebe liegt Filtergase, durch die das Kollodium filtriert wird, ehe es in den Raum q und das Abflußrohr u (s. Fig. 27, die einen Schnitt nach 4—4 von Fig. 26 darstellt), gelangt. Ist das Filter verstopft, so wird f nach unten verschoben und dadurch eine größere Fläche des Filters freigegeben. Ist das Filter ganz zugesetzt, so kann nach Abschrauben von o ein neues Filter eingesetzt werden. Der im Hauptpatent erwähnte gefärbte Kollodiumfaden, der die Strömung der Spinnlösung sichtbar macht, wird mittels einer Pravazschen Spritze durch s eingeführt. Ferner sind die Arme, die die Spinndüsen tragen, gegeneinander neigbar angeordnet, so daß während des Stillstandes der Maschine die Spinndüsen gekreuzt und mit einer Schutzhülle bedeckt werden können.

(Die Patentschrift enthält außer den wiedergegebenen sechs Zeichnungen.)

Nach Denis.

50. M. Denis. Maschine zum Spinnen künstlicher Seide.
Franz. P. 423 934.

Die Maschine zeichnet sich vor bekannten gleichartigen dadurch aus, daß die Spinndüsen nicht unmittelbar auf dem Verteilerrohr für die Lösung, sondern in Gruppen auf besonderen Rohren angeordnet sind, die sich von dem Verteilerrohr abzweigen. Es ergibt sich daraus, daß man auf derselben Länge des Verteilerrohres eine viel größere Menge Spinndüsen anordnen und damit bei gleicher Raumbeanspruchung die Produktion erhöhen kann. Die Anordnung der Spinndüsen auf abgezweigten Rohren bietet noch den Vorteil, daß man am Ende eines jeden Rohres ein sehr wirksames Filter anordnen und daß man bei Störung einer Spinndüse einer Gruppe durch Schließen eines in dem Zuführungsrohr angebrachten Hahnes alle Spinndüsen derselben Gruppe ausschalten kann. Außerdem enthält die Maschine eine Einrichtung,

die die gleichmäßige Bildung der Spulen sichert, die in konischen Zonen bewickelt werden. Fig. 28 ist ein senkrechter Schnitt durch die Maschine, Fig. 29 zeigt in vergrößertem Maßstabe das Verteilerrohr für die Lösung und die Röhren mit den Ansätzen für die Spinndüsen, Fig. 30, 31 und 32 beziehen sich auf den Antrieb der Fadenführer. Die von dem Hauptverteilerrohr 45 für die Spinnlösung abzweigenden Hilfsverteiler 46 und 47 haben mit Bohrungen und Gewinde versehene Stützen 54 für die Aufnahme der Spinndüsen. Am Ende jedes Hilfsverteilers ist ein Filter 52 angeordnet, durch das die Spinnlösung gehen muß, ehe sie nach den Spinndüsen gelangt. Jeder Hilfsverteiler ist für sich von dem Hauptrohr absperrbar. Nach der Zeichnung ist der Hilfsverteiler direkt aufgeschraubt und bildet die Verlängerung der inneren Bohrung des in das Hauptrohr 45 geschraubten Rohres 48. Schwenkt man den Verteiler 47 in die punktierte Lage 55, so ist die Verbindung mit dem Hauptrohr unterbrochen. Die aus den Spinndüsen eines Verteilers austretenden

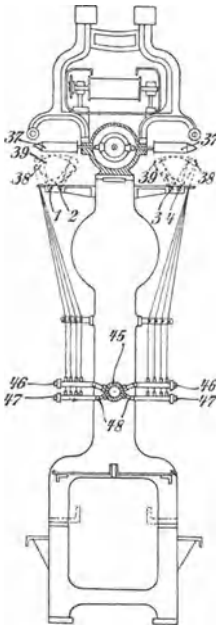


Fig. 28.

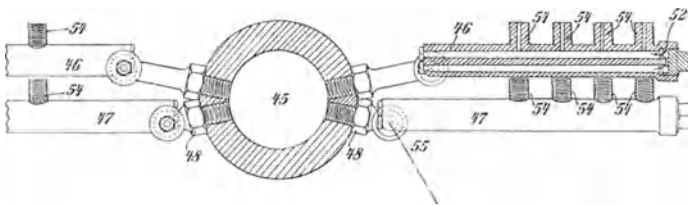


Fig. 29.

Fäden werden auf Hülsen 37 mit kegelförmigem Fuß aufgewickelt, welche mit einer abwechselnd gleichmäßig beschleunigten und gleichmäßig verzögerten Bewegung in Umdrehung versetzt werden, derart, daß die lineare Geschwindigkeit des sich auf den Konen aufwickelnden Fadens konstant ist. Um ein vollkommen gleichmäßiges Aufwickeln der Fäden auf den Hülsen zu erzielen, muß

man für jede Hülse einen Fadenführer anordnen, dessen Schwingung der Höhe der Kegelstumpfteile der Hülse (Länge A in Fig. 33) entspricht, wobei der Schwingungsmittelpunkt des Fadenführers sich nach Bildung jeder konischen Zone um den Durchmesser des aufgewickelten Fadens verschiebt. Außerdem ist jeder Fadenführer mit einem zweiten Führer verbunden, der sich vor einer leeren Hülse bewegt, die eine neue Spule bilden soll, wenn die vorhergehende fertig bewickelt ist. Da die Maschine nach zwei Seiten arbeitet, so sind für die Bewegung der Fadenführer nötig: a) 2 von einander unabhängige Fadenführerstangen für jede Seite der Maschine, b) eine Kupplung für zwei einander gegenüberliegende Stangen, c) die synchrone Bewegung aller Stangen in demselben Sinne und hinsichtlich der Schwingung, d) eine besondere Verschiebungs-

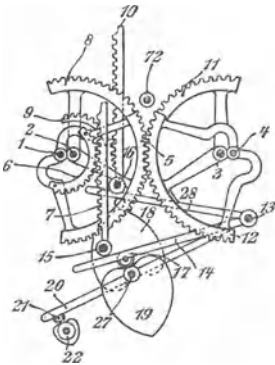


Fig. 30.

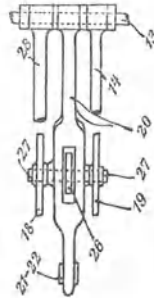


Fig. 31.

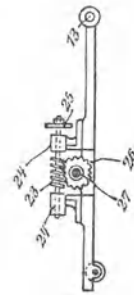


Fig. 32.

bewegung für jede der gekuppelten Gruppen derart, daß unter Beibehaltung der Richtung der Verschiebung die eine sich am Anfang der Bildung einer Spule befindet, während die andere diese Bildung beendet. Diesen Bedingungen wird durch das in Fig. 30—32 dargestellte Getriebe entsprochen. Fig. 30 stellt den Antrieb für die Stangen 1, 2, 3 und 4 dar, auf denen die Fadenführer 38 und 39 (Fig. 28) aufgekeilt sind. Fig. 31 zeigt diese Teile von der Seite und Fig. 32 von unten. Der oben unter a) genannten Bedingung genügen die Stangen 1 und 2 auf der einen und 3 und 4 auf der anderen Seite der Maschine. Der Bedingung b) wird genügt durch Eingriff einerseits des auf der Stange 1 aufgekeilten Zahnbogens 5 mit dem auf der Stange 4 aufgekeilten Zahnbogen 12 und anderer

seits des auf 2 aufgekeilten Zahnbogens 8 mit dem auf der Stange 3 sitzenden Zahnbogen 11. Bogen 5 trägt den kleineren Zahnbogen 6, der mit der Zahnstange 7 in Eingriff steht. Die Zahnstange 7 trägt an ihrem unteren Ende die Laufrolle 15. Der Zahnbogen 8 der Gruppe 2/3 trägt einen kleineren Zahnbogen 9, der durch die Zahnstange 10 bewegt wird. Zahnstange 10 trägt an ihrem unteren Ende die Laufrolle 16. Um eine feste Achse 13 schwingt unter der Einwirkung eines Exzenters 22 ein Hebel 20. Auf einer Achse 27 dieses Hebels 20 ruhen die Hebel 14 und 28, die also mit dem Hebel 20 schwingen. Hebel 14 bewegt die Rolle 15 der Stange 7 und Hebel 28 die Rolle 16 der Stange 10. Der Exzenter 22 erteilt durch die Zahnstangen und Zahnbögen den Stangen 1, 2, 3, 4 und den Fadenführern, die darauf befestigt sind, eine Bewegung, deren Umfang gleich ist der Länge des konischen Teiles 118 (Fig. 33). Wir haben also hier die synchrone Bewegung in bezug auf die konstante Ausschlagsweite und die Drehungsrichtung der Stangen

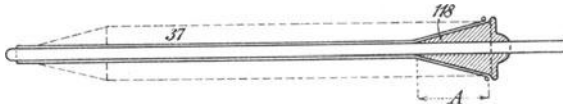


Fig. 33.

1/4 und 2/3. Dadurch ist der Bedingung c) entsprochen. Zur Erfüllung der Bedingung d) ruhen die Hebel 14 und 28 nicht unmittelbar auf der Achse 27 des Hebels 20, sondern auf Daumen 18 und 19, die auf der Achse 27 befestigt sind. Die Achse 27 wird nun in folgender Weise bewegt: Mit einem Zahnrad 26, welches auf der Achse 27 sitzt (Fig. 31 und 32), steht eine Schnecke 23 in Eingriff, die in den Lagern 24 ruht und von dem gezahnten Rade 25 bewegt werden kann. Macht der Hebel 20 unter der Einwirkung des Exzenters 22 eine Bewegung nach oben, so wird das Rad 25 durch eine feste Klinke, an die es schlägt, um n Zähne gedreht. Dadurch werden Rad 26, Achse 27 und die Daumen 18 und 19 entsprechend gedreht. Die Hebel 14 und 28, welche auf den Daumen 18 und 19 aufliegen, erhalten also außer der Bewegung durch den Hebel 20 jeder eine besondere Bewegung durch Drehung der Daumen 18 und 19. Die gegeneinander gerichtete Stellung von 18 und 19 sichert einen vollkommenen Kreislauf. Wenn man die arbeitenden Faden-

fürer als aktive und die leerlaufenden als passive bezeichnet, so gehen, während die aktiven Fadenführer ihre Vorwärtsbewegung zur Bildung der Spule vollführen, die passiven Fadenführer zurück in die Anfangsstellung, in die sie gelangen, wenn sie zu aktiven werden.

51. M. Denis. Vorrichtung zum Sortieren vollbewickelter Spulen.

D.R.P. 233 627 Kl. 76 d vom 28. XII. 1910, Franz. P. 423 934.

Den Gegenstand der Erfindung bildet eine Vorrichtung, welche selbsttätig vollbewickelte Spulen nach der Fadenfeinheit sortiert. Der der Vorrichtung zugrunde liegende Zweck wird dadurch erreicht, daß man die Spulen nach ihrem Gewicht sortiert; denn man kann, ohne fehlzugehen, annehmen, daß bei dem normalen Betrieb einer Spinnmaschine die Zeit für das Aufspulen des Fadens konstant ist, so daß das Gewicht jeder Spule direkt proportional der Feinheit des aufgespulten Fadens ist, vorausgesetzt natürlich, daß die Dorne, auf welche man die Fäden aufspult, genau abgewogen, d. h. sowohl im Gewicht wie auch im Durchmesser einander gleich sind. Dadurch ist man in der Lage, ein Sortieren entsprechend der Fadenfeinheit vorzunehmen, indem man die vollbewickelten Spulen nach ihrem Gewicht verteilt.

Fig. 34 stellt die neue Vorrichtung in einer Gesamtansicht dar, wohingegen Fig. 35, 36, 37 und 38 Einzelheiten zeigen.

Die Spule, welche von der Arbeiterin abgenommen ist, wird auf ein endloses Band 1 aufgebracht, welches sie in eine Rinne 2 befördert, von der sie einem Aufgeber 3 zugeführt wird. Dieser Aufgeber wird zusammen mit der ganzen im folgenden beschriebenen Sortiervorrichtung von einer gemeinschaftlichen Welle 4, die sich in dauernder Umdrehung befindet, angetrieben. Der Aufgeber wird mittels einer Zahnstange 5, welche an einem durch einen Daumen 4 a der Welle 4 bewegten Hebel 6 angelenkt ist, in abwechselnde Umdrehung versetzt. Wenn der in dem betreffenden Aufgeber vorgesehene Längsschlitz frei ist, so kann eine der in der Rinne 2 vorhandenen Spulen in den Längsschlitz eintreten und gelangt alsdann, indem sie von dem sich drehenden Aufgeber mitgenommen wird, in einen Trog 7, welcher auf dem äußersten Ende eines Hebelarmes 8 befestigt ist. Dieser Hebel 8 besitzt bei 9 eine Drehachse und ist durch ein Gegengewicht,

fernerhin aber durch einen Wagebalken 10, der auf dem Gegengewicht aufliegt, ausbalanciert. Die Einrichtung dieser Wage ist derart getroffen, daß die verschiedenen Ausschläge des Zeigers 10' des Hebels 8 über einem Bogen bzw. einer Skala 11 den verschiedenen Gewichten der Spulen und damit den verschiedenen Feinheitsgraden der hergestellten Fäden entsprechen.

Es ist nun notwendig, eine Einrichtung zu treffen, welche die Fehler vermeidet, die durch das heftige Auftreffen der Spule auf den Trog 7 und das damit verbundene starke Schwingen der Arme 8 und 10 verursacht werden würden.

Fig. 34.

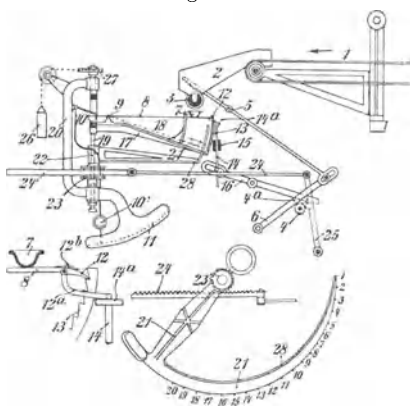


Fig. 35.

Fig. 36.

den Trog 7 und das damit verbundene starke Schwingen der Arme 8 und 10 verursacht werden würden. Hierzu können verschiedene, an sich bekannte Einrichtungen benutzt werden. Bei dem in der Zeichnung veranschaulichten Ausführungsbeispiel wird der Hebel 8 an seinem äußeren Ende mit einer Schwanzklinge 12 versehen, welche, unter der Wirkung einer kleinen

Feder 12 b stehend, das Bestreben hat, in die Verzahnung eines Zahnbogens 13 einzugreifen und sich dort festzulegen. Um ein solches dauerndes Festlegen der Klinge zu verhüten, ist andererseits eine senkrechte Stange 14 vorgesehen, welche bei 15 geführt und mit dem Hebel 16 verbunden ist und mittels eines auf der Achse 4 aufgekeilten Daumens 4 a die folgenden Bewegungen ausführt:

Wenn die Spule in den Trog 7 hineingelangt ist, so hat der Hebel 8 das Bestreben, sich zu senken. Der Schwanz 12 a der auf dem Hebel 8 angeordneten Klinge 12 stützt sich nun auf eine am oberen Ende der Stange 14 angeordnete Platte 14 a und hebt damit die Klinge aus der Verzahnung des Bogens 13 heraus, worauf gleichzeitig der Steuerdaumen die Stange 14 langsam, gleichmäßig und vollständig stoßfrei senkt. In einem gegebenen Augenblick stellt sich nun bei diesem gleichmäßigen Niedergang der Stange 14 das Gleichgewicht zwischen dem Gewicht der Spule

und demjenigen der Ausgleichwage ein, worauf nunmehr die für sich noch weiter nach unten gehende Stange 14 den Schwanz der Klinke 12 freigibt. Letztere legt sich nunmehr unter der Wirkung der kleinen Feder 12 b in die Zahnung des Zahnbogens 13 und wird also an einem Punkt aufgehalten, welcher dem Gewicht der eingeführten Spule entspricht. Der Zahnbogen 13 ist auf dem äußersten Ende eines Hebels 17, welcher überdies die Führung 18 des Hebels 8 und gleichzeitig den Bolzen 9, um den sich der Hebel 8 dreht, trägt, angeordnet. Der Arm des Hebels 17 ist um eine Achse 19, welche in dem Gestell 20 gelagert ist, drehbar.

Unabhängig von dem Hebelarm 17 und der Achse 19 ist auf letzterer ein weiterer Hebel 21 schwingbar angeordnet, der mittels der Nabe 22 mit einem Triebbad 23 in Verbindung steht, welches letzteres sich mit einer Zahnstange 24 in Eingriff befindet. Diese Zahnstange ist ihrerseits mit einem durch einen auf der Welle 4 aufgekeilten Daumen beeinflussten Hebel 25 verbunden, wobei ein Gegengewicht 26, welches eine auf der Achse 19 aufgekeilte Scheibe 27 beeinflusst, das Bestreben hat, die Achse 19 in ihre ursprüngliche Stellung zurückzubewegen, wenn die Wirkung der Zahnstange 24 unterbrochen wird bzw. aufhört.

Fig. 37

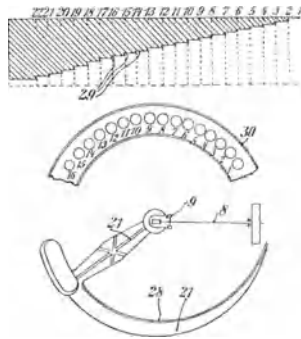


Fig. 38.

Das Ende des Hebels 21 ist mit einem Bogenstück 28 versehen, das — wie Fig. 37 in der Abwicklung zeigt — eine Anzahl Einkerbungen 29 aufweist.

Jede dieser Einkerbungen entspricht je einer der mittleren Stellungen des Wagebalkens bzw. Hebels 8 und weiterhin einem bestimmten Feinheitsgrade des zu sortierenden Fadens. Der mit der Skala bzw. den Einkerbungen 29 versehene Bogen 28, welcher weiterhin als „Sortierer“ bezeichnet wird, beschreibt im gegebenen Augenblick eine schwingende Bewegung um die Achse 19 und vollführt hierbei einen gleichmäßigen Weg, der hier als Halbkreis, also zu 180° angenommen werden soll. Hier sei angenommen, daß zwischen je zwei Einkerbungen eine Winkelstrecke von 10° liegt, und daß die eingeworfene Spule den Hebel 8 in eine Stellung

bewegt, welche der zweiten Einkerbung 29² entspricht. Der Sortierer trifft nun auf seiner konstanten Drehbewegung um 180° mit seinem Einschnitt 29² den Hebel 8 und nimmt diesen, ebenso wie den Zahnbogen 13, und die Führung 18 mit. Alle diese Teile durchlaufen nun zusammen mit dem Sortierer einen Winkel von 180—10 = 170°, so daß der Trog über einen der Schächte bzw. Kanäle 30 (Fig. 38) gedreht wird, welche letztere den verschiedenen Gewichten der Spulen entsprechen. Bei dem gewählten Beispiel würde die Spule in den mit dem Bezugszeichen 2 versehenen Schacht des Bogenstückes 30 gelangen, was derart vonstatten geht, daß an der betreffenden Stelle eine Nase bzw. ein Hebel o. dgl. den Trog kippt und damit die Abgabe der Spule in den betreffenden Kanal bzw. Schacht 30² veranlaßt.

Patentanspruch: Vorrichtung zum Sortieren vollbekelter Spulen, dadurch gekennzeichnet, daß die durch eine Transportvorrichtung zugeführten fertigen Spulen einzeln auf einen Wagebalken (8) gebracht werden, welcher sich alsdann um eine vertikale Achse (19) um einen seinem Niedergang entsprechenden Winkel dreht und bei dieser Schwingung über einen der Fadenfeinheit entsprechenden Kanal bzw. Schacht gelangt, in den die auf dem Wagebalken befindliche Spule abgegeben wird, wobei die Drehung des Wagebalkens dadurch bewirkt wird, daß letzterer auf eine von mehreren in gleichen Zwischenräumen und Abständen voneinander vorgesehenen Einkerbungen (29) eines in abwechselnde Umdrehung versetzten Bogenstückes (28) auftrifft bzw. in die betreffende Einkerbung eingreift, so daß das Sortieren der Spulen vollkommen selbsttätig erfolgt.

Nach Boullier.

52. J.-A.-E.-H. Boullier. Herstellung glänzender und weicher Kunstseidefäden aus Kollodium mit Aceton oder Essigester.

Franz. P. 368 190, Brit. P. 16 512 1907.

Kollodium, welches mit Aceton oder Essigester hergestellt ist, gibt nur dann gute Fäden, wenn man die Dampfspannung dieser Lösungsmittel erhöht und sie der von Äther-Alkohol möglichst nahe bringt. Dies kann geschehen durch Verspinnen bei

etwa 30—40°C.¹⁾, oder durch Zusatz von Äther oder anderen Körpern mit höherer Dampfspannung, oder durch Spinnen in möglichst trockener Luft oder durch vereinigte Anwendung mehrerer dieser Mittel.

Nach Boullier & Lafais.

53. Société Boullier & Lafais in Paris. Verfahren zur Herstellung von Kunstfäden aus Aceton- oder anderem Kollodium.

D.R.P. 210 867 Kl. 29 a vom 14. VII. 1908, Franz. P. 392 442, Brit. P. 15 015 ¹⁹⁰⁸.

Verwendet man das Aceton als Lösungsmittel für die Nitrozellulose, so scheint die günstigste mittlere Temperatur für das Verspinnen zwecks Erzielung glänzender und weicher Fäden etwa 40°C. zu sein. Je nach dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft kann diese Temperatur um einige Grade erhöht oder vermindert werden. Wird das Aceton mit einer geringen Menge Essigester vermischt, was eine Erhöhung der Festigkeit des Fadens zur Folge hat, so muß die Verspinnntemperatur etwas erhöht werden, und allgemein muß diese Temperatur im umgekehrten Verhältnis zur Dampfspannung des verwendeten Lösungsmittels erhöht werden.

Zweck der Erfindung ist nun, für die Erzielung dieser für das Verspinnen geeigneten Temperatur eine lokale Wärmequelle vorzusehen, die durch Strahlung auf die Fäden beim Verlassen der Spinnmaschine einwirkt und dazu dient, nur das die Fäden umgebende Milieu auf dem geeigneten Wärmegrad zu erhalten, ohne aber die übrige Umgebung, wo sich die Spinnmaschine befindet, zu beeinflussen.

Es ist bereits bekannt, die Kunstseidenfäden unmittelbar nach ihrem Austritt aus den Spinndüsen dem Einfluß einer Wärmequelle auszusetzen, indem man sie entweder über eine geheizte Trommel führt oder beim Führen über eine nichtgeheizte Trommel strahlender Wärme aussetzt. In beiden Fällen erleidet der eben gesponnene Faden eine Formveränderung. Zur Vermeidung dieses Übelstandes wird der Faden gemäß der vorliegenden Erfindung freihängend an der Wärmequelle vorbeigeführt.

Die Zeichnung veranschaulicht in Fig. 39 und 40 schematisch

¹⁾ Das brit. P. gibt 35—45° C. an.

im Aufriß und in Seitenansicht eine gewöhnliche Spinnmaschine, die so eingerichtet ist, daß das Verspinnen des Kollodiums unter den geeigneten Temperaturbedingungen erfolgen kann. Wie aus der Zeichnung ersichtlich, kann dieses Ergebnis dadurch erzielt werden, daß man auf der Vorderseite der Spinnmaschine hinter den Fadendüsen einen Radiator anordnet, der auf irgendeine Weise (durch Dampf, heiße Luft, elektrischen Strom usw.) erhitzt wird, und der so angebracht ist, daß auf die gesamten Fäden während ihres Durchganges von den Düsen zu den Wickelspulen die Temperatur ausgestrahlt wird, die für das Verspinnen des Kollodiums erforderlich ist.

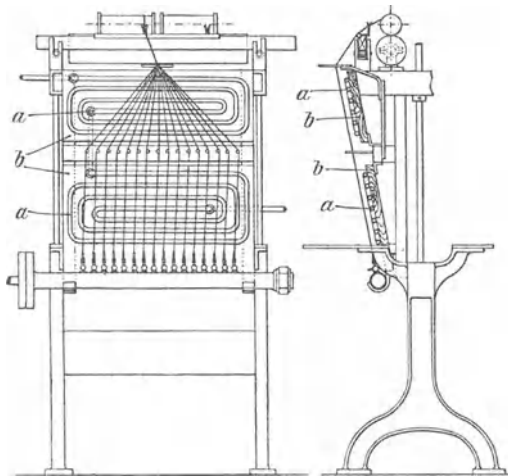


Fig. 39.

Fig. 40.

In dem vorliegenden Beispiel besteht der Radiator aus Dampfrohren a, die auf einer Tragplatte b angeordnet sind, welche auf beliebige Weise auf dem Gestell der Spinnmaschine befestigt und parallel zur Achse der Düsen angeordnet ist.

Um jeglichen Wärmeverlust zu vermeiden, wird die Tragplatte b vorteilhaft aus einem schlechten Wärmeleiter, z. B. Holz, hergestellt. Im übrigen wird sie, ebenso wie die Röhren a, mit Ruß oder Bleiweiß oder einem sonstigen matten Material bekleidet, welches die Eigenschaft hat, die Ausstrahlungskraft des Radiators zu erhöhen.

Zu bemerken ist, daß die Vorderseite der Spinnmaschine mit einer Schutzhülle versehen werden könnte, um jede Ausstrahlung über die Zone hinaus, die erhitzt werden soll, zu vermeiden, was die Wärmeausnutzung noch erhöhen würde.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Kunstfäden aus Aceton- oder anderem Kollodium, bei welchem die Fäden nach dem Austritt aus den Düsen strahlender Wärme ausgesetzt werden, dadurch gekennzeichnet, daß die Fäden freihängend an der Wärmequelle vorbeigeleitet werden.

Nach Bouillot.

54. Ch. Bouillot. Vorrichtung zur Herstellung glänzender Fäden aus Pasten von Nitrozellulose und Aceton.

Franz. P. 373 947.

Lösungen von Nitrozellulose in Aceton geben beim Verspinnen in der üblichen Weise trübe, glanzlose Fäden. Es beruht dies darauf, daß der Wasserdampf der Luft, durch die der Faden geht, Veranlassung zur Bildung eines Hydrats gibt. Dies wird dadurch vermieden, daß der Faden gleich nach seiner Bildung über eine polierte, durch Dampf, Gas oder ein anderes Mittel erhitzte Walze geführt und danach aufgespult wird. Die ganze Vorrichtung ist in einem Kasten eingeschlossen, aus dem die entwickelten Dämpfe abgesaugt und wiedergewonnen werden.

(2 Zeichnungen.)

Nach Vittenet.

55. H. E. A. Vittenet in Lyon-Montplaisir, Frankr. Verfahren zur Herstellung von künstlicher Seide und Gewebestoffen aus Pyroxylin-Aceton-Lösungen.

D.R.P. 171 639 Kl. 29 b vom 7. II. 1905, Franz. P. 350 383, mit Zusatz 5491, Brit. P. 1689 ¹⁹⁰⁵, Österr. P. 24 849, Amer. P. 842 125.

Die Lösung von Pyroxylin in Aceton (Nitrozellulose-Kollodium) gibt ein Kollodium, welches dem mit Alkohol-Äther erhaltenen in seinem physikalischen Aussehen sehr nahe steht und auch ebensogut bei gleicher Viskosität versponnen werden kann. Der erhaltene Faden besitzt aber in beiden Fällen durchaus nicht die gleichen Eigenschaften. Während der aus Alkohol-Äther-

Kollodium erhaltene Faden vollkommen durchsichtig ist und einen der Seide ähnlich sehenden Glanz sowie Geschmeidigkeit besitzt, ist der aus Pyroxylin in Aceton erhaltene Faden undurchsichtig und brüchiger.

Dies ist besonders dann der Fall, wenn das Verspinnen in feuchter Luft erfolgt oder die Acetonlösung Wasser enthält. Beide Fälle müssen aber bei der Herstellung künstlicher Seide eintreten. Es würde außerordentlich schwierig sein, bei der Herstellung der künstlichen Seide die Gegenwart von Wasser auszuschließen.

Die unerwünschten Eigenschaften des Kollodiums aus Pyroxylin und Aceton dürften darauf zurückzuführen sein, daß sich zwischen Aceton und Pyroxylin eine molekulare Verbindung bildet, die nach der Entfernung des Acetonüberschusses, durch welchen die Verbindung in Lösung gehalten wurde, in Aussehen und Eigenschaft mehr dem Zelluloid als der künstlichen Seide ähnlich erscheint.

Die Erfindung bezweckt, den geschilderten Übelstand bei der Anwendung von Aceton-Kollodium zu vermeiden. Zu diesem Zwecke löst man in dem Aceton vor der Verspinnung eine passende Menge schwefliger Säure. Die so erhaltene Pyroxylin-Aceton-Lösung kann entweder in der gewöhnlichen Atmosphäre oder in einer Atmosphäre von schwefliger Säure allein, oder mit trockener oder feuchter Luft vermischt, versponnen werden. Die Verwendung des Acetons ist wegen seines geringeren Preises und seiner leichteren Gewinnbarkeit empfehlenswert. Der gewonnene Faden ist haltbarer als der mit Alkohol-Äther erhaltene.

Man kann auch eine Lösung von Pyroxylin in reinem Aceton in einer schweflige Säure enthaltenden Atmosphäre verspinnen.

Zur Ausführung der Erfindung kann Aceton entweder allein oder nach Zusatz von schwefliger Säure verwendet werden. In letzterem Falle leitet man einen Strom schwefliger Säure in das Aceton, bis eine der gewünschten Säuremenge entsprechende Gewichtszunahme erfolgt ist. Die Menge der schwefligen Säure kann von einigen Tausendsteln bis 30 % schwanken. Die letztere Menge ist die Grenze der Löslichkeit der schwefligen Säure in Aceton. Man wird bemüht sein, eine möglichst geringe Menge schwefliger Säure zu verwenden. Mit dem steigenden Wassergehalte der Mischung muß auch die Menge schwefliger Säure steigen.

Zu dieser Lösung von schwefliger Säure in Aceton fügt man dann Pyroxylin in einer je nach der gewünschten Viskosität wechselnden Menge. Die erhaltene homogene Mischung wird dann versponnen, wobei die oben angegebene Atmosphäre benutzt werden kann.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung von künstlicher Seide und Gewebestoffen aus Pyroxylin-Aceton-Lösung, dadurch gekennzeichnet, daß die Verspinnung in Gegenwart von schwefliger Säure erfolgt.

2. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Pyroxylin in schweflige Säure enthaltendem Aceton gelöst und dann versponnen wird.

3. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kollodium-Aceton-Lösung in einer Atmosphäre von schwefliger Säure, welche auch trockene oder feuchte Luft enthalten kann, versponnen wird.

4. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Verspinnung der schweflige Säure enthaltenden Pyroxylin-Aceton-Lösung in einer Atmosphäre von schwefliger Säure, welche auch trockene oder feuchte Luft enthalten kann, erfolgt.

Vgl. hierzu die Vorrichtung nach D.R.P. 194 825, S. 139.

56. H. E. A. Vittenet. Verfahren zur Erzielung glänzenden und seidenartigen Aussehens bei Kunstseide.

Franz. P. 386 109.

Beim Verspinnen von Nitrozellulosepaste, besonders mit Aceton hergestellter, wird in der Nähe der Spinnöffnungen die Luft auf möglichst niedrigem Feuchtigkeitsgrade dadurch erhalten, daß in den unteren Teil der Spinnvorrichtung gekühlte Luft eingeleitet wird, die an der Decke des Arbeitsraumes abgeleitet und wieder der Kühlvorrichtung zugeführt wird. Auch im oberen Teil des Arbeitsraumes sind Kühlrohre angeordnet. Im oberen Teil der Spinnvorrichtung dagegen hinter den Spulen befinden sich Heizrohre, die mit den Spulen von einem Mantel umgeben sind und die auf den Spulen befindlichen Fäden auf einer Temperatur von etwa 60—70° erhalten. Es wird z. B. mit Luft von 50 % Feuchtig-

keit bei 10—13° C. und dann bei einer Temperatur von 70° bei den Spulen gearbeitet.

(5 Zeichnungen.)

Nach Cordonnier-Wibaux.

57. A.-C. Cordonnier-Wibaux. Verbesserungen in der Herstellung von Kunstseide, besonders solcher aus Aceton-Kollodium.

Franz. P. 401 343.

Um beim Spinnen von Acetonkollodium eine möglichst gleichmäßige Erhitzung des Fadens zu erzielen, die zur Erzielung eines glänzenden Fadens notwendig ist, befindet sich jeder Faden zwischen zwei Wärmequellen und wird schnell zwischen ihnen hindurchgeführt. Hinter den Fäden und den Wärmequellen befindet sich als Wärmeschutz ein fester oder beweglicher, durchsichtiger Schirm, und vor den Fäden ist ein verschiebbares Glasfenster angeordnet, welches der Arbeiterin ermöglicht, bei Fadenbrüchen zu der Spinnvorrichtung zu gelangen. Durch diese Anordnung wird auch die Wiedergewinnung der Lösungsmittel erleichtert, da sie in verhältnismäßig nur engen Räumen verdampfen.

Das beschriebene Erhitzen des Fadens ist auch bei anderen Kunstseiden, z. B. Kupferseide, anwendbar.

Nach Fivé.

58. Léon Fivé in Brüssel. Vorrichtung zur Regelung der Fadenspannung bei der Herstellung von künstlicher Seide.

D.R.P. 200 824 Kl. 29 a vom 19. II. 1907.

Bei der Herstellung künstlicher Seide, z. B. aus Kollodium, ist es vorteilhaft, die Spannung der Fäden beliebig verändern zu können, um so unter Regelung des Zuges und der Geschwindigkeit der Aufwickelspulen Fäden von bestimmter Stärke zu erhalten.

Die Erfindung betrifft eine diesem Zwecke dienende Vorrichtung, bei der ein zweckmäßig halbkreisförmiger, kammartig ausgebildeter Fadenführer verwendet wird, welcher verschiebbar ist, und über den die künstlichen Fäden laufen, ehe sie auf die Spule aufgewickelt werden. Durch Verschiebung des Kammes,

die auf irgend eine Art von Hand oder mechanisch erfolgen kann, hat man es in der Hand, die Fadenspannung beliebig zu regeln.

Auf der Zeichnung ist der Gegenstand der Erfindung beispielsweise veranschaulicht.

Fig. 41 ist ein lotrechter Schnitt durch die Vorrichtung nach A-B der Fig. 42 und Fig. 42 ein wagerechter Schnitt nach C-D der Fig. 41.

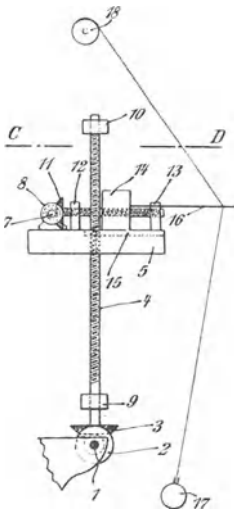


Fig. 41.

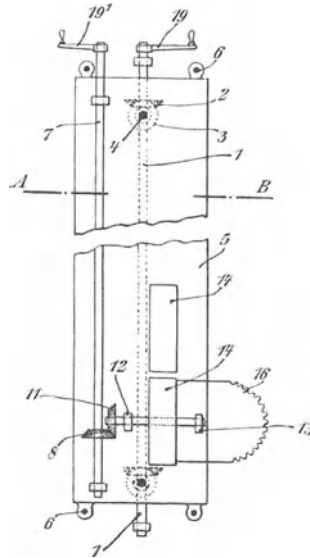


Fig. 42.

Auf einer wagerechten Achse 1 sind zwei oder drei kegelförmige Räder 2 aufgekeilt, welche in entsprechende Räder 3 auf den Gewindespindeln 4 eingreifen. Die Spindeln 4 sind bei 9 und 10 gelagert und durch Muttern hindurchgeführt, die sich in einem Tisch 5 befinden. Der Tisch 5 ist an Stangen 6 lotrecht verschiebbar geführt. Mittels einer Handkurbel 19 kann der Tisch 5 beliebig gehoben oder gesenkt werden. Der Tisch trägt ferner eine wagerechte Welle 7, auf der entsprechend der Anzahl der Spulen ebensoviel Zahnräder 8 aufgekeilt sind. Jedes dieser Zahnräder greift in ein Rad 11 ein, das mit einer Schraubenspindel verbunden ist. Die Schraubenspindel ist bei 12 und 13 drehbar gelagert und dient zum Antrieb der Schlitten 14, die in ent-

sprechenden Nuten 15 des Tisches 5 geführt sind. Mit jedem dieser Schlitten 14 ist ein Kamm 16 verbunden. Es braucht daher nur die Handkurbel 19' der Welle 7 gedreht werden, um die Kämme 16 mehr oder weniger weit von der Achse der Spinndüsen zu entfernen.

Es ist ersichtlich, daß die Spannung der Fäden, die, wie angenommen sei, von den Kollodiumröhren 17 kommen und gruppenweise über je einen Kamm 16 laufen, ehe sie an die Spulen 18 gelangen, bei jeder Lage der Kämme 16, d. h. je nach dem Abstand des Kammes von der Achse der Spule 18 bzw. der Spinndüse sich ändern wird.

Patentanspruch: Vorrichtung zur Regelung der Fadenspannung bei der Herstellung künstlicher Seide, insbesondere aus Kollodium, unter Verwendung eines kammartigen Fadenführers, dadurch gekennzeichnet, daß der Fadenführer (16) lotrecht und wagerecht verstellbar ist.

Nach Société anonyme des celluloses Planchon.

59. Société anonyme des celluloses Planchon in Lyon, Frankr.

Vorrichtung zum Spinnen künstlicher Seide.

D.R.P. 219 128 Kl. 29 a vom 28. VII. 1908, franz. P. 399 218.

Unter den bekannten Vorrichtungen zum Spinnen künstlicher Seide gibt es unter anderem solche, bei denen die z. B. in einem Antriebsrad gelagerten Spinndüsen in Drehung versetzt werden, um die ausgepreßten Fäden umeinander zu winden und beim Bruch eines der zu einem Faden zu vereinigenden Einzelfäden diesen selbsttätig wieder an die anderen anzulegen.¹⁾ Andererseits sind auch solche Einrichtungen bekannt geworden, bei denen drehbare Spinntöpfe verwendet werden, in denen der Faden nach dem Verlassen der Spinndüse und der Gerinnungsbäder aufgefangen wird.

Vorliegende Erfindung bezieht sich auf Verbesserungen an Vorrichtungen, bei welchen die beiden erwähnten Maßnahmen vereinigt sind; sie bezweckt, die Leistungsfähigkeit der Vorrichtung zu erhöhen, ohne den Bruch des Fadens befürchten zu müssen.

¹⁾ s. S. 463.

In der Zeichnung ist die Einrichtung in Fig. 43 teilweise im senkrechten Schnitt veranschaulicht; sie kann gewissermaßen als ein Element angesehen werden, von dem mehrere, an einem geeigneten Gestell untergebracht, gleichzeitig dieselbe Leistung verrichten. Fig. 44 ist ein Schnitt nach Linie A-A der Fig. 43, bei dem beispielsweise zwei hintereinander angeordnete Elemente nach Fig. 43 gezeigt sind.

Jedes der Elemente der Vorrichtung besteht aus der eine ständige Bewegung ausführenden Düse c und aus dem ebenfalls in Drehung zu setzenden Behälter d, welcher dazu bestimmt ist, den aus der Düse c herausgepreßten Faden in Gestalt einer Spirale aufzunehmen, und der, um diesen Faden zum Erstarren zu bringen, mit einer geeigneten, beliebig zusammengesetzten Gerinnungsflüssigkeit gefüllt ist.

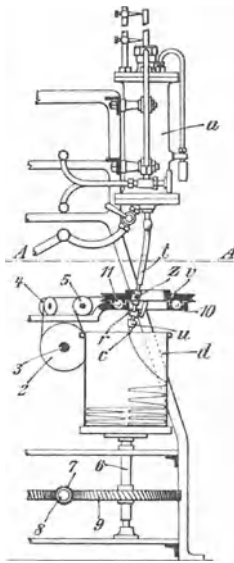


Fig. 43.

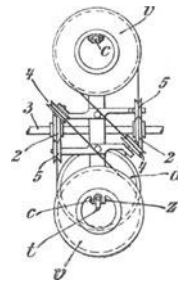


Fig. 44.

Die Düse c steht mit dem Behälter a, der die Nitrozelluloselösung o. dgl. enthält, durch Vermittlung einer biegsamen Röhre, z. B. eines Schlauches t, in Verbindung; sie ist mit einer ein Filter enthaltenden Kammer u und mit einem Hahn r ausgestattet und erhält ihre drehende Bewegung durch die Schnurscheibe v. Letztere ist zu diesem Zwecke mit einer zentralen Bohrung versehen und bewegt sich unter Vermittlung eines aus den Kugeln 11 gebildeten Lagers um eine feste Scheibe 10. In dieser Bohrung ist, und zwar

an der Wand der letzteren, die Düse c befestigt. Sie bzw. das mit ihr in Verbindung stehende biegsame Rohr t wird dort durch die Führung z gehalten, so daß, sobald die Scheibe v in Bewegung gesetzt wird, mit dieser auch die Düse c sich dreht. Während der Kreisbewegung der Düse wird das biegsame Rohr t durch seinen eigenen Widerstand an einer Umdrehung um seine eigene Achse verhindert. Die Scheibe v wird durch eine endlose, über eine um eine Achse 3 drehbare Schnurscheibe 2 und über die Zwischenscheiben 4 und 5 (Fig. 43 und 44) geführte Schnur in Bewegung gesetzt. Kraft wird in die ganze Einrichtung durch die Achse 8 gesandt, welche von einer beliebigen Maschine mit Hilfe eines Riemens o. dgl. angetrieben wird. Es ist zu ersehen, daß der aus der Düse austretende Faden eine zylindrische Bahn beschreibt, welche mit der Achse des Behälters a konzentrisch ist.

Unterhalb der Düse ist der Behälter d angeordnet. Er ruht auf einer Platte, die von einer senkrechten Achse 6 getragen wird. Mit Hilfe einer auf der Achse 8 aufgekeilten Schraube ohne Ende 7, welche mit dem auf der Achse 6 angeordneten Schneckenrade 9 in Eingriff steht, wird die Achse 6 und somit auch der Behälter d in Umdrehung versetzt. Er ist mit einer Flüssigkeit gefüllt, welche je nach der Natur des Fadens zusammengesetzt ist und dazu dient, den von der Düse c in den Behälter d fallenden Faden sofort zum Erstarren zu bringen.

Patentanspruch: Vorrichtung zum Spinnen künstlicher Seide, bei der der aus einer in Drehung versetzten Spinndüse austretende Faden unmittelbar nach dem Verlassen der Düse in einem ebenfalls in Drehung versetzten, mit einer das Erstarren des Fadens herbeiführenden Flüssigkeit gefüllten Behälter aufgefangen wird, dadurch gekennzeichnet, daß die mit dem Druckbehälter mit Hilfe einer biegsamen Leitung (t) in Verbindung stehende Spinndüse (c) in der Bohrung einer drehbar gelagerten Schnurscheibe angeordnet und an der Wandung der Bohrung derart befestigt ist, daß sie die Umdrehung der Seilscheibe mitmachen und hierbei einen Kreis beschreiben muß.

Nach Krafft.

60. V. Krafft in Paris. Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Fäden, z. B. Seidefäden.

D.R.P. 186 277 Kl. 29a vom 1. III. 1906, franz. P. 363 922, österr. P. 27 037 (Ungarische Chardonnet-Seidenfabriks-Akt.-Ges. Sárvár).

Es sind Vorrichtungen zur Herstellung von künstlichen Fäden bekannt, bei denen der aus der Spinnvorrichtung oder der Spritzdüse austretende Faden auf einen Haspel aufgewickelt wird. Demgegenüber bedient sich die den Gegenstand vorliegender Erfindung bildende Vorrichtung des Haspels nur als eines Zwischenorganes, das dem Faden eine gewisse Trocknung geben soll, während die eigentliche Aufwicklung auf einer Spule geschieht. Der aus der Spinnvorrichtung oder der Spritzdüse austretende Faden wird danach in einem Arbeitsgange über einen Haspel hinweg, um den er mehrfach geführt ist, auf eine Spule gewickelt, die eine größere Umfangsgeschwindigkeit als der Haspel besitzt, wodurch der vorgetrocknete künstliche Faden verstreckt wird und so die erwünschten Eigenschaften erhält.

Die Vorrichtung ist beispielsweise in Fig. 45-48 dargestellt. Fig. 45 ist eine Seitenansicht, Fig. 46 und 47 stellen Aufrisse der Einrichtung, von vorn und hinten gesehen, dar. Fig. 48 ist ein Aufriß der Vorrichtung in teilweisem Schnitt.

Das übliche Spritzmundstück oder die Spritzdüse A ist bei vorliegender Anordnung einzeln angebracht und besitzt einen verhältnismäßig großen Ausflußdurchmesser. Der von dem Mundstück A austretende Spinnfaden B wird um den oben befindlichen Haspel C, der einen verhältnismäßig großen Durchmesser besitzt, in mehrfachen Windungen geführt.

Die Stufenscheibe D erteilt mittels Schnur E dem Haspel C, auf dessen Achse eine Schnurscheibe F aufgekeilt ist, die gewünschte Drehbewegung.

Der Spinnfaden B wird hierbei durch einen Kamm G geführt und um den Haspel schraubenförmig gewunden, und zwar erhält der Haspel im vorliegenden Falle drei bis zehn Fadenwindungen, so daß jeder Punkt des Fadens stets diese ganze Bahn von drei bis zehn Umgängen durchlaufen muß. Im gleichen Arbeitsgange

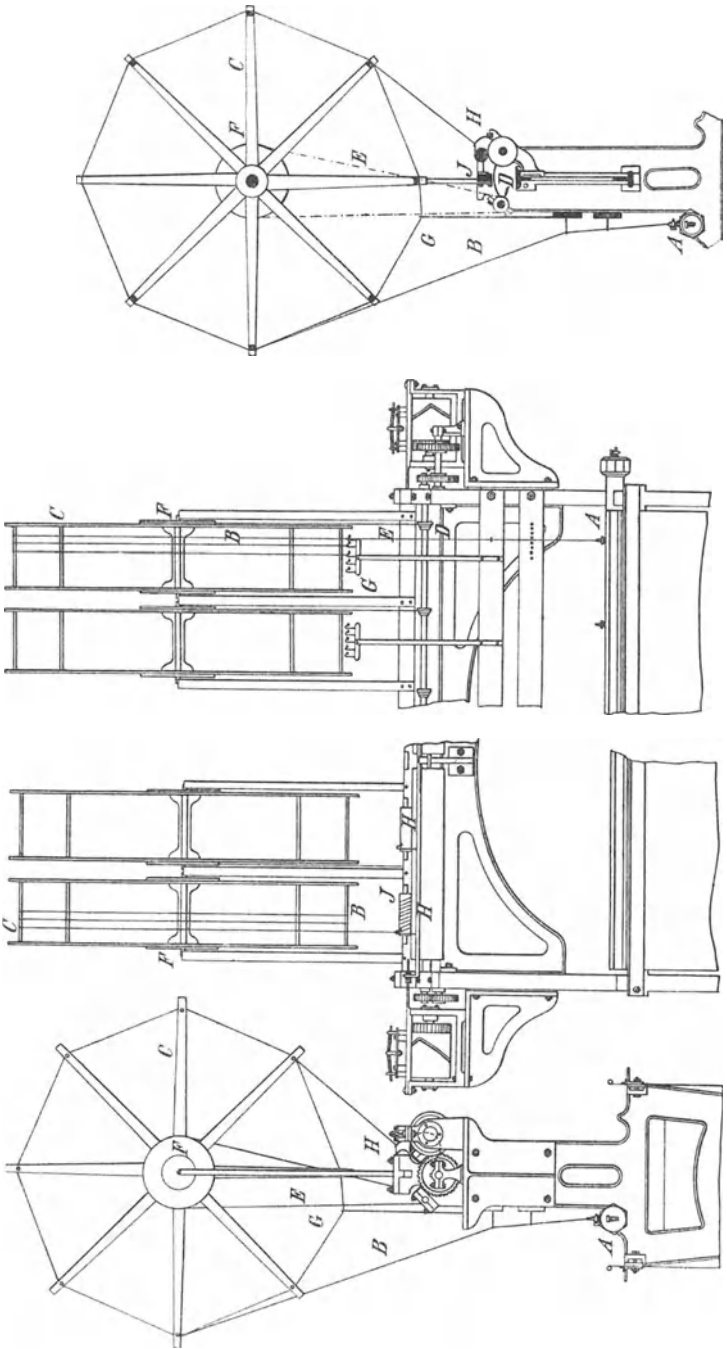


Fig. 48.

Fig. 47.

Fig. 46.

Fig. 45.

läuft der Faden danach von dem Haspel ab, wird zu dem hin- und hergehenden Fadenführer H geleitet und gelangt dann zu der Spule J, die ihn aufwindet.

Die Umfangsgeschwindigkeit der Spule J ist aber größer als diejenige des Haspels, so daß ein Verstrecken des Spinnfadens bewirkt wird.

Die den Spinnfaden tragende Spule wird dann in üblicher Weise in die Waschvorrichtung hineingebracht. Die weitere Arbeitsweise ist die sonst bei künstlichen Fäden übliche.

Da bei Herstellung eines künstlichen Fadens in der oben angegebenen Weise die Spinnvorrichtung bzw. Spritzdüse einen größeren Durchmesser besitzen kann, als wenn der Faden ohne Verstreckung aus mehreren Fasern vereinigt wird, so braucht das verwendete Kollodium nicht die gleiche vortreffliche Beschaffenheit zu besitzen, die bisher erforderlich war, und es braucht die Kollodiumlösung nicht so sorgfältig, wie bisher üblich, hergestellt zu sein. Es kann daher jede Art von wasserfreier und hydrierter Schießbaumwolle benutzt werden.

Patentanspruch: Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Fäden, z. B. Seidefäden, dadurch gekennzeichnet, daß der aus der Spinnvorrichtung oder der Spritzdüse austretende Faden in einem Arbeitsgange zunächst in ein oder mehrfachen Umgängen um einen Haspel geführt und von dem Haspel auf eine Spule aufgewickelt wird, die eine größere Umfangsgeschwindigkeit besitzt als der Haspel.

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

61. Société anonyme des plaques et papiers photographiques A. Lumière & ses fils in Lyon, Frankr. Aufwickelvorrichtung für künstliche Seide.

D.R.P. 173 012 Kl. 29 a vom 30. IV. 1905.

Die vorliegende Erfindung dient zum Aufwickeln des im Fällungsbade gebildeten künstlichen Seidenfadens und hat den Zweck, die während des Auswechslens der Spulen für künstliche Seide und dgl. auftretenden Zeit- und Materialverluste zu beseitigen, welche dadurch entstehen, daß das Fadenmaterial ununterbrochen zugeführt wird, während das Auswechslen der Spulen

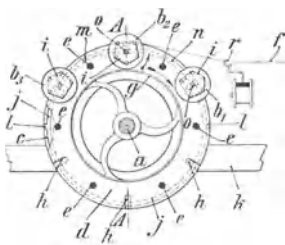
eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt. Auch macht das Befestigen des Fadenendes an die leere Spule dabei einige Schwierigkeiten.

Gemäß vorliegender Erfindung ruhen nun die Spulen in besonderen, um eine gemeinschaftliche Achse drehbaren Lagern in der Weise, daß man nur nötig hat, sobald eine Spule voll bewickelt ist, diese mit dem Lager zu drehen, um den Antrieb dieser Spule zu unterbrechen und eine neue leere Spule in Betrieb zu setzen, wobei sich das neue Fadenende auf eine zu diesem Zweck an dem leeren Spulenkörper vorgesehene Kollodium- oder Zelluloidschicht festlegt. Das Auswechseln der Spulen geht demnach ohne irgendwelchen Zeit- und Materialverlust vonstatten.

Fig. 49 zeigt einen Schnitt durch die Vorrichtung senkrecht zu den Spulenachsen, während Fig. 50 einen Schnitt nach Linie A-A der Fig. 49 veranschaulicht.

Mehrere derartige Vorrichtungen sind auf der Welle a angeordnet. Jede von ihnen besteht aus einer sich gemeinsam mit der

Fig. 49.



Welle drehenden Trommel g und zwei feststehenden mit dem Gestell k verbundenen Scheiben c, die konzentrisch zur Trommel liegen. Außerdem gehören noch zu jeder Vorrichtung zwei durch Bolzen e miteinander verbundene Ringe d, welche den gleichen Durchmesser wie die Scheiben c aufweisen und sich gemeinsam von Hand drehen lassen.

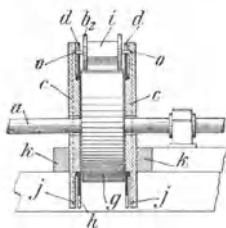


Fig. 50.

Die Spulen b^1 , b^2 , b^3 sind in bekannter Weise haspelartig gebaut, sie besitzen je zwei kreisförmige Flanschen und in der Nähe der Flanschenränder Stifte, auf welche eine Schicht aus Kollodium, Zelluloid oder dgl. aufgebracht ist. Diese Schicht hat den Zweck, den von der Spinnmaschine kommenden Faden, welcher mit einem

Lösungsmittel für Schießbaumwolle imprägniert ist, ohne weiteres haften und sich darauf selbsttätig festlegen zu lassen.

Die von Hand drehbaren Ringe d besitzen Einschnitte h, in denen die Spulenachsen o ruhen. Die letzteren greifen außerdem

in kreisförmige Nuten j der feststehenden Scheiben c ein. Diese Nuten j liegen konzentrisch zur Achse a mit Ausnahme einer Stelle, welche sich unmittelbar senkrecht über der Trommel g befindet. An dieser Stelle senkt sich die Nut etwas nach dem Mittelpunkt der Scheibe, so daß diejenige Spule, welche sich gerade senkrecht über der Achse a befindet, auf die Trommeloberfläche niedersinkt und von der Trommel g angetrieben wird, während die rechts und links davon liegenden Spulen b^1 und b^3 entfernt von der Trommeloberfläche gehalten werden. Die Lagernuten sind an mehreren Stellen l offen, um das Einführen und Herausnehmen der Spulen zu ermöglichen.

Die Wirkungsweise gestaltet sich folgendermaßen: Die Trommel g , welche sich in Richtung des Pfeiles (Fig. 49) dreht, nimmt bei dieser Drehung die Spule b^2 mit, während die anderen Spulen b^1 , b^3 ruhen. Der aus der Fällflüssigkeit kommende Faden f wird in bekannter Weise durch einen hin- und hergehenden Fadenführer r auf die sich drehende Spule b^2 aufgewickelt. Sobald nun die Spule voll ist, dreht man die Ringe d mit der Hand in Richtung des Fadenauflaufes, so daß die Spule b^2 an die Stelle hingeführt wird, an der sich vorher die Spule b^3 befand, während die Spule b^1 zu der Stelle hingeführt wird, an der sich vorher die Spule b^2 drehte. Der Antrieb der Spule b^2 wird hierdurch sogleich unterbrochen, während nunmehr die Spule b^1 von der Trommel g angetrieben wird. Der Faden f legt sich dabei gegen die Kollodiumschicht i dieser Spule und haftet ohne weiteres daran fest, so daß der Antrieb der neuen Spule b^1 ohne Zeit- und Materialverlust erfolgt. Nach jeder Auswechslung kann man ohne weiteres die volle Spule entfernen und rechts von der angetriebenen Spule eine neue einführen.

Patentansprüche: 1. Aufwickelvorrichtung für künstliche Seide, dadurch gekennzeichnet, daß eine Anzahl Spulen um eine Antriebstrommel (g) revolverartig derart gelagert ist, daß nur immer eine der Spulen durch die Trommel mitgenommen wird, während die übrigen Spulen mit derselben außer Berührung stehen, und nach Füllung einer Spule durch Drehen der Lagerkörper (d) einen neue Spule in die Arbeitslage, die vorher angetriebene Spule hingegen sofort zum Stillstand gebracht wird.

2. Aufwickelvorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Spulen revolverartig in Ringen gelagert sind,

die sich von Hand um feststehende Scheibenflanschen drehen lassen, und die verlängerten Zapfen der Spulen in besonderen Nuten der feststehenden Scheiben geführt sind.

3. Eine Ausführungsform der unter 1 geschützten Vorrichtung, dadurch gekennzeichnet, daß die Spulenkörper mit einer Schicht aus Kollodium, Zelluloid oder dgl. belegt sind, um beim Auswechseln der Spulen sofort ein Festhaften des künstlichen Seidenfadens oder dgl. an dem Spulenkörper zu bewirken.

Nach Sauverzac.

62. J.-M. de Sauverzac. Einrichtung zum Zwirnen von Kunstseidefäden beim Spinnen mit Regelungsvorrichtung für das Ausziehen.

Franz. P. 415 060.

Die aus der Spindüse, die auch rotieren kann, kommenden Kollodiumfäden A (Fig. 51) werden über den im Sinne des Pfeils um

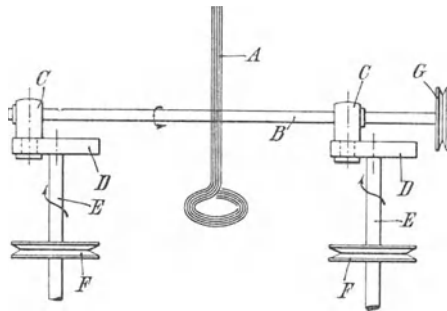


Fig. 51.

seine Achse rotierenden Zylinder B geführt, der durch die Schnurscheibe G angetrieben wird. B führt außerdem in seiner Längsrichtung eine kreisförmige Bewegung aus, die ihm durch die Scheiben D und die Schnurscheiben F erteilt wird. Alle diese Bewegungen bewirken, daß der Faden gleichmäßig abgezogen wird und sich beim Auffangen auf einem Träger oder in einem Spinnkopf in mehr oder weniger großen Spiralen ablagert. (2 Zeichnungen.)

Nach Loewe.

63. Bernard Loewe in Paris. Verfahren und Vorrichtung zum Spinnen von künstlicher Seide, bei welcher der Faden in die Luft austritt.

D.R.P. 234 927 Kl. 29 a vom 10. X. 1908, franz. P. 403 242, schweiz. P. 45 288, brit. P. 18 086 ¹⁹⁰⁹.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung von künstlicher Seide.

Das Verfahren besteht hauptsächlich darin, daß der aus der Spinndüse austretende Faden eine derartig große Strecke zwischen der Austrittsöffnung des Mundstücks und der Aufwickelspule, auf welche der Faden im Hin- und Hergang geführt wird, in freier Luft freihängend durchläuft, daß er ohne jede weitere Vorrichtung und ohne Zwischenbehandlung von selbst an der Luft erstarrt, wobei er eine leichte Drillierung erfährt, etwa wie sie ein aus einer feinen Öffnung eines zylindrischen Gefäßes unter Druck austretender Wasserstrahl erhält.

Auf den Zeichnungen ist Fig. 52 eine Seitenansicht und Fig. 53 eine teilweise Vorderansicht einer zur Herstellung von Fäden aus Kunstseide geeigneten Vorrichtung. Fig. 54 stellt in größerem Maßstabe eine Einzelheit im Schnitt dar.

Ein Gestell 1 trägt Stangen 2, welche durch eine wagerechte Querleiste 3 und ein ebenfalls wagerechtes Verteilungsrohr 4 derart miteinander verbunden sind, daß sie ein senkrecht Gestell bilden. Das Verteilungsrohr 4 steht durch ein Rohr 6 mit einem geschlossenen Gefäß 5 in Verbindung, das oberhalb vom Verteilungsrohr 4 am senkrechten Gestell befestigt ist.

Das Gefäß trägt außerdem einen Stutzen 7, welcher zum Anschluß an eine Speiseleitung bestimmt ist. Das Verteilungsrohr 4 ist mit einer gewissen Anzahl von wagerecht liegenden Stutzen 8 versehen, in welchen je ein Hahn 9 eingeschraubt ist, der am anderen Ende ein Preßröhrchen 10 trägt. Diese sind an ihrem oberen Teile dicht abgeschlossen und am unteren Teil mit dem sogenannten Mundstück (Spinndüse) versehen, welches aus einem Schraubenverschluß 11 besteht, der einen nach innen erweiterten und nach außen sich zu einer engen Öffnung verjüngenden Kanal 12 aufweist (Fig. 54). Es könnten ebenfalls zum Pressen Röhrchen Verwendung finden, welche mit mehreren Austrittsöffnungen für

den Rohstoff versehen sind, so daß bei jedem Preßröhrchen gleichzeitig mehrere Fäden gebildet werden, die vor dem Aufwickeln miteinander vereinigt werden können. Senkrecht unterhalb jedes Preßröhrchens ist ein Fadenführer 13 bekannter Art angebracht, welcher eine hin und her gehende Bewegung ausführt und einer Aufwickelspule 14 gegenüberliegt.

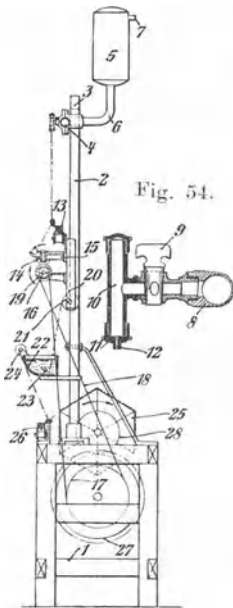


Fig. 52.

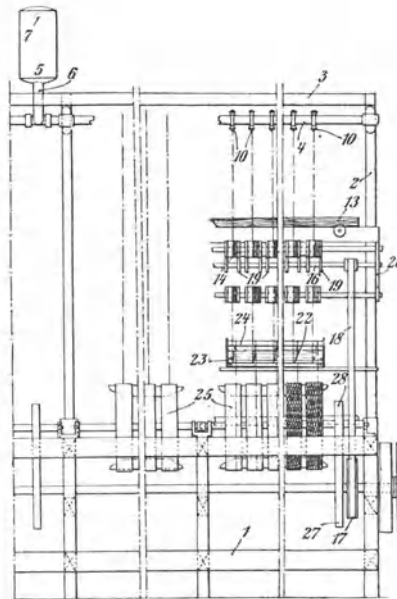


Fig. 53.

Die Spulen 14 sind in Trägern 15 gelagert, welche am senkrechten Gestell befestigt sind und zur Aufnahme der Spulen mit je zwei nach oben offenen Einschnitten versehen sind. Unterhalb des Trägers 15 ist eine wagerechte Achse 16 gelagert, welche von einer Scheibe 17 mittels eines Riemens 18 angetrieben wird. Achse 16 trägt eine gewisse Anzahl von Scheiben 19, welche je zu zweien den Spulen gegenüberliegen, derart, daß diese Spulen mit ihrem Umfang auf den Scheiben 19 aufruhen und von diesen infolge der Reibung mitgenommen werden. Das senkrechte Gestell ist außerdem mit Platten 20 versehen, in welchen vorzugsweise schrägliegende Einschnitte 21 vorgesehen sind, die zur Aufnahme

der Spulenachsen dienen, wobei diese Achsen in den Einschnitten 21 sich frei drehen können. Unterhalb der Einschnitte 21 befinden sich Tröge 22, in welchen sich ein Fadenleiter 23 befindet, der beispielsweise von einer dünnen, zylindrischen Glasstange gebildet sein kann; ein zweiter Leiter 24 ist außerhalb des Troges und in schiefer Lage zu ihm angebracht. Endlich sind im Gestell 1 Haspel 25 gelagert, welche mit Fadenführern 26 versehen sind und durch Zahnräder 27, 28 von der Hauptwelle der Maschine aus angetrieben werden.

Die Vorrichtung arbeitet folgendermaßen: Der Rohstoff (Zelluloselösung o. dgl.), aus welchem die Kunstseidefäden hergestellt werden sollen, wird unter zweckmäßig bemessenem Druck durch Leitung 7 in den Behälter 5 eingeführt und gelangt von diesem aus durch die Röhre 6 zum Verteilungsrohr 4, welches er ausfüllt. Wenn nun die Hähne 9 offen sind, kann der Rohstoff in die Preßröhrchen 10 eindringen, aus welchen er in Form dünner Fäden durch die Kanäle 12 herausgepreßt wird. Das freie Ende dieser Fäden wird nun an den Spulen 14 befestigt, welche durch Reibung mitgenommen werden und auf die Fäden einen leichten Zug ausüben. Sobald eine genügende Menge Faden aufgewickelt ist, wird der Hahn 9 und somit der Zufluß des Rohstoffes zum Preßröhrchen geschlossen.

Wenn die bewickelte Spule einige Zeit gelagert hat und der Faden gewissermaßen genügend „ausgeruht“ ist, werden die Spulen aus ihren Lagern genommen und in die Einschnitte 21 der Platten 20 eingesetzt, in welchen sie sich frei drehen können. Nun wird das freie Ende des Fadens erfaßt, unter Lenker 23 und über Lenker 24 hindurchgeführt, durch den Fadenführer 26 hindurchgesteckt und an Haspel 25 befestigt, auf welchem sich die Fäden aufwickeln und so viel Bunde bilden, als Spulen vorhanden sind.

Der Trog 22 enthält gegebenenfalls Wasser, zum Zwecke, den den Faden bildenden Stoff wässern und den zur Fadenherstellung verwendeten Alkohol wiedergewinnen zu können. Bei Anbringung mehrerer Tröge hintereinander in die Bahn des Fadens kann eine methodische Wiedergewinnung des Alkohols zustande gebracht werden.

Patentansprüche: 1. Verfahren zum Spinnen von künstlicher Seide und zum Überziehen von natürlicher Seide und Textilfasern überhaupt, bei welchen der Faden in die Luft austritt,

dadurch gekennzeichnet, daß der aus der Spinndüse allein oder mit einem anderen Faden austretende Faden eine derartig große Strecke zwischen Mundstück und dem hin und her gehenden Fadenführer der Aufwickelspule freihängend durchläuft, daß der künstliche Seidenfaden ohne jede weitere Vorrichtung und ohne Zwischenbehandlung in der Luft erstarrt und eine leichte Drillierung erfährt.

2. Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Verteilungsrohr (4) einerseits eine Anzahl von in bekannter Weise abnehmbaren und mit auswechselbaren Mundstücken (11) versehenen Spinndüsen (10) trägt und andererseits mit einem Behälter (5) für den Rohstoff verbunden ist.

4. Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Spinnröhrchen (10) vorgesehen ist, das in seinem Mantel eine Öffnung trägt, in die der mit Hahn (9) versehene Stutzen des Verteilungsrohres (4) mündet, und das oben mit einem auswechselbaren Deckel versehen ist.

Das Patent bezieht sich auch auf das Überziehen von Naturseide und Textilfasern überhaupt.

Nach dem

64. Franz. Zusatzpatent 13 215

geht der Faden nicht erst auf eine Spule und dann durch ein Bad, sondern er geht direkt, nachdem er einen langen Weg durch die Luft zurückgelegt hat, über den Fadenführer zu dem Haspel. Die Spinndüsen sind zu mehreren an einem gemeinsamen Zuführungsrohr angebracht, und durch Schließen eines Hahnes kann eine Mehrzahl von Spinndüsen stillgesetzt werden. Oberhalb jeder Spinndüse ist ein abgeschlossener Luftraum vorgesehen, der als Luftpolster Druckverschiedenheiten in der zugeführten Spinnlösung ausgleicht und ein gleichmäßiges Spinnen bewirkt. (5 Zeichnungen.)

65. Bernard Loewe in Paris. Verbessertes Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide und Apparat dazu. Brit. P. 18 087 ¹⁹⁰⁹, franz. P. 403 243, schweizer. P. 45 289, D.R.P. 235 602.

Nitrozelluloselösungen werden aus feinen Öffnungen ausgepreßt und der gebildete Faden wird in einem Gefäß aufgesammelt, das

in der Mitte des Bodens ein Loch hat. Der Faden lagert sich in diesem Gefäß in regelmäßigen Windungen ab und wird hierbei, ohne einer Spannung ausgesetzt zu sein, trocken und fest. Hat sich in dem Gefäß eine gewisse Fadenmenge abgelagert, z. B. so viel, um einen Strang zu bilden, so wird die Zuführung weiterer Spinnflüssigkeit unterbrochen und der Faden durch das Loch im Boden des Sammelgefäßes abgezogen und auf eine Spule gewickelt. Die Spule wird dann an einer anderen Stelle der Spinnmaschine so gelagert, daß sie sich frei drehen kann, und der Faden wird von ihr abgezogen, durch ein Wasserbad geführt, welches den in dem Faden enthaltenen Alkohol aufnimmt, und auf einen Haspel aufgewunden. (2 Zeichnungen.)

Verfahren und Einrichtungen zum Denitrieren und Unverbrenlichmachen sowie sonstige Nachbehandlung künstlicher Seide aus Nitrozellulose.

Auf Seite 5, 21—22 und 41 ist bereits von dem Denitrieren der aus Nitrozellulose hergestellten künstlichen Seide gesprochen. Weitere auf das Denitrieren bezügliche Verfahren sind folgende:

Nach Turgard.

66. H. D. Turgard in Nanterre, Frankreich. Verfahren zum Denitrieren von Nitrozellulose.
Amer. P. 508 124, franz. P. 218 759.

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° C. in die Lösung eingebracht. Etwa eingetretene Färbung wird durch ein Bleichmittel, z. B. Wasserstoffsperoxyd, beseitigt. Statt des Silbersulfids sind andere in Ammoniumhydrosulfid lösliche Sulfide verwendbar.

Nach Knöfler.

Abweichend von dem Bronnert-Schlumbergerschen ¹⁾, dem Chardonnetschen ²⁾ und dem Strehlenertschen Verfahren ³⁾ wird hier Formaldehyd zur Denitrirung der aus Nitrozellulose hergestellten Fäden verwendet. Das Verfahren, welches künstliche Seide nicht für Textilzwecke 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 wesentlich Neues; des eigentümlichen Denitrirprozesses wegen sei es aber hier erwähnt.

67. Dr. Oskar Knöfler in Charlottenburg. Verfahren zur Darstellung von Glühkörpern für Glasglühlicht.

D.R.P. 88 556 Kl. 26 vom 29. III. 1894, brit. P. 11 038¹⁸⁹⁵,
amer. P. 593 106.

Der Lösung von Nitrozellulose in Ätheralkohol werden Salze der Leuchterden (Edelerden), am besten in Alkohol gelöst, zugesetzt. Nicht in Alkohol lösliche Verbindungen werden in feinsten Verteilung dem Kollodium zugesetzt. Das so erhaltene Gemisch von Kollodium mit anorganischen Salzen, dem nach Bedarf noch andere organische Substanzen fest oder gelöst zugesetzt werden (Zucker, Kampfer u. dgl.) wird unter Druck aus kapillaren Röhren 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. dgl. 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 her-

¹⁾ S. Seite 53—55.

²⁾ S. Seite 24.

³⁾ S. Seite 57

gestellter Gewebe oder dgl. 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. dgl.) 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, vgl. W. Gentsch, Glühkörper für Gasglühlicht, Berlin 1899, S. 11—14, und ist in großen Mengen fabrikmäßig hergestellt worden.

Über ähnliche Verfahren vgl. die amerikanischen Patente 365 832, 367 534, 430 508, 439 882, 516 079, 516 080 sowie die britischen Patente 7429¹⁸⁹⁶, 12 056¹⁸⁹⁶, 26 381¹⁸⁹⁷, 3770¹⁸⁹⁸.

Nach Richter.

68. Dr. Hugo Richter in Berlin. Denitrierverfahren für verarbeitete Nitrozellulose.

D.R.P. 125 392 Kl. 29 b vom 1. II. 1901, brit. P. 12 695¹⁹⁰¹,
österreich. P. 13 163 Kl. 29 b.

Das vorliegende Verfahren zur Denitrierung der Nitrozellulose besteht darin, daß die verarbeitete Nitrozellulose in saurer Lösung mit den Salzen der niederen Oxydationsstufe eines Metalls, welches auch höhere Oxydationsstufen bildet, behandelt wird. Als

Metallsalze, welche sich für die Denitrirung 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 Denitrirung 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 Denitrirung 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 Zusätze wird die Denitrirung vollständiger und glatter, während die Faserfestigkeit, die sonst bei der Denitrirung 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 Denitrirung 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 Denitrirung 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 bzw. mit dem erhaltenen metallischen Kupfer neue Mengen 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 Denitrirung 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 Denitrirung von verarbeiteter Nitrozellulose, dadurch gekennzeichnet, daß die verarbeitete Nitrozellulose der Einwirkung von Metalloxydulsalzen, die in Metalloxydsalze überführbar sind, in saurer Lösung aus-

gesetzt 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.

69. Dr. Hugo Richter in Berlin. Denitrierverfahren für verarbeitete Nitrozellulose.

D.R.P. 139 442 Kl. 29 b vom 7. VI. 1901, Zus. z. P. 125 392 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 (s. vorstehend) 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 CuCl),

2. die 5—20 fache 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 125 392 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. 349 134 von L. Bergier.

70. Dr. Hugo Richter in Berlin. Denitrierverfahren für verarbeitete Nitrozellulose.

D.R.P. 139 899 Kl. 29 b vom 30. VII. 1901. Zus. z. P. 125 392 vom 1. II. 1901.

Wie im Hauptpatent 125 392 und in dem Zusatzpatent 139 442 (s. S. 109 u. 112) 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—6 kg Kupferchlorür (je nach dem Stickstoffgehalt der Nitrozellulose und dem Gehalte des verwendeten Kupferchlorürs an CuCl);

2. 20—25 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 20—100° C. gehalten werden und richtet sich nach der gewünschten Beschaffenheit des denitrierten Produktes.

Oder man nimmt auf 1 kg Nitrozellulose:

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

2. etwa 20—30 kg Kochsalz bzw. etwa 20 kg Salmiak;

3. etwa 3—6 kg metallisches Kupfer.

Die Temperatur kann zwischen 20—100° C. gehalten werden.

Patentansprüche: 1. Abänderung des Verfahrens des Patentes 125 392 zur Denitrierung 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 ¹⁾.

¹⁾ 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).

Nach Compagnie de la soie de Beaulieu.**71. Compagnie de la soie de Beaulieu in Beaulieu (Frankr.).**
Verfahren und Vorrichtung zum Denitrieren von
Kunstseide.

D.R.P. 217 128 Kl. 29 b vom 31. VII. 1907, österr. P. 42 740,
franz. P. 378 143. brit. P. 17 460¹⁹⁰⁷ (H. Diamanti).

Das Denitrieren von Kunstseide aus Nitrozellulose erfolgt bisher erst dann, wenn die Fäden gezwirnt sind. Da nun jeder gezwirnte Faden aus mehreren zusammengedrehten feineren Elementarfäden besteht, so bietet das Durchtränken eines solchen dicken Fadens Schwierigkeiten. Außerdem hat das Zwirnen der Elementarfäden den Nachteil im Gefolge, daß die Nitrozellulose bei diesem Vorgang eintrocknet und undurchlässig wird. Das Eindringen der denitrierenden Flüssigkeit in die Fäden wird dadurch erschwert.

Durch das den Gegenstand der Erfindung bildende Verfahren werden diese Übelstände beseitigt, und zwar dadurch, daß die Denitrierung vor dem Zwirnen der Fäden vorgenommen wird, so daß sie sich der denitrierenden Flüssigkeit als noch feuchtes Gespinnst darbieten, dessen einzelne Fasern dem Eindringen der Flüssigkeit und demzufolge der Durchtränkung keinerlei Hindernis entgegenzusetzen.

Zur Ausübung des neuen Verfahrens wird ein Apparat verwendet, der zweckmäßig in der aus Fig. 55 ersichtlichen Weise eingerichtet ist.

Zur Aufnahme der ungezwirnten Zellulosefäden dienen Hohlspulen a, die mit Durchlochungen für den Hindurchtritt der denitrierenden Flüssigkeit versehen sind. Die Hohlspulen sind zwischen Platten b eingespannt, die zu diesem Zweck auf beiden Seiten mit kegelförmigen Versenkungen versehen sind, die miteinander kommunizieren. Die Platten sind im Behälter e übereinander angeordnet und erhalten durch senkrechte Balken d die erforderliche Führung. Die Verbindung zwischen den Platten b und den Balken d ist so getroffen, daß behufs Einsetzung und Herausnahme der Spulen a alles leicht auseinandergenommen werden kann. Der durch die Platten b und die Balken d gebildete Block ruht im Behälter e auf Holzleisten f, die mit gleichzeitig abdichtend wirkenden Gummipolstern g überdeckt sind. Die Leisten f halten die

untersten Platten *b* in einem gewissen Abstände vom Behälterboden, so daß zwischen beiden ein freier Raum für den Zutritt der denitrierenden Flüssigkeit verbleibt. Die abdichtenden Gummipolster *g* verhindern das seitliche Entweichen der Flüssigkeit, so daß diese gezwungen wird, ihren Weg durch die Spulen zu nehmen. Zum Anpressen des aus den Platten *b* und den Balken *d* gebildeten Blockes gegen die Gummipolster *g* dient ein Querstück *h*, das in schräger Lage in Einschnitte eingeführt wird, die an den Innenflächen zweier gegenüberliegender Behälterwandungen vorgesehen sind. Durch Geraderichten des Querstückes *h* wird sein fester Halt gesichert. Eine in der Seitenwandung des Behälters befindliche Glasscheibe gestattet, den Denitrierungsvorgang zu verfolgen.

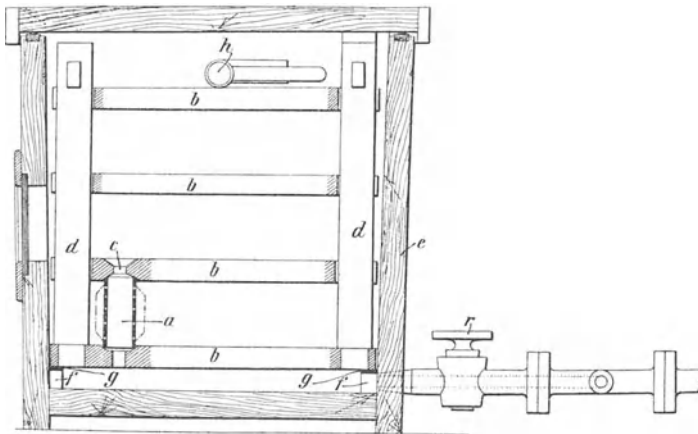


Fig. 55.

Bevor die denitrierende Flüssigkeit in den Behälter *e* eingelassen wird, pumpt man ihn luftleer, wodurch die zwischen den einzelnen Fasern des aufgespulten Zellulosegespinnstes eingeschlossene Luft entfernt und so den Übelständen vorgebeugt wird, die das Vorhandensein von Luft in den Gespinnstfasern verursacht. Sobald der Behälter *e* und die Gespinnstfasern luftleer geworden sind, öffnet man den Hahn *r*, worauf die denitrierende Flüssigkeit infolge des im Behälter *e* vorhandenen Vakuums sofort in diesen hineinströmt, und zwar füllt sie zunächst den zwischen dem Behälter-

boden und den untersten Platten b vorhandenen Raum aus. Da die Flüssigkeit infolge der abdichtenden Gummipolster g seitlich nicht entweichen kann, so bleibt ihr kein anderer Weg offen als der Zutritt zum Innern der Spulen a. Ist nun das Innere der Spulen gefüllt, so wird die Flüssigkeit durch das im übrigen Behälterraum noch vorhandene Vakuum durch die Spulendurchlochungen sowie das darauf befindliche Gespinst von innen nach außen hindurchgezwungen, so daß dieses gleichmäßig durchtränkt wird, weil erstlich die nicht gezwirnten und ungetrockneten Fäden eine hohe Durchlässigkeit besitzen und andererseits infolge der aus den Fasern entfernten Luft keinerlei Verzögerung in der Durchtränkung dieser Fasern eintreten kann. Ist der Behälter vollständig mit Flüssigkeit angefüllt, so öffnet man einen an seiner Decke befindlichen Hahn, worauf die Flüssigkeit durch den unteren Hahn r zurückströmt, indem sie auf dem umgekehrten Wege die aufgespulten Fasern nochmals durchzieht. Die austretende Flüssigkeit kann in einen anderen, in der eben beschriebenen Weise eingerichteten Behälter übergeleitet und zu Denitrierzwecken verwendet werden. Der beschriebene Vorgang kann selbstredend beliebig oft wiederholt werden. Auch können mehrere Behälter der beschriebenen Art zu einer Batterie vereinigt werden. Nach beendigter Denitrirung wird durch eine besondere Leitung von oben her Wasser in den Behälter eingeleitet. Dieses Wasser dient zum Auswaschen und läuft unten wieder ab.

Patentansprüche: 1. Verfahren zum Denitrieren von Kunstseide, dadurch gekennzeichnet, daß die zu denitrierenden Nitrozellulosefäden in ungezwirntem Zustande, d. h. als Gespinst und nachdem sie zuvor von der in ihnen enthaltenen Luft befreit worden sind, der Einwirkung der denitrierenden Flüssigkeit unterworfen werden.

2. Vorrichtung zur Ausübung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in an sich bekannter Weise auf durchlochten Hohlspulen befindlichen Zellulosefäden zwischen in einem Behälter (e) angeordneten Platten (b) eingespannt sind, von denen die unterste in einem gewissen Abstände vom Behälterboden auf Leisten (f) ruht und mittels eingeschalteter Gummipolster (g) seitlich so abgedichtet ist, daß nach Bildung von Luftleere im Behälter die Flüssigkeit gezwungen wird, beim Zuströmen die Spulen und die darauf befindlichen luftfrei gemachten Nitro-

zellulosefäden von innen nach außen, beim Abströmen dagegen unter gleichzeitiger Richtungsumkehrung von außen nach innen zu durchziehen.

Nach Bernstein.

72. Alexander Bernstein in Berlin. Vorrichtung zum Denitrieren von Kunstseide.

D.R.P. 232 373 Kl. 29a vom 15. III. 1910.

Die aus Nitrozellulose hergestellten Fäden müssen bekanntlich einem Verfahren unterzogen werden, Denitrieren genannt, um die Stickstoffverbindung der Zellulose wieder zu beseitigen. Welcher Art auch die Lösungen sind, deren man sich bedient, das Ziel der mechanischen Behandlung bei der Denitrierung geht immer dahin, die Strähne in gleicher Weise der chemischen Wirkung der Lösung auszusetzen und durch Veränderung in der Lage der Strähne ein Erschöpfen der Einwirkung der Lösung an den Berührungsstellen der Strähne zu verhindern.

Dies geschieht bisher meistens durch Handarbeit, indem man die Strähne auf dicken Glasstäben aufhängt, welche quer über den Denitrierkasten gelagert sind, und die von Zeit zu Zeit in entsprechender Weise bewegt werden. Die nachfolgend beschriebene Anordnung hat den Zweck, die Handarbeit durch eine mechanische Vorrichtung zu ersetzen, was um so wünschenswerter ist, weil sich beim Vorgang der Denitrierung Gase entwickeln, welche der Gesundheit der Arbeiter schädlich sind.

Die neue Vorrichtung beruht auf dem Prinzip des mechanischen Umziehens der Garnsträhne, wie dies in der Färberei von Garnsträhnen an und für sich gebräuchlich ist.

Bei diesen Vorrichtungen aber wurden die Garnsträhne ganz oder teilweise aus der Flotte herausgezogen. Dies ist aber bei Denitriervorrichtungen deswegen nicht möglich, weil sich bei der Denitrierung giftige Gase entwickeln und auch die Flüssigkeit durch das intermittierende Heraus- und Hereinbewegen der Strähne in die Flüssigkeit und die hierdurch hervorgerufene innige Berührung mit der Luft Schaden erleiden würde. Nach der Erfindung werden die Garnsträhne über ständig in dem Trog gelagerte Walzen gehängt, die aber nicht aus der Flüssigkeit behufs Bewegung der Garnsträhne herausgehoben werden. Die Bewegung

der Garnsträhne geschieht vielmehr durch ein bewegliches Walzenpaar, durch welches die Strähne hindurchgehen, und das in einem Pendel derart gelagert ist, daß es bei der einen Bewegungsrichtung des Pendels die Strähne erfaßt und über die ständig im Trog verbleibende Walze weiter zieht, während bei der anderen Bewegungsrichtung des Pendels die Strähne unbeeinflußt bleiben.

Die neue Vorrichtung ist in der umstehenden Zeichnung (Fig. 56, 57, 58 und 59) dargestellt.

Fig. 56 ist ein Längsschnitt durch einen Teil des Denitrierkastens,

Fig. 57 derselbe mit veränderter Lage der Strähne,

Fig. 58 ein Querschnitt durch den Kasten,

Fig. 59 eine Einzelheit.

In der Zeichnung sind A und B zwei Glaswalzen, über welche eine Anzahl von Strähnen geschoben werden, ehe die Walzen in den Kasten gelegt werden. Nach dem Einsetzen befindet sich A in oben offenen Lagern C, welche an den Längswänden des Kastens D befestigt sind. Die Walze B gelangt ebenfalls in oben offene Lager E (Fig. 58), welche das untere Ende der beiden Pendel F und F¹ bilden. Die Pendel sind oben an einer Welle S befestigt, deren Lager von den Stützen H und H¹ gebildet werden, die an der Außenwand des Kastens D befestigt sind.

Die Bewegung der Pendel geschieht durch eine Schubstange J, die sich geradlinig in Führungen bewegt und an einem Ende mit einem rechteckigen Rahmen K versehen ist, der seine hin- und hergehende Bewegung von einem Exzenter erhält, das auf der Antriebswelle L gelagert ist. Die Art der Lagerung dieser Antriebswelle ist hier unwesentlich.

Aus dieser Anordnung geht hervor, daß die Pendel von Zeit zu Zeit eine vorgeschriebene kurze Bewegung in der Längsrichtung des Kastens machen und die in den Pendeln gelagerte Walze B sich einmal der Walze A nähert und sodann wieder von ihr entfernt. Die Endstellungen der Walze B sind in den Fig. 56 und 57 angegeben. Oberhalb der Walze B befindet sich eine andere Glaswalze M, welche in der Längsrichtung des Pendels eine kurze Bewegung ausführen kann. Zu diesem Zweck sind die Pendel F und F¹ mit kurzen Schlitzern versehen, in denen sich die Zapfen der Walze M auf- und niederbewegen können. Diese Verschiebung

der Walze M wird durch Knaggen N und N¹ bewirkt, welche an der Innenseite der Stützen H und H¹ drehbar gelagert sind.

Zur besseren Klarstellung dieses Vorganges ist dieser Teil der Anordnung in Fig. 59 in vergrößertem Maßstab gezeigt. Bei der Bewegung des Pendels aus der Stellung Fig. 56 in die Stellung Fig. 57 befindet sich der Zapfen der Walze M oberhalb des

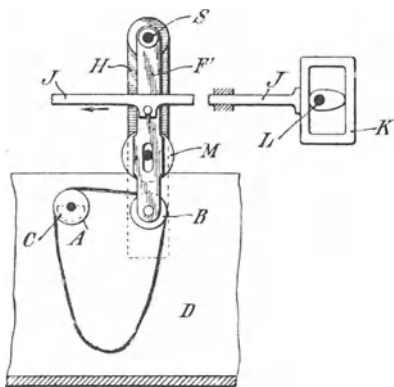


Fig. 56.

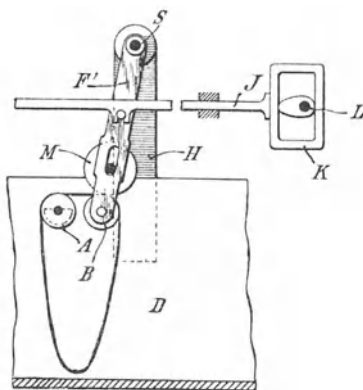


Fig. 57.

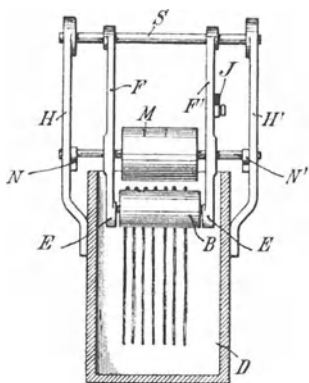


Fig. 58.

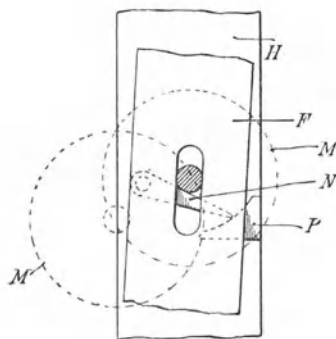


Fig. 59.

Knaggen N, wie in Fig. 59 angegeben. Die Walze M ist also von der Walze B entfernt. Sobald das Pendel die Stellung Fig. 57 angenommen hat, fällt der Zapfen der Walze M über den Anlenk-punkt des Knaggen herab, und die Walze M fällt auf die Walze B,

um durch ihr Eigengewicht die Strähne an der Walze B festzuhalten. Bei der darauffolgenden Bewegung des Pendels aus der Stellung Fig. 57 in Fig. 56 bleibt die Walze M bis nahe dem Ende der Bewegung in ihrer Lage unverändert und wird dann von der Walze B dadurch abgehoben, daß ihre Zapfen auf den Keilen P hochlaufen; diese Keile sind mit den Stützen H und H¹ befestigt, und die Knaggen ruhen so auf ihnen auf, daß die Zapfen unter den Knaggen, diese hebend, hinweggehen, um dann beim Schwingen in der anderen Richtung über sie hinwegzulaufen.

Der Erfolg ist, daß beide Walzen B und M die dazwischengeklebten Strähne mitnehmen, wobei die Walze A in Drehung gelangt. Bei der jedesmaligen Bewegung des Pendels aus der schrägen in die vertikale Stellung werden also die Strähne um ein bestimmtes Stück über die Walze A gezogen und gelangen so im Laufe der Zeit gleichmäßig unter die Einwirkung der Denitrierlösung. Gleichzeitig bewirkt die pendelnde Bewegung der Walze B eine Bewegung der Strähne in der Längsrichtung des Kastens und eine Bewegung der Denitrierflüssigkeit.

Es werden also in dieser mechanischen Anordnung alle Bedingungen erfüllt, welche erfahrungsgemäß bei der Handarbeit zu einer erfolgreichen Denitrierung führen.

Die Denitrierkästen sind etwa 6 m lang, und die beschriebene Anordnung wird mehrfach der Länge nach im Kasten angebracht. Alle Pendel werden gleichzeitig durch die Zugstange J in Bewegung gesetzt.

Patentansprüche: 1. Vorrichtung zum Denitrieren von Kunstseide, gekennzeichnet durch die Anwendung einer am Gestell fest gelagerten Walze und eines beweglichen Walzenpaares, das in einem Pendel derartig gelagert ist, daß beide Walzen bei einer Bewegungsrichtung des Pendels die Strähne erfassen und über die fest gelagerte Walze ziehen und bei der anderen Bewegungsrichtung des Pendels die Strähne frei geben.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Walzenpaar durch ein im Gestell drehbar gelagertes, das Walzenpaar mit seinen freien Enden tragendes Pendel bewegt wird, und das zeitweise Abheben der zu diesem Zweck in einem Schlitz des Pendels gelagerten Walze dadurch geschieht, daß die Zapfen der Walze durch im Gestell drehbar gelagerte und gegen im Gestell befestigte Keile aufruhende Knaggen geführt werden.

Nach Société anonyme pour l'étude industrielle de la soie Serret.

73. Société anonyme pour l'étude industrielle de la soie Serret.

Herstellung künstlicher Seide.

Franz. P. 369 170.

Nitrozellulosefäden werden in den üblichen Denitrierbädern behandelt, aber nicht vollständig denitriert, sondern nur so lange, bis sie in Ätheralkohol oder einem anderen Lösungsmittel, das zur Herstellung des Kollodiums gedient hat, nicht mehr löslich sind. Danach werden sie mit Aluminiumchlorid imprägniert oder einem anderen Salz, das durch die Salpetersäureelemente der Fäden zersetzt wird. Dadurch wird der Faden unverbrennlich und soll durch Wasser nicht beeinflußt werden.

Über die Denitrierung von Nitrozellulosefäden bei der Herstellung von Kunstseide vgl. noch A. Dulitz, Chem.-Zeitung 1910, 989.

Über die Explosion schlecht denitrierter Kunstseide beim Bügeln s. Deutsche Färber-Zeitung, 46. Jahrg., S. 649.

Um die Denitrierung der Nitrozelluloseseide, die einen Gewichtsverlust von etwa 33 % zur Folge hat, zu umgehen, trotzdem die Seide unverbrennlich zu machen und ihre Widerstandsfähigkeit gegen Wasser, ihren Glanz und ihre Festigkeit zu erhalten, setzt A. Dubosc dem Kollodium Lösungen von Salzen zu, die beim Erhitzen nicht brennbare Gase entwickeln. Er nennt Ammoniumchlorid, Doppelchloride von Ammoniak und Metallen, Ammoniumborate und Doppelborate von Ammoniak und Zink, Ammoniumphosphate und -doppelphosphate, Ammoniumzinkate und -doppelzinkate, Ammoniumsulfozinkate und -chlorzinkate. Besonders energisch wirkt das Doppelchlorid von Ammoniak und Zink (Bulletin de la Société industrielle de Rouen 1908, S. 471 bis 472).

Gleichfalls ohne Behandlung mit Reduktionsmitteln setzen die folgenden Verfahren die Entzündlichkeit der Kollodiumseide herab:

Nach Germain.

74. P. Germain. Unentflammbare und undurchlässige Kunstseide.

Franz. P. 360 396.

Die zu behandelnde Kunstseide wird mit feuersicher machen- den Salzen (Ammoniumphosphat oder -bikarbonat, Magnesium- bikarbonat u. a.) und mit einer Zelluloid- oder Nitrozellulose- lösung, die Kampfer oder Naphthalin enthält, überzogen.

Nach Plaisetty.

75. A. M. Plaisetty in Paris. Herstellung nicht entzünd- barer Nitrozellulose.

Brit. P. 9087¹⁹⁰⁰.

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.

Über das Un- oder Schwerverbrennlichmachen von Nitro- zellulose durch Aluminiumsalze vgl. auch franz. P. 328 054.

Hier sei noch ein Präparat erwähnt, welches dazu dienen sollte, die Chardonnet-Seide unentzündlich zu machen. Es war dies das Antiphlogine Planté (franz. P. 224 837 und 228 705 vom Jahre 1893). Nach einer Notiz der Leipziger Monats- schrift für Textil-Industrie 1893, S. 620 wird das Präparat folgendermaßen dargestellt: 7 g Borsäure und 70 g phosphor- saures Ammoniak werden in 900 g Wasser von 40—45° 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.

Als Nachbehandlungsverfahren ist noch folgendes zu erwähnen:

Nach A. Loncle und H. Chartrey.

76. 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 ¹⁾.

Über Bleichen und Trocknen von Nitrozellulosekunstseide vgl. A. Dulitz, Chem.-Ztg. 1911, 189.

Verfahren und Einrichtungen zur Wiedergewinnung der bei der Herstellung künstlicher Seide aus Nitrozellulose verwendeten Lösungsmittel, sonstiger Chemikalien und Filterstoffe, Abwasserreinigung.

Auf die Wichtigkeit der Wiedergewinnung der bei der Herstellung von Kunstseide aus Nitrozellulose benutzten Lösungsmittel ist bereits von Chardonnet hingewiesen worden (s. S. 12). Auch die folgenden Verfahren beschäftigen sich hiermit.

¹⁾ Moniteur de la teinture 41, S. 66.

Nach Denis.

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

D.R.P. 165 331 Kl. 29 b vom 23. IV. 1904, franz. P. 341 173, schweiz. P. 33 571, amer. P. 834 460, brit. P. 4534¹⁹⁰⁵.

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.

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

Fig. 61 zeigt im einzelnen in größerem Maßstab eine der Spinnformen bzw. Preßdüsen an dem Zirkulationsrohr für die Wiedergewinnungsflüssigkeit.

Fig. 62 und 63 sind von oben gesehene Teilschnitte nach A-A bzw. B-B in Fig. 60, welche eine jederseits verschiedene Ausführungsform der Austrittsteile für das Gespinst zeigen, und zwar Fig. 62 eine solche für eine konstante Fadennummer, Fig. 63 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

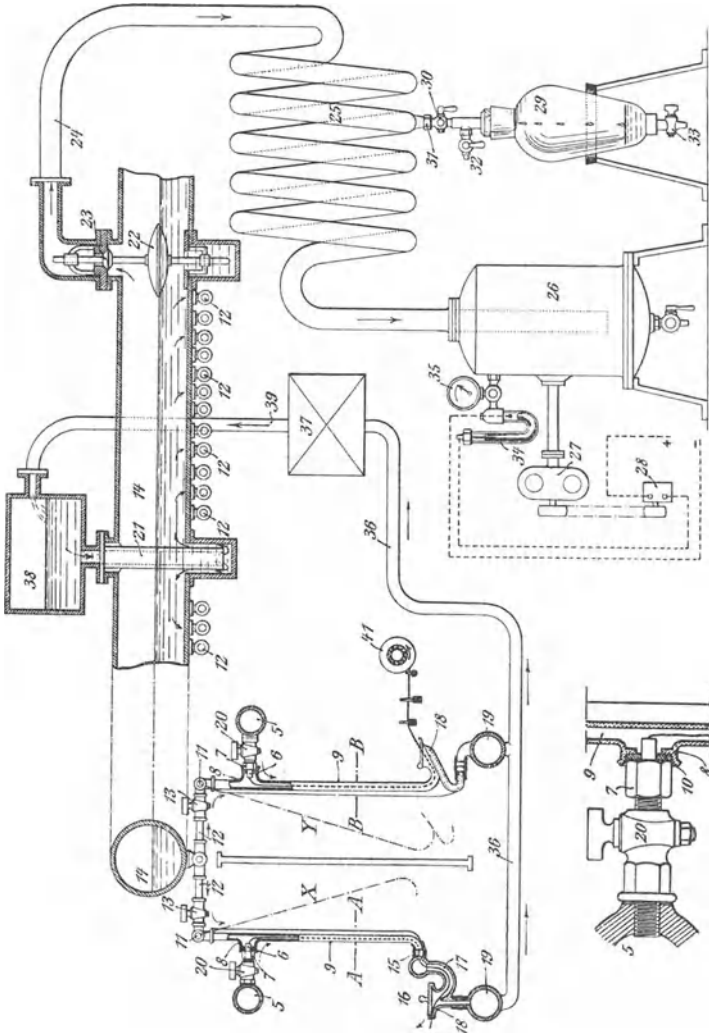


Fig. 60.

Fig. 61.

Kreis bestehende Anordnung in Verbindung gebracht, welche sich einmal aus der Leitung für eine zur Trennung bzw. Lösung der

wiederzugewinnenden Dämpfe geeigneten Flüssigkeit und ferner aus einer Kondensationseinrichtung für diese Dämpfe zusammengesetzt, 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 Gelenkstutzen 11 versehenen Rohres 12 verbunden sind. Die Rohre 9 führen unten zu einem von der Abflußleitung 36 sich abzweigenden Sammelrohr 19. In 36 ist eine Pumpe 37 eingeschaltet, deren Ausfluß durch die Leitung 39 zu dem Hochbehälter 38 und durch ein Tauchrohr 21 zum Sammelbehälter 14 führt.

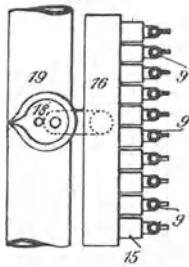


Fig. 62.

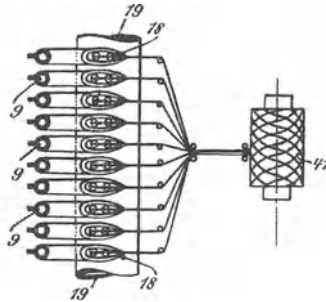


Fig. 63.

Wie in Fig. 60 (Seite *x*) und 62 bzw. in Fig. 60 (Seite *y*) und 63 dargestellt ist, kann die Verbindung der Rohre 9 mit dem Sammelrohr 19 nach der zu wählenden Spinnart getroffen werden. Bei der Anordnung Fig. 60 und 62, 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.

Bei der Anordnung Fig. 60 und 63, 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 ändert, ausbessert oder ersetzt.

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 Schlangrohr 25, welches zwischen einem von dem Schwimmer 22 bewegten, in einem von dem Sammelrohr 14 abgezweigten Kniestück eingebauten Ventil 23 und einem Saugwindkessel 26 eingeschaltet 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 Schlangrohres 25 sind bei 31 Glasbehälter 29 mit Hähnen 30 und Lufteinlaßhähnen 32 angebracht; außerdem haben diese Behälter 29 an ihrem unteren Ende noch einen Ablaßhahn 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. 60 und 62 bzw. Fig. 60 und 63) 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 Fadenauftrittes, 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 Inangsetzung 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 Schlangenrohr 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 Schlangenrohres 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 Schlangenrohr 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 Schlangrohr 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 Luftpumpe (27) in Verbindung steht, deren Antriebsmotor (28) durch einen von dem Druck im Windkessel (26) beeinflussten Quecksilberkontakt ein- und ausgeschaltet wird.

Nach Dervin.

78. J. M. E. Dervin. Wiedergewinnung von Alkohol und Äther aus der Luft der Kunstseidefabriken.

Franz. P. 350 298.

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° Bé 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° Bé 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° Bé 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° Bé 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° Bé 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-Lussactürmen 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 mehr-

mals 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.

79. J. M. E. Derrin. Verfahren zur Wiedergewinnung von Alkohol und Äther aus der Luft von Kunstseidefabriken.

Franz. P. 5717, Zus. z. Franz. P. 350 298.

Um aus der ätherhaltigen Schwefelsäure den gesamten Äther wiederzugewinnen und der Säure ihre ganze Absorptionskraft wiederzugeben, destilliert man die ätherhaltige Säure mit 1 oder mehreren, z. B. 3 Molekülen Wasser auf 1 Molekül Säure. Die Säure wird danach durch die bekannten Mittel wieder auf 65 bis 66° Bé konzentriert.

Nach dem Hauptpatent (s. vorstehend) wird die aus den Absorptionskolonnen kommende trockene Luft in die Spinnräume zurückgeleitet, wo sie zum Trocknen der Kollodiumfäden dient. Dabei ist es nicht zu vermeiden, daß Außenluft nachdringt und die mehrmals zurückgeleitete Luft durch die von den Arbeitern ausgeatmeten Gase verunreinigt wird. Wird jedoch die ganze Spinnvorrichtung luftdicht in einen Behälter mit gläsernen Wänden eingebaut, so ist eine Verschlechterung der zirkulierenden Luft ausgeschlossen, die bewegte Luft ist ätherreicher, und man kann mit weniger Säure zur Wiedergewinnung des Alkohols und Äthers auskommen. Die bisher notwendige ausgiebige Ventilation der Arbeitsräumen kann fortfallen. Eine zu starke Austrocknung der Kollodiumfäden wird durch Zusatz hygroskopischer Stoffe wie Glycerin, Chlorcalcium u. a. m. zur Spinnlösung oder durch Aufbringen solcher Stoffe oder ihrer Lösungen auf die Apparateile, mit denen die Fäden in Berührung kommen, z. B. die Bobinen, vermieden.

Nach Douge.

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

Franz. P. 356 835, brit. P. 15 372¹⁹⁰⁵.

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 bis 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.

81. J. Douge. Verfahren zur Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmittel aus der Luft von Kunstseidefabriken.

Brit. P. 1595¹⁹⁰⁷.

Von den einzelnen Spinnmaschinen wird die Luft durch einen Saugapparat in Röhren geführt, die in einem Sammelrohr münden, welches nach dem Saugapparat führt. In diesem findet eine Trennung von Luft und Wasserdampf von den Alkohol- und Ätherdämpfen statt. Dies geschieht durch Zentrifugalkraft oder durch mehrfache Anordnung von Widerständen in der Leitung der Gase. Luft und Wasserdampf werden in den Arbeitsraum

zurück- oder ins Freie geleitet. Die von Luft und Wasserdampf zum Teil befreiten Dämpfe werden nach einem zweiten Trennungsgeschick geleitet, in dem eine weitere Abscheidung von Luft und Wasserdampf stattfindet. Das verbleibende Dampfgemisch wird, eventuell nach vorherigem Trocknen, zur Absorption geführt. (4 Zeichnungen.)

Nach Aurenque.

82. J.-B.-A. Aurenque. Wiedergewinnung flüchtiger Flüssigkeiten durch geeignete Abkühlung der aus ihnen entwickelten Dämpfe.

Franz. P. 349 843.

Die beim Verspinnen von Kollodium entwickelten Dämpfe von Alkohol und Äther sammeln sich im unteren Teil des Arbeitsraumes in besonderen Leitungen an. Die Erfindung besteht darin, daß die angesammelten Dämpfe stark gekühlt werden. Reiner Ätherdampf hat bei 20° eine Spannung von 423 mm, kühlt man auf — 10° ab, so fällt die Spannung auf 115 mm und bewirkt die Verflüssigung von etwa $\frac{3}{4}$ der Dämpfe. Bei Gemischen von Alkoholdampf und Ätherdampf ist die Spannung nicht so hoch, die Wirkung der Kühlung daher noch ausgiebiger. Außerdem bewirkt die Kühlung eine Bewegung der Dämpfe von oben nach unten und daher eine Ventilation des Arbeitsraumes.

Nach Bouchaud-Praceiq.

83. Edouard Bouchaud-Praceiq in Paris. Vorrichtung zur Wiedergewinnung der Dämpfe flüchtiger Lösungsmittel.

Österr. P. 29 829, schweiz. P. 33 684.

In verschiedenartigen Industriezweigen, z. B. der Herstellung von Kollodiumkunstseide usw., benutzt man flüchtige Lösungsmittel, insbesondere Äthylalkohol und Äthyläther in großen Mengen. So wohl vom wirtschaftlichen Standpunkte aus, als auch um Explosionsgefahr zu vermeiden und um die Gesundheit der Arbeiter zu schonen, ist es wichtig, die sich in der Luft verbreitenden Dämpfe der Lösungsmittel zu fixieren und wiederzugewinnen. Hierzu bedient man sich gewisser Absorptionsmittel für die Alkohol- und Ätherdämpfe, wie starke Schwefelsäure, Abfallsäure vom

Nitrieren der Zellulose oder Alkalibisulfate, mit welchen man die vorher getrocknete, die Dämpfe enthaltende Luft in innige Berührung bringt. Die so erhaltenen Lösungen werden dann mit Wasser verdünnt und destilliert, wobei man einerseits die flüchtigen Lösungsmittel wiedergewinnt, andererseits einen Rückstand erhält, der durch Konzentrieren wieder zu Absorptionszwecken vorbereitet werden kann.

Vorliegende Erfindung betrifft eine Einrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens. Sie besteht aus einem oben offenen Troge, in welchem jene Vorrichtungen untergebracht sind, bei deren Betriebe die wiederzugewinnenden Lösungsmitteldämpfe frei werden, also bei der Kunstseideerzeugung die Spinndüsen usw. Unten ist an den Trog ein Sammelrohr für die Dämpfe angesetzt, dessen Fortsetzung zu einem Absorptionsturm führt; dieser ist derart angeordnet, daß einerseits das Gewicht einer durch ihren Gehalt an spezifisch schweren Dämpfen schwerer gemachten Luftsäule und andererseits die verhältnismäßige Leichtigkeit einer von Dämpfen befreiten Luftsäule benutzt wird, um selbsttätiges Ansaugen gegen den Trog zu erhalten, welches gleichzeitig dem Höhenunterschied zwischen dem Abfangtrog und dem Absorptionsturm als auch dem Dichtenunterschied zwischen der mit schweren Dämpfen beladenen Luft und der von Dämpfen befreiten Luft proportional ist.

Eine derartige Vorrichtung regelt sich so durchaus von selbst; je nachdem sie zu arbeiten hat oder nicht, gelangt sie selbsttätig in oder außer Gang und saugt wenig, mittelmäßig oder viel an, je nachdem wenig, mittelmäßig oder viel zu absorbieren ist.

Die Zeichnung zeigt als Ausführungsbeispiel der neuen Einrichtung deren Anwendung bei der Kollodiumseideerzeugung. Fig. 64 ist eine schematische Darstellung der ganzen Anlage, Fig. 65 ein lotrechter Längsschnitt. Fig. 66 ist ein lotrechter Längsschnitt, Fig. 67 ein Querschnitt einer Spinnbank, die mit einer Einrichtung versehen ist, welche hindert, daß sich die mit Dämpfen beladene Luft außerhalb des Abfangtroges ausbreitet. Fig. 68 ist eine abgeänderte Ausführungsform.

Nach Fig. 64 ist die Rampe a, welche die Spinndüsen trägt, aus welchen das Material austritt, das den Faden zu bilden hat, in einem Trog b untergebracht, der einen perforierten falschen Boden c besitzt, durch welchen die mit Dampf gesättigte Luft

strömt; sie zieht abwärts, um in ein Abzugrohr e zu gelangen, wobei sie durch Trockenmittel geht, die in einem Behälter g enthalten sind, der in passender Lage angeordnet und mit einer Entleerungsöffnung für das mit Feuchtigkeit gesättigte Material versehen ist.

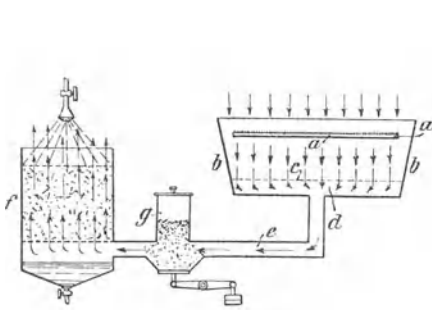


Fig. 64.

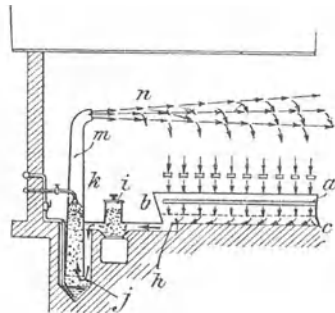


Fig. 65

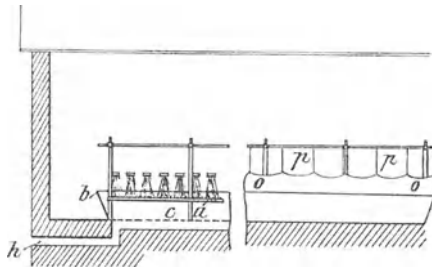


Fig. 66.

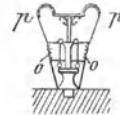


Fig. 67.

Die Pfeile deuten an, in welchem Sinne die Dämpfe in der Vorrichtung kreisen. Der Turm f enthält mit Absorptionsmitteln getränkten Bimsstein, der die durchströmende Luft von Dämpfen befreit; die Luft tritt an dem oberen Ende des Turmes aus und kann von neuem benutzt werden, um eine neue Menge Dämpfe abzufangen, wie dies später erklärt werden wird. Bei der Einrichtung nach Fig. 65 ist der Trog b mit einem Kanal h in Verbindung, der die mit Dämpfen gesättigte Luft zum Trockenapparat i führt, von wo aus sie in eine Grube j gelangt, in deren unteren Teil die untere Öffnung der zum Festhalten der Dämpfe dienenden Säule k mündet.

Die Flüssigkeit, welche bei der Einwirkung des Absorptionsmittels auf die Dämpfe entsteht, sammelt sich auf dem Boden der Grube *j* an, von wo sie durch eine Pumpe gehoben und den Wiedergewinnungsapparaten zugeführt wird.

Der Absorptionsturm wird von einem Zugkegel *m* überragt, der oben abgebogen und bei *n* mit einem Drehkreuz versehen ist, dessen Gang jenen der Vorrichtung anzeigt.

Die trockene und von Dämpfen befreite Luft tritt durch die obere Öffnung des kegelförmigen Rohres *m* aus, um sich oberhalb der Spinnvorrichtung auszubreiten und sich beim Durchströmen des Troges neuerdings mit Dämpfen zu sättigen. Eine und dieselbe Luftmenge kann also derart sozusagen unbegrenzt lange benutzt werden.

Um die Verluste zu vermeiden, welche erfolgen können, wenn sich mit Dämpfen gesättigte Luft über die Ränder des Troges verbreitet, sind letztere durch ein geschmeidiges Gewebe *o* von passender Höhe nach oben verlängert, das an elastischen Halteorganen *p*, welche andererseits mit dem Gestell in Verbindung stehen, befestigt ist (Fig. 66 und 67). Die Arbeiterin kann so einen gerissenen Faden wieder anfügen, einen Hahn betätigen und selbst eine kleine Reparatur vornehmen, indem sie mit ihrem Arme nur dort, wo sie arbeiten will, die biegsame Wand *o* hinabdrückt wobei übrigens die Ausströmöffnung, die an dieser Stelle entsteht, durch die Arme der Arbeiterin verlegt wird.

Die Wandungen *o* bestehen vorteilhaft aus durchscheinendem Gewebe, etwa aus gummierter Gaze, um die in dem Trog enthaltenen Vorrichtungen überwachen zu können.

In Fig. 68 ist die Anwendung des neuen Systems auf mehrere Spinnbänke dargestellt; alle Tröge, wie *b*, sind so angeordnet, wie dies früher auseinandergesetzt wurde, indem die von jedem Trog ausgehenden Rohre *g* die mit Dämpfen gesättigte Luft in ein gemeinsames Rohr *r* führen, von wo aus sie zu einem Trockner *i* gelangt, welcher für alle Apparate gemeinsam ist, um dann zu dem Absorptionsturm *f* zu strömen, der eine Gruppe von Apparaten bedient. Die Arbeitsweise ist auch in diesem Falle dieselbe wie die des einfachen Apparates.

Die Absorptionsmittel sind um so wirksamer, bei je niedrigerer Temperatur sie gehalten werden, und je vollständiger die Luft früher von Feuchtigkeit befreit worden ist.

Daher werden in den Weg der Luft mehrere Kammern eingeschaltet, wo die Abkühlung und das Trocknen der mit Dämpfen gesättigten Luft in üblicher Weise vor sich geht. Als Trockenmittel kann man ein Gemenge von Calciumkarbid und Natrium oder ein Gemenge von Calciumkarbid und Mangankarbid nehmen. Als Absorptionsmittel wählt man entweder Alkalibisulfate oder das bei Nitriervorgängen abfallende Säuregemisch.

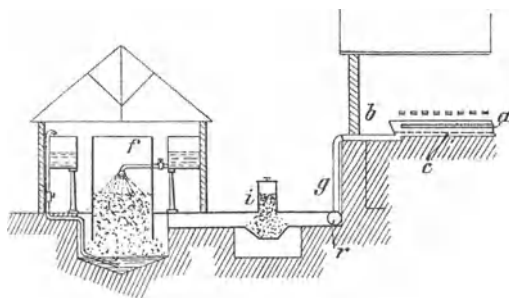


Fig. 68.

Die Trennung der Dämpfe von den Absorptionsmitteln erfolgt entweder durch Wärme oder durch Luftleere oder durch Destillieren im Vakuum. Liegen schwefelsaure Lösungen vor, so wird die Destillation durch vorgängigen Wasserzusatz erleichtert.

Patentanspruch: Vorrichtung zur Wiedergewinnung der Dämpfe flüchtiger Lösungsmittel, die sich in verschiedenen Industriezweigen, besonders bei der Herstellung der Kunstseide, in der Luft verteilt vorfinden, gekennzeichnet durch einen oben offenen Behälter mit schrägen Wandungen, der mittels eines wagerechten geschlossenen Kanals mit einem Gloverturm verbunden ist, in welchen oben Flüssigkeit in Form eines Regens aufgegeben wird, um die wiederzugewinnenden Dämpfe zu absorbieren.

Nach Vittenet.

84. H. E. A. Vittenet in Aurec s. Loire, Frankr. Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Seide und zur Wiedergewinnung der bei der Herstellung verwendeten Gase.

D.R.P. 194 825 Kl. 29 a vom 19. VI. 1906, brit. P. 14 087¹⁹⁰⁶, franz. P. 361 568 mit Zusatz 5797, amer. P. 828 155, österr. P. 32783.

Für die Herstellung künstlicher Seide verwendet man Nitrozellulose, die, in einer geeigneten Flüssigkeit gelöst, eine viskose

Flüssigkeit bildet, welche man in einen seidenähnlichen Faden überführt. Man kann hierbei als Lösungsmittel reines Aceton oder Aceton mit schwefliger Säure (D.R.P. 171 639, S. 89), verwenden. Bei dem letzteren Verfahren befindet sich der aus der Spinnvorrichtung heraustretende Faden in einer Atmosphäre von Schwefligsäuregas, welches den Faden weich und glänzend macht und Acetondämpfe mit sich führt, wodurch eine Wiedergewinnung dieses Lösungsmittels ermöglicht ist.

Die Vorrichtung, welche den Gegenstand der vorliegenden Erfindung darstellt, ist zur Ausführung des gekennzeichneten Verfahrens bestimmt, um eine Sammlung der Mischung der Dämpfe von Aceton und schwefliger Säure zu gestatten und die Arbeiter vor der Berührung mit den für die Atmung schädlichen Gasen zu schützen. Die Vorrichtung sieht für jede Spinnöffnung ein geschlossenes Rohr vor, in welchem sich ein Strom schwefliger Säure befindet, der in dem für die Bewegung des Fadens entgegengesetzten Sinne läuft. Alle erwähnten Röhren sind an ein allgemeines Zuleitungsrohr für schweflige Säure angegliedert. Nach dem Durchgange durch diese Röhren sammeln sich die schweflige Säure und die Acetondämpfe in einem Sammler, welcher die Gase und Dämpfe an eine passende Stelle führt, bevor die Abscheidung des Acetons vorgenommen wird.

In der Zeichnung ist die Vorrichtung beispielsweise dargestellt. Fig. 69 ist ein senkrechter Schnitt. Fig. 70 ist eine Ansicht einer der Röhren für schweflige Säure. Fig. 71 ist eine Oberansicht der äußeren Röhre. Fig. 72 ist ein Schnitt nach der Linie 4 von Fig. 70. Fig. 73 ist eine Ansicht des inneren Rohres von oben. Fig. 74 ist ein senkrechter Schnitt des unteren Teiles der Röhre, welche über einer Spinnvorrichtung, die nicht dargestellt ist, angeordnet ist. Fig. 75 zeigt einen Teil der Anordnung der Röhren für den Umlauf der schwefligen Säure. Fig. 76 zeigt die Einzelheit des Hahnes in der letzterwähnten Einrichtung. Fig. 71, 72, 73, 74 und 76 sind in größerem Maßstabe gekennzeichnet als die anderen Figuren.

Die Vorrichtung wird von senkrechten Stützen A getragen, auf welchen Arme B, C, D befestigt sind. Der Arm B trägt die Leitung E, durch welche das schwefligsaure Gas eintritt. Der Arm C trägt das Ausgangsrohr F für die schweflige Säure, welche bereits umgelaufen ist, und den Acetondampf, der mitgerissen ist. D trägt

die Leitung G, durch welche die Lösung von Nitrozellulose in Aceton eintritt. Die Leitung G ist mit senkrechten Spinnröhren a versehen, die einen Hahn b besitzen.

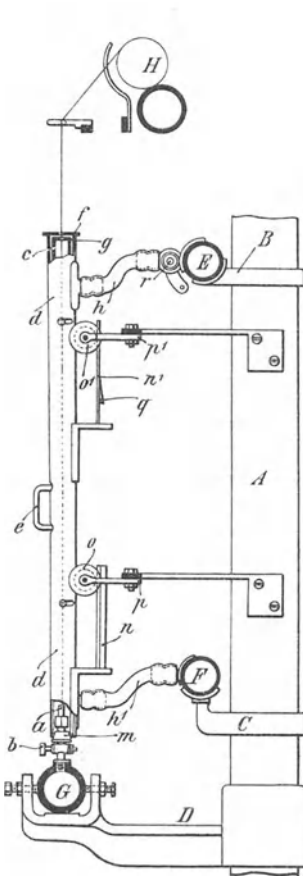


Fig. 69.

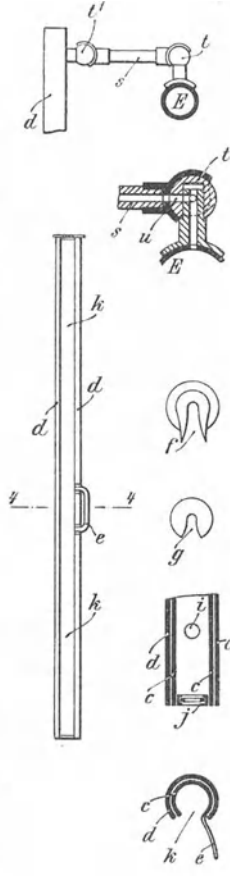


Fig. 70.

Auf jeder Spinnröhre ist ein Rohr angeordnet, welches aus zwei konzentrischen Röhren zusammengesetzt ist, dem inneren Rohre c und dem äußeren Rohre d. Das äußere Rohr d ist fest, das innere Rohr c kann im äußeren Rohre d mittels des Handgriffes e gedreht werden. Die beiden Rohre c und d haben einen senk-

rechten Spalt k nach ihrer ganzen Länge, so daß, wenn diese Spalte zusammenfallen (s. Fig. 72), der Faden ergriffen werden kann, wenn er aus der Spinnvorrichtung auszutreten beginnt, um ihn in die ganze Höhe des Rohres einzuführen, ihn oben austreten zu lassen und auf die obere Rolle H zu bringen. Das äußere Rohr d ist in seinem oberen Teile fast vollständig geschlossen und zeigt eine radiale Durchbrechung f (s. Fig. 71), deren Seiten sich verlängern, um die Einführung des Fadens zwischen sich zu erleichtern, wenn man den Betrieb beginnt. Das innere Rohr ist gleichfalls oben fast vollständig geschlossen und hat nur eine radiale Durchbrechung g (Fig. 73), die mit der Durchbrechung f zusammenfällt, wenn die Spalte k der beiden Rohre zusammenfallen. Wenn man das innere Rohr in dem äußeren Rohre mittels des Handgriffes e dreht, so daß das Rohr vollkommen geschlossen ist, so setzt sich die Durchbrechung g des oberen Teiles des inneren Rohres unter einen vollen Teil des äußeren Rohres, und es bleibt nur ein kleines mittleres Loch übrig, durch welches der Faden austritt.

Die obere Leitung E , durch welche das schwefligsaure Gas eintritt, und die Leitung F , durch welche es austritt, sind mit dem äußeren Rohre d durch Kautschukansätze h, h^1 verbunden. Das innere Rohr c zeigt an der Stelle dieser Ansätze eine kreisförmige Öffnung i , die gegenüber den Öffnungen der Ansätze an den Röhren h, h^1 liegt. Wenn das innere Rohr c zum Verschluss der senkrechten Spalte k gedreht ist, so steigt die schweflige Säure durch den oberen Teil des über jeder Spinnröhre liegenden Rohres herab, tritt durch den unteren Ansatz aus und kommt durch den biegsamen Ansatz h^1 in die Sammelleitung F .

Die Kautschukansätze gestatten, das Rohr c, d über die Spinnröhre zu heben, falls dies zur Besichtigung oder Reinigung oder leichteren Ergreifung des Fadens notwendig ist. Das Rohr ruht einfach auf der Spinnröhre. Eine genügend dichte Verbindung wird durch einen Kautschukring j erreicht, welcher im unteren Teile des Rohres d auf dem konischen Teil m unterhalb der Spinnröhre angeordnet ist. Jedes Rohr d wird senkrecht geführt und gehalten von zwei Winkeleisen n, n^1 , welche hinter Rollen o, o^1 , die von Armen p, p^1 getragen werden, gehen. Diese Rollen greifen zwischen die Winkeleisen n, n^1 und die Röhren. Das obere Winkeleisen n^1 federt leicht, so daß, wenn das Rohr c, d gehoben wird, ein kleiner Ansatz q , der hinter dem Winkeleisen dargeboten wird,

auf den Arm p^1 , welcher das gehobene Rohr hält, zu ruhen kommt. Man muß leicht an diesem Winkeleisen ziehen, um den Ansatz q , der das Rohr c, d freigibt, zu lösen.

Der obere Kautschukansatz h für die Zuleitung der schwefeligen Säure ist mit einem Hahn r versehen. Man schließt ihn, wenn das Rohr gehoben werden soll, und sperrt so den Zutritt der schwefeligen Säure ab.

In der Ausführungsform der Fig. 75 und 76 ist sowohl die Zuleitungs- wie die Ableitungsröhre mit den senkrechten Röhren c, d durch starre Röhren s , die bei t, t^1 angelenkt sind, verbunden. Man hat in t einen Hahnansatz, der sich selbsttätig schließt, wenn man das Rohr c, d hebt. Der Zutritt der schwefeligen Säure hört dann auf, weil die Leitung des Rohres d nicht mehr gegenüber der wagerechten Leitung u des Hahnes sich befindet.

Die beschriebene Vorrichtung kann übrigens auch zur Wiedergewinnung der Dämpfe von Lösungsmitteln bei anderen Herstellungsverfahren künstlicher Seide benutzt werden. Beispielsweise kann man Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff u. dgl. gewinnen.

Patentansprüche: 1. Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Seide und zur Wiedergewinnung der bei der Herstellung verwendeten Gase, gekennzeichnet durch zwei ineinandersteckende, gegeneinander verdrehbare Rohre (c, d), die in ihrer ganzen Länge mit je einem Spalt versehen sind, und die oben radiale Öffnungen tragen, welche zum großen Teile verdeckt sind, wenn die Spalte geschlossen sind.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das mit Ansätzen für die Gasleitungen versehene äußere Rohr (d) auf einem konischen Teil des Spinnrohres abhebbar ruht und von Winkeleisen in Rollenführungen verschiebbar gehalten ist.

Nach Bucquet.

85. Octave Bucquet in Herent lez Louvain, Belg. Verfahren zur Wiedergewinnung der bei der Herstellung künstlicher Seide verwendeten flüchtigen Lösungsmittel. D.R.P. 196 699 Kl. 29 b vom 10. II. 1907, franz. P. 386 833.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Wiedergewinnung der bei der Herstellung künstlicher Seide verwendeten flüchtigen

Lösungsmittel (Alkohol, Äther, Aceton u. dgl.), deren Dämpfe in bekannter Weise durch Luft oder einen indifferenten Dampf oder ein indifferentes Gas einem sie absorbierenden Mittel zugeführt und daraus durch Destillation wiedergewonnen werden. Das Verfahren bietet den Vorteil, daß die flüchtigen Flüssigkeiten ohne große Kosten in reinem und wasserfreiem Zustande und ohne Verlust wiedergewonnen werden können.

Es besteht im wesentlichen darin, daß als absorbierendes Mittel ein flüssiges Fett oder eine flüssige Fettsäure, z. B. Ölsäure, entweder für sich allein oder gemischt mit einem Öle von niedrigem Erstarrungspunkt benutzt wird. Diese Mittel sind besonders brauchbar, weil sie beim Abdestillieren des flüchtigen Lösungsmittels nicht mit übergehen. Man läßt zwar bereits in anderen Industriezweigen, z. B. bei der Herstellung von Riechstoffen, die Dämpfe flüchtiger Lösungsmittel durch Fett absorbieren, indem man sie mit einem Öl oder Fett in innige Berührung bringt. Für die Kunstseidengewinnung ist das Verfahren jedoch neu und, wie oben ausgeführt, mit erheblichen Vorteilen verknüpft; denn die bisher in der Kunstseidenindustrie benutzten Absorptionsmittel für die flüchtigen Lösungsmittel, wie Bisulfite oder Schwefelsäure, machen eine Zerlegung der zunächst entstandenen chemischen Verbindungen und eine besondere Reinigung der daraus abgetrennten Lösungsmittel notwendig.

Zur Durchführung des Verfahrens kann man sich jedes geeigneten Apparates bedienen, durch den die Dämpfe der flüchtigen Lösungsmittel durch Luft oder andere indifferente Gase oder Dämpfe dem Absorptionsmittel zugeführt werden können. Selbstverständlich muß man für eine innige Berührung des Gasdampfes mit dem Fett oder der Fettsäure Sorge tragen, um eine gute Ausbeute zu erhalten. Das mit den flüchtigen Dämpfen gesättigte Öl wird sodann in einen geeigneten Destillierapparat übergeführt, worauf die flüchtigen Dämpfe durch Destillation und Kondensation wiedergewonnen werden.

Patentanspruch. Verfahren zur Wiedergewinnung der bei der Herstellung künstlicher Seide verwendeten flüchtigen Lösungsmittel (Alkohol, Äther, Aceton usw.), deren Dämpfe durch Luft oder einen indifferenten Dampf oder ein indifferentes Gas einem sie absorbierenden Mittel zugeführt und daraus durch Destillation in reinem Zustande wiedergewonnen werden, dadurch

gekennzeichnet, daß als absorbierendes Mittel ein flüssiges Fett oder eine flüssige Fettsäure, z. B. Ölsäure, entweder für sich allein oder gemischt mit einem Öle von niedrigem Erstarrungspunkt benutzt wird.

Nach Diamanti und Lambert.

86. Henri Diamanti und Charles Lambert in Paris. Vorrichtung zur gesonderten Wiedergewinnung der in der Kunstseidefabrikation verwendeten flüchtigen Lösungsmittel.

D.R.P. 203 916 Kl. 29 b vom 3. III. 1907, schweiz. P. 39 587, franz. P. 372 889, brit. P. 5020¹⁹⁰⁷, österr. P. 38 532.

Die Vorrichtung soll im Anschluß an ein Verfahren benutzt werden, das darin besteht, die Verflüssigung der Dämpfe von flüchtigen Flüssigkeiten durch Berührung mit kalten, geeignet angeordneten Wänden herbeizuführen, sowie gleichzeitig darin, zur Vermeidung einer neuen Verdampfung die Tröpfchen der Flüssigkeit, die so durch Herabtropfen erhalten wird, vor Einwirkung der Luft, die infolge der Schwere oder mechanisch getrieben zirkuliert, zu schützen. Die Tröpfchen werden sofort in einem Rohr, oder in einem Behälter beliebiger Form vereinigt, der auf einer sehr niedrigen Temperatur gehalten wird.

Die Erfindung hat im engeren Sinne zum Gegenstand die Anwendung des oben genannten Verfahrens auf Wiedergewinnung von Äther und Alkohol, die in der Kunstseidefabrikation Anwendung finden, und zwar mittels eines Apparates, der gestattet, durch Ansaugung auf ebenso methodische (im Gegenstrom) wie ausführbare Weise die Äther- oder Alkoholdämpfe, die aus allen flüssigen Fädchen beim Verlassen jeder Spinndüse längs des Spinnstuhles angeordnet sind, aufzufangen.

Die Zeichnung stellt als Anwendungsbeispiel einen Spinnstuhl zur Herstellung künstlicher Seide dar, mit dem die Wiedergewinnungseinrichtung verbunden ist. Es ist in der Zeichnung

Fig. 77 eine Seitenansicht mit einem Teilschnitt, der die innere Einrichtung des Apparates zeigt,

Fig. 78 ein senkrechter Querschnitt.

Der Spinnstuhl besteht wie gewöhnlich aus einem Gestell a, das zwei horizontale Rohre b trägt, auf denen die Spinndüsen oder

Haarröhrchen *c* angeordnet sind, durch die man unter gleichmäßigem Druck das Kollodium auspreßt. Jede Spinndüse trägt einen Hahn *d*, der gestattet, die Fädchenlieferung zu unterbrechen. Sobald die Fädchen an die Außenluft gelangen, beginnt die Verdampfung des Äthers und Alkohols, und sie dauert an, wenn die Fäden auf die Rollen *e* im oberen Teile des Apparates aufgerollt sind.

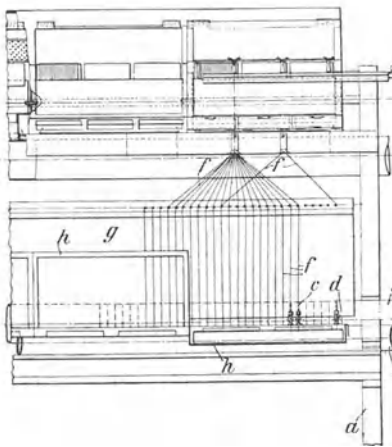


Fig. 77.

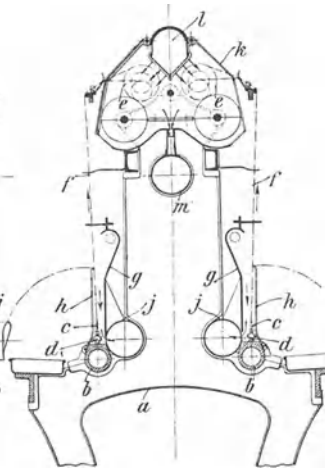


Fig. 78.

Um die Dämpfe, die sich aus den Fädchen *f* entwickeln, nach Maßgabe ihres Entstehens aufzunehmen, bildet man mit Hilfe von festen Schirmen *g* und scharnierartig beweglichen Schirmen *h* eine Art Gang, der von unten nach oben von den zu den Rollen gehenden Fädchen durchlaufen wird, während ein Saugstrom den genannten Gang von oben nach unten durchläuft. Die Ansaugung wird durch ein am Fuße des Ganges angeordnetes Rohr *j* bewirkt.

Die zu Fäden vereinigten Fädchen werden auf die Rollen *e* aufgerollt, die immer mit Rücksicht darauf, die noch entweichenden Dämpfe wiederzugewinnen, in einem ziemlich dicht abgeschlossenen Gehäuse eingeschlossen sind.

In dem helmartigen Gehäuse *k* ist ein geringer Lufteintritt durch die Schlitze, die zugleich für den Durchgang des Fadens dienen, vorgesehen, während ein oben angeordnetes Rohr *l* eine

zur Vollendung der Austrocknung genügende Menge Luft gegen die Walzen e zu blasen gestattet, um sie bis zu dem gewünschten und zur Vermeidung des Anklebens oder Ineinanderübergehens der darauf aufgerollten Fäden als praktisch notwendig erkannten Maße zu trocknen. Warme, trockene Luft von 40° ist als zur Erzielung dieses Ergebnisses am besten geeignet erkannt worden.

Ein Rohr m, das im Innern des Helmes angeordnet ist, gestattet die sehr stark mit Alkohol und Ätherdämpfen angereicherte Luft anzusaugen. Dieses Saugrohr ist mit dem Hauptsystem zur Verflüssigung und Gewinnung der Dämpfe verbunden, wo man, wenn man es für zweckmäßig erachtet, die an der höchsten Stelle des Spinnstuhles durch das Rohr l eingeblasene Luft entnehmen kann.

Patentanspruch: Vorrichtung zur gesonderten Wiedergewinnung der in der Kunstseidefabrikation verwendeten flüchtigen Lösungsmittel, gekennzeichnet durch einen mit Hilfe von festen Schirmen (g) und scharnierartig beweglichen Schirmen (h) gebildeten Gang unmittelbar über den Düsen (c), mit einem am Fuß des Ganges angeordneten Rohr (j) zur Absaugung der Ätherdämpfe und durch ein helmartiges Gehäuse (k) mit engen Eintrittsstellen für die Fäden (f) und einem im Scheitel angebrachten Rohr (l) zur Ausblasung des Alkoholdampfes.

Nach Société l'air liquide.

87. Société l'air liquide, Société anonyme pour l'étude et l'exploitation des procédés Georges Claude. Verfahren zur Wiedergewinnung flüchtiger Flüssigkeiten, wie Äther und Alkohol, die sich als verdünnte Dämpfe in der Luft bei der Herstellung von Kunstseide u. a. m. vorfinden.

Franz. P. 397 791, brit. P. 5395¹⁹⁰⁹.

Die auf einige Atmosphären komprimierte Luft wird in der Kühlschlange c (Fig. 79) durch kaltes Wasser abgekühlt und von der Hauptmenge des in ihr enthaltenen Wasserdampfes befreit. Das Wasser sammelt sich in J mit etwas Alkohol und Spuren von Äther an. Die Luft geht weiter nach den Austauschapparaten A und B, deren innere Röhren sie zunächst durchstreicht, um dann in M entspannt zu werden. Sie kühlt sich dadurch weiter ab und geht durch B und A zurück, und zwar um die inneren Röhren

herum als Kühlmittel. Die in A und B verdichteten Alkohol- und Ätherdämpfe sammeln sich in J' und K an und werden von dort abgezogen. Die Ventile V¹ und V² dienen zum Ablassen kalter

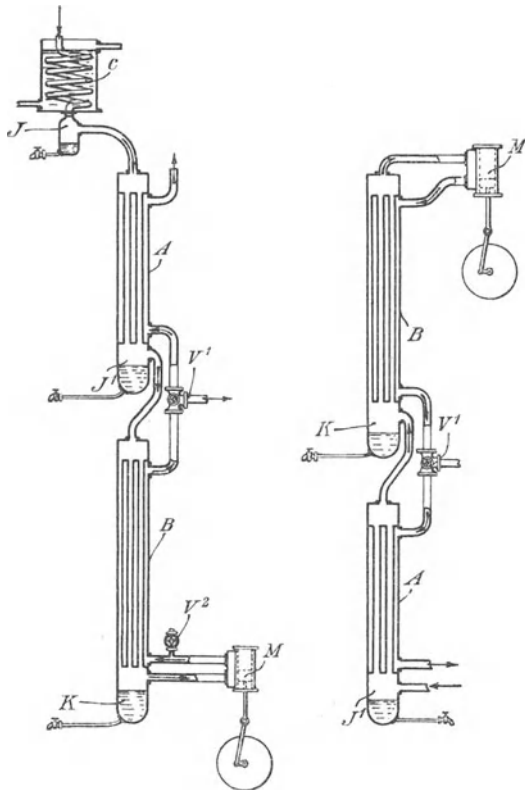


Fig. 79.

Fig. 80.

Luft, um eine zu starke Kühlung und damit Verstopfungen in den Röhren zu verhindern. Man kann die Luft auch unten in den Apparat einführen und die kalte Luft von oben strömen lassen (Fig. 80).

Nach dem

88. Zusatzpatent 11 267

wird das Trocknen der Luft dadurch vervollkommen, daß sie durch A (Fig. 81) angesaugt und von dem Kompressor B unter

Druck durch ein Röhrensystem F getrieben wird, wo sie den größten Teil ihrer Feuchtigkeit als Flüssigkeit abgibt. Sie geht dann nach dem Entspanner C und im gekühlten Zustande außen um die Röhren F herum.

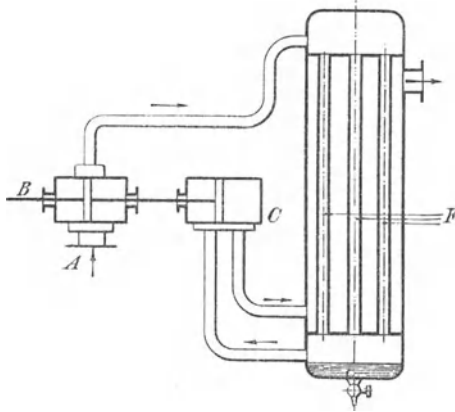


Fig. 81.

Eine ähnliche Einrichtung beschreibt das franz. P. 413 571 derselben Firma.

Nach Crépelle-Fontaine.

89. Crépelle-Fontaine. Kolonne, Vorrichtungen und Verfahren zur Wiedergewinnung von Äther und Alkohol, die bei der Herstellung künstlicher Seide in Schwefelsäure gelöst sind.

Franz. P. 396 664, schweiz. P. 45 485.

In den oberen Teil einer Destillationskolonne wird die Alkohol und Äther enthaltende Schwefelsäure und alkoholhaltiges Wasser¹⁾ in bestimmten Verhältnissen eingeleitet. Im unteren Teil der Kolonne liegt die zur Erhitzung dienende Dampfschlange. Die aus der Flüssigkeit aufsteigenden Dämpfe wurden durch Natronlauge gewaschen und in einer Kühltangschlange kondensiert. Im unteren Teil der Kolonne befindet sich eine Kontrollvorrichtung²⁾ zur

¹⁾ Woher dies stammt, ist nicht angegeben.

²⁾ Anscheinend zur Prüfung des spezifischen Gewichtes des Destillationsrückstandes.

Feststellung, ob der Alkohol und Äther vollkommen wiedergewonnen sind (3 bzw. 1 Zeichnung).

90. Ch. Crépelle-Fontaine. Vorrichtungen und Verfahren zur Wiedergewinnung von Äther und Alkohol, die bei der Herstellung künstlicher Seide und anderen Prozessen, in denen diese Lösungsmittel verwendet werden, verdunstet sind.

Franz. P. 401 182.

Die Luft der Fabrikräume wird durch einen Ventilator angesaugt und in den unteren Teil eines Turmes geleitet, in welchem Säure oder eine andere Absorptionsflüssigkeit herabläuft. Der Turm ist in einzelne übereinander liegende Abteilungen geteilt, die durch Überläufe miteinander in Verbindung stehen und in denen die aufsteigenden Äther-Alkoholdämpfe mit der Säure oder dgl. in innige Berührung gebracht werden. Die unten aus dem Turm abfließende Säure, die unter Umständen gekühlt wird, wird durch eine Pumpe wieder oben in den Turm gebracht.

Nach Société anonyme fabrique de soie artificielle de Tubize.

91. Société anonyme fabrique de soie artificielle de Tubize.

Behandlung künstlicher Seide.

Franz. P. 358 987.

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.

92. Société anonyme fabrique de soie artificielle de Tubize.
Verfahren zur Wiedergewinnung der Nitrozellulose-
lösungs mittel.

Franz. P. 401 262.

Zum Auffangen der Alkohol- und Ätherdämpfe wird nicht 66%ige Schwefelsäure verwendet, deren spätere Konzentrierung Schwierigkeiten macht, sondern Schwefelsäure von 62° B bei Temperaturen unter 20° C. Die zu behandelnden Dämpfe werden durch einen Ventilator unten in einen Turm geführt, in dem sie nach oben steigen und mit der von oben herabfließenden Säure in Berührung gebracht werden. Die mit Alkohol und Äther angeereicherte Schwefelsäure wird destilliert.

93. Fabrique de soie artificielle de Tubize. Einrichtung zur Wiedergewinnung der Dämpfe flüchtiger, bei der Herstellung künstlicher Seide verwendeter Lösungsmittel.

Franz. P. 412 887, brit. P. 11 729¹⁹⁰⁹, österr. P. 47 780.

Die Vorrichtung besteht aus einem um die Spinnvorrichtung gebauten Schrank, dessen unterer Teil mit einer Saugleitung zum Abführen der Alkoholätherdämpfe in Verbindung steht. Die Wände des Schrankes haben in der Höhe der Spinnöffnungen und der Spulen bewegliche Fenster, um diese Teile des Spinnapparates leicht zugänglich zu machen. Die Fenster sind nach oben bzw. nach unten verschiebbar und unabhängig voneinander zu bewegen (2 Zeichnungen).

Nach A. de Chardonnet.

94. A. de Chardonnet. Verfahren zur Wiedergewinnung in Luft enthaltener Alkohol- und Ätherdämpfe.

Franz. P. 376 785.

Bei diesem Verfahren wird von der Feststellung Gebrauch gemacht, daß Alkohol und Alkoholdämpfe in jedem Verhältnis in Wasser löslich sind und daß Äther in jedem Verhältnis in alkoholhaltigem Wasser löslich ist. Man leitet die von Alkohol- und Ätherdämpfen zu befreiende Luft durch drei Türme oder Kammern,

deren letzter fein verteiltes alkoholhaltiges Wasser zugeführt wird. Die Dampfspannung dieser Alkohol-Wassermischung darf nicht viel höher sein als die des Wassers, die Mischung muß aber so viel Alkohol enthalten, daß die letzten Ätherspuren aus der Luft aufgenommen werden. Das mit Äther angereicherte Gemisch wird dann in der zweiten Kammer fein verteilt mit der Luft in Berührung gebracht und schließlich ebenso in der ersten Kammer. Danach wird destilliert, die Destillation wird jedoch nur so weit getrieben, daß das schließlich erhaltene Alkohol-Wassergemisch wieder in der dritten Kammer benutzt werden kann. Ihm können Mittel zur Bindung des Alkohols, z. B. Chlorcalcium, zugesetzt werden.

95. A. de Chardonnet. Wiedergewinnung von Alkohol- und Ätherdämpfen aus der Luft.

Franz. P. 377 673.

Das Verfahren beruht auf der Verwendung hochsiedender Alkohole — Amyl-, Butyl-, Propyl-, Capryl-, Oktylalkohol — zur Absorption der Alkohol- und Ätherdämpfe. Diese Alkohole können allein oder gemischt mit Wasser oder Äthylalkohol verwendet werden. Sie gelangen, nebelförmig verstäubt, in zwei Kammern oder Türmen zur Anwendung, und zwar wird das frische Absorptionsmittel der zweiten Kammer zugeführt und da so lange benutzt, bis es 1—2 % Äther aufgenommen hat. Dann wird es in die erste Kammer gebracht, wo es so lange benutzt wird, bis es 10—20 % Äther und Alkohol aufgenommen hat. Danach wird der Alkohol und Äther abdestilliert, zweckmäßig unter Vakuum. Sollte die Luft noch nicht vollständig von Alkohol und Äther befreit sein, so wird sie in die Spinnerei zurückgeleitet. Da die Ätherdämpfe sich hauptsächlich bei der Fadenbildung, die Alkoholdämpfe dagegen beim Spulen entwickeln, so kann auch eine getrennte Abführung der Äther- und der Alkoholdämpfe erfolgen. Die Alkoholdämpfe können durch Wasser, alkoholhaltiges Wasser oder Chlorcalciumlösung wiedergewonnen werden.

96. A. de Chardonnet. Verbessertes Verfahren zur Wiedergewinnung der Alkohol-Ätherdämpfe aus der Luft.

Franz. P. 413 359.

Um die Luft, die über die Kollodiumspinnmaschinen hinzieht, an Alkohol- und Ätherdampf zu konzentrieren, werden statt der

bisher üblichen in langen Reihen angeordneten Spinn­düsen hier Spinn­düsen verwendet, die kreis­förmig auf sich drehenden Platten angeordnet sind, von denen jede einen Absperrhahn für die zuzu­führende Spinn­lösung, ein auswechselbares Filter und einen stern­förmigen Faden­führer enthält, der auf einer in der Mitte der Platte angebrachten Achse beweglich ist. Steht die Spinn­maschine still, so wird die Spinn­platte durch eine übergedeckte Platte luftdicht abgeschlossen. Um beim Abspulen der noch Alkohol enthaltenden Fäden Alkohol­verluste zu vermeiden, werden die Spulen in Wasser gelegt und vor dem Abspulen mit einer leichten zylindrischen Hülle aus z. B. Aluminium umgeben, die sich mit der Spule dreht; das abgeschleuderte alkoholhaltige Wasser wird durch eine andere Hülle aufgefangen. Die Alkohol und Äther enthaltenden Dämpfe werden in Plattentürmen 1. mit Amylalkohol oder anderen hoch­ siedenden Alkoholen von Alkohol und Äther befreit, 2. durch ver­ dünn­ten Äther und Alkohol wird der Amylalkohol zurückgehalten, und 3. werden durch Wasser der Äthylalkohol und Reste von Amylalkohol und Äther aufgefangen. Der aus dem ersten Plattenturm kommende Amylalkohol wird in einer Kolonne von Alkohol und von Äther befreit. In einer zweiten Rektifikationskolonne wird der aus dem zweiten Turm kommende Alkohol behandelt, dazu gibt man auch das Wasser aus dem dritten Turm (7 Zeich­ nungen).

Nach Société pour la fabrication en Italie de la soie artificielle par le procédé de Chardonnet.

97. Société pour la fabrication en Italie de la soie artificielle par le procédé de Chardonnet in Paris. Verfahren zur Wiedergewinnung des Gemisches von Alkohol und Äther, das in den aus Kollodium durch Verspinnen an der Luft hergestellten künstlichen Gespinsten ent­ halten ist.

D.R.P. 203 649 Kl. 29 b vom 1. II. 1907, franz. P. 367 803.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Wiedergewinnung des Gemisches von Alkohol und Äther, das in den aus Kollodium durch Verspinnen an der Luft hergestellten künstlichen Gespinsten, wie Kunstseide, künstlichem Roßhaar u. dgl., enthalten ist.

Das Verfahren besteht darin, daß die erhaltenen Gebilde kurz nach ihrer Bildung gewaschen werden.

Es ist bereits bekannt, auf Spulen aufgewickelte künstliche Fäden durch Berieseln zu waschen.

Eine derartige Behandlung ist jedoch für Nitrozellulosefäden der in Betracht kommenden Art nicht zweckmäßig, weil diese auf den Spulen sehr kompakt gelagert sind und deshalb zur völligen Erschöpfung eine lange Zeit, etwa 12—24 Stunden, hindurch der Wirkung herunterrieselnden Wassers ausgesetzt werden müssen. Infolgedessen wird der Alkohol in einer solchen Verdünnung gewonnen, daß seine Aufarbeitung nicht nutzbringend ist.

Demgegenüber werden gemäß der vorliegenden Erfindung die Fäden in ganz kurzer Zeit, innerhalb ungefähr einer halben Stunde, völlig alkoholfrei ausgewaschen. Die dabei erhaltene Alkoholätherlösung ist außerdem konzentriert, etwa 15 %ig. Es gelingt dies dadurch, daß man die Fäden während des Aufrollens auf die Spulen wäscht.

Zur Ausführung des Verfahrens wird die Waschflüssigkeit mittels einer mit kleinen Ansatzrohren versehenen Leitung zugeführt. Diese Rohre münden oberhalb der Spulen oder Walzen, auf die die Fäden aufgewickelt werden. Die Flüssigkeit wird in einem unterhalb der Spulen oder Walzen aufgestellten Behälter gesammelt und darauf rektifiziert.

Das Waschen kann mit reinem Wasser oder mit Wasser erfolgen, in dem gewisse Mengen eines Kalium-, Magnesium- oder anderen Metallsalzes gelöst sind. Der Vorgang wird in letzterem Falle günstig beeinflußt. Außerdem werden die auf diese Weise erhaltenen Fäden mit Stoffen imprägniert, die ihre Entzündung beim Drehen und Zwirnen verhindern.

Patentanspruch: Verfahren zur Wiedergewinnung des Gemisches von Alkohol und Äther, das in den aus Kollodium durch Verspinnen an der Luft hergestellten künstlichen Gespinsten enthalten ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Gebilde beim Aufspulen mit reinem Wasser oder mit Wasser gewaschen werden, in dem ein Kalium-, Magnesium- oder ein anderes Metallsalz gelöst ist.

Eine Vorrichtung zur Ausführung dieses Verfahrens beschreibt

das franz. Zusatzpatent 7469.

Die Waschflüssigkeit zirkuliert, sie wird durch Trommeln, die sich in einem Troge drehen, auf die Spulen übertragen, die

durch Reibung von den Trommeln in Umdrehung versetzt werden. (3 Zeichnungen).

Vgl. hierzu auch A. v. Vajdasy, Chemiker-Zeitung 1909, S. 285 und Repertorium 1910, S. 75.

98. Société pour la fabrication en Italie de la soie artificielle par le procédé de Chardonnet. Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmittel aus Produkten, die aus Nitrozellulose hergestellt sind.

Franz. P. 371 985.

Die Produkte werden in einem geschlossenen Gefäß mit einem Strom von Wasserdampf, der überhitzt sein kann, bei gewöhnlichem oder vermindertem Druck behandelt. Die flüchtigen Lösungsmittel werden ausgetrieben und in Kühlern oder Kolonnen für fraktionierte Kondensation abgeschieden.

Nach Société anonyme pour la fabrication de la soie de Chardonnet.

99. Société anonyme pour la fabrication de la soie de Chardonnet. Verfahren zur Wiedergewinnung der Dämpfe von Äther, Alkohol, Aceton usw. aus der Luft von Fabriken.

Franz. P. 387 054.

Die Luft wird mit Kompressionskühlmaschinen, wie sie von Linde, Loumiet, Pictet, Georges Claude u. a. angegeben sind, abgekühlt. Vorher kann eine Anreicherung der Luft an Lösungsmitteldämpfen durch Zentrifugieren vorgenommen werden, da die großen Verschiedenheiten in der Dichte eine Trennung ermöglichen.

Nach Fournaud.

100. J. Fournaud. Wiedergewinnung der Dämpfe flüchtiger Lösungsmittel und besonders der Ätherdämpfe von der Verspinnung viskoser Stoffe.

Franz. P. 416 064.

Die Spinnöffnungen liegen in Räumen, die von Schirmen rechts und links gebildet sind. Der eine der Schirme ist umklappbar, so daß die Arbeiterin leicht zu den Spinnöffnungen gelangen

kann. Nahe der Spinnöffnung sind im unteren Teile der Räume Öffnungen angebracht, durch die die Ätherdämpfe nach unten abgesaugt werden (1 Zeichnung).

Nach Sauverzac.

101. J.-M. de Sauverzac. Wiedergewinnung des zum Lösen von Nitrozellulose verwendeten Alkohols und Äthers.

Franz. P. 420 086.

Zur Wiedergewinnung des Alkohols und Äthers wird ein Gemisch von Wasser, Alkohol und einem Chlorid, z. B. Aluminiumchlorid oder Natriumchlorid, oder auch ein organisches Tetrachlorid, z. B. Tetrachlorkohlenstoff, verwendet. Diese Mischung, z. B. 400 Gewichtsteile Wasser, 600 Gewichtsteile Alkohol, 200 Gewichtsteile Aluminiumchlorid, nimmt die Lösungsmittel auf, die dann durch fraktionierte Destillation wiedergewonnen werden. Das Tetrachlorid kann auch rein angewendet werden ¹⁾.

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

Nach Société anonyme pour la fabrication de la soie de Chardonnet.

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

Franz. P. 354 398, österr. P. 25 239.

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 Erdalkalisulfhydrate, Metallsalze) in Zellulose (Hydro- oder Oxy-

¹⁾ Die genannten Lösungen sollen anscheinend beim Naßspinnen das Wasser ersetzen. Welche Vorteile sie bieten, ist nicht gesagt.

zellulose) übergeführt wird. Am besten führt man die abge-
schiedene Nitrozellulose durch Alkalien oder Alkalisulfide in lös-
liche Körper über, die durch Waschen entfernt werden. Diese Be-
handlung 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 Rohrempor
und ergießt sich über das auf dem falschen Boden liegende Filter-
material, um dann abermals emporgetrieben zu werden. Die
alkalische Flüssigkeit wird eingedampft und das Alkali nach den
aus der Natronzellulosedarstellung bekannten Methoden rege-
neriert.

Auf die Ausnutzung und Reinigung der bei der Herstellung
künstlicher Seide aus Nitrozellulose sich ergebenden Abwässer
beziehen sich endlich die beiden nächsten Verfahren.

Nach Société anonyme hongroise pour la fabri- cation de la soie de Chardonnet.

**103. Société anonyme hongroise pour la fabrication de la
soie de Chardonnet.** Wiedergewinnung der Stickstoff-
und Schwefelverbindungen, die in den bei der Denitrie-
rung benutzten Sulphydratbädern enthalten sind.

Franz. P. 410 652.

Läßt man die Abwässer von der Denitrirung in überschüssige
Säure, besonders die Abwässer von der Nitrozelluloseherstellung
einfließen, so bildet sich salpetrige Säure, die sofort durch den ent-
stehenden Schwefelwasserstoff zu Stickstoffmonoxyd reduziert
wird. Dies ist in Wasser wenig löslich, entweicht und kann nach
bekannten Methoden in wertvolle Stickstoffverbindungen über-
geführt werden. Schwefelwasserstoff entwickelt sich dabei nicht.
Das gebildete Stickoxyd wird in einer besonderen Vorrichtung
durch Einführen von Luft in N_2O_4 übergeführt, man kann aber
auch Luft in die Flüssigkeit einführen, in der sich die Reaktion
vollzieht. Je nach der Menge der zugeführten Luft kann das
Monoxyd vollständig zu Tetroxyd oxydiert oder es kann ein mole-
kulares Gemisch von NO und NO_2 erzeugt werden, das bei der
Absorption durch Natronlauge fast ausschließlich Nitrit liefert,

während das erstgenannte Verfahren angezeigt ist, wenn man Salpetersäure erhalten will und Nitrit als Nebenprodukt. Hat man für die Denitrierung Alkalisulfhydrate verwendet, so gewinnt man den Schwefel, der sich abscheidet, durch einfache Filtration. Hat man mit Calciumsulfhydrat gearbeitet, so nimmt man zur Zersetzung Salzsäure, um lösliches Chlorcalcium zu erhalten. Nimmt man Schwefelsäure, so entsteht ein Niederschlag von Schwefel und Calciumsulfat, die verschiedene Dichte haben. Der Schwefel sammelt sich gewöhnlich an der Oberfläche als schwammige Masse, er kann unter Umständen auch durch Schmelzen abgetrennt werden.

Nach Société anonyme fabrique de soie artificielle de Tubize.

104. Société anonyme fabrique de soie artificielle de Tubize.
Verfahren zur Reinigung der bei der Herstellung künstlicher Seide nach dem Kollodiumverfahren zurückbleibenden Abwässer.

D.R.P. 234 672 Kl. 85 c.

Das Verfahren besteht darin, daß die bei der Herstellung künstlicher Seide nach dem Kollodiumverfahren entstehenden sauren und alkalischen Abwässer zur gegenseitigen Einwirkung kommen, in das Abwässergemisch komprimierte Luft eingeblasen wird und die entwickelten nitrosen Dämpfe in eine Kondensationsanlage geleitet werden. Die mit Luft behandelte Mischung wird nacheinander mit Kalk, Aluminiumsulfat bzw. anderen Salzen und schließlich Chlorkalk behandelt und dann filtriert. Der Filtrationsrückstand bildet eine kompakte, leicht zu transportierende Masse, die mindestens 40 % Schwefel enthält, durch Abwärme getrocknet werden kann und dann verkäuflich ist. Das filtrierte Wasser kann fortgeleitet werden.

b) Die Herstellung künstlicher Seide aus nicht nitrierten pflanzlichen Ausgangsstoffen.

Die bisher aufgeführten Verfahren verwenden nitrierte Zellosen 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 Ausgangsstoffen gesucht und deren im Laufe der Jahre auch eine ganze Reihe aufgefunden. Besondere Bedeutung hat die Lösung von Zellulose in Kupferoxydammoniak sowie die wäßrige Lösung des Zellulosexanthogenates, die Viskose, erlangt, weniger die von Zellulose in Chlorzinklösung.

Aus Lösungen von Zellulose in Kupferoxydammoniak.

Verfahren und Vorrichtungen zur Herstellung künstlicher Seide aus Kupferoxydammoniakzelluloselösungen im allgemeinen.

Nach Despaissis.

105. Louis Henri Despaissis. Neues Verfahren zur Darstellung künstlicher Seide.

Franz. P. 203 741 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, Holzfasern, 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 ¹⁾, verdünnte Karbolsäure usw., welches sofort die Zelu-

¹⁾ Über die Verwendung von Cyankalium, Methyl- oder Äthylalkohol sowie den Zusatz von Hydroxylamin oder anderen Reduktionsmitteln für das Kupfer im Fällbad s. brit. P. 20747¹⁹⁰¹.

lose 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 ebensogut 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, versponnen und verwoben werden. Um die künstliche Seide der natürlichen in der Zusammensetzung noch ähnlicher zu machen, kann man der Zelluloselösung tierische Substanzen wie Albumin, Seidenabfälle u. dgl. 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 sie begleitenden fettigen und harzigen Substanzen zu befreien, sie möglichst fein zu verteilen und die Mischung oft zu rühren. Die Lösung filtriert man über Sand und 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 anderen 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. Persoz, Rev. gén. mat. col. 1899, Nr. 27, S. 86—89.)

Nach Pauly (Bronnert, Fremery und Urban).

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

D.R.P. 98 642 Kl. 29 vom 1. XII. 1897 ab, franz. P. 272 718, brit. P. 28 631¹⁸⁹⁷, amer. P. 617 009.

Zur Herstellung künstlicher Seide hat man im allgemeinen die Anwendung von Lösungen der Nitrozellulose vorgeschlagen, welche event. noch mit Ölen oder dgl. 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 Denitrirung des künstlichen Fadens zu bewirken, oder man hat auch diese Denitrirung 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 Denitrirung 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 ¹⁾ 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

¹⁾ s. S. 524—529.

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—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 Seidenfäden 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, event. 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 event. auf eine in dieser Flüssigkeit rotierende Walze aufgehaspelt werden.

Ein zur Ausführung des obigen Verfahrens dienender Apparat ist in dem schweiz. P. 16 077 von Fremery und Urban beschrieben.

Nach Bronnert, Fremery und Urban.

107. 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. 119 230 Kl. 29 b vom 10. VII. 1900 ab, brit. P. 20 801¹⁹⁰⁰, österr. P. 6064, amer. P. 672 350.

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 (vgl. 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—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 Festig-

keit 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 gebleicht wurden, z. B. mit Tannin oder 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.

Nach Vereinigte Glanzstofffabriken Akt.-Ges. in Elberfeld.

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

D.R.P. 169 567 Kl. 29 b vom 17. I. 1905, amer. P. 806 533,
brit. P. 1283¹⁹⁰⁵, franz. P. 351 208.

Wendet man das Verfahren des Patentes 98 642 (vgl. S. 161) 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 125 310, s. S. 262) 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 111 409 (s. S. 291) 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 bis 60 %igen Schwefelsäure dem Zellulosemolekül keine Gelegenheit zu einer derartigen Wasseraufnahme gegeben. Es tritt vielmehr 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 Kupfer-

zellulose, 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.

109. Vereinigte Glanzstofffabriken A.-G. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung künstlicher Textilfasern.

Österr. P. 35 269, D.R.P. 235 134 Kl. 29 b vom 4. VIII. 1906, franz. P. 379 935, brit. P. 16 495¹⁹⁰⁷, schweiz. P. 41 109.

Die Herstellung künstlicher Textilfasern setzt sich zusammen aus einer ganzen Reihe von Einzelverfahren von der Fadenformung an bis zur Erzielung der gebrauchsfertigen Faser.

Man hat nun schon vorgeschlagen, die Herstellung solcher künstlichen Textilfaser aus Nitrozellulose, bei welcher die Faser gleich nach ihrer Formung durch Austreibung des Lösungsmittels eine gewisse Festigkeit aufweist, in einem kontinuierlichen Gesamtverfahren zu bewirken (vgl. schweiz. Patentschrift 4984, S. 39). Abgesehen davon, daß dieses sogenannte Gesamtverfahren eigentlich aus einer Reihe getrennter Einzelverfahren besteht, und daß es aus technischen Gründen nicht durchführbar ist, z. B. weil die immerhin doch langsamer sich vollziehende Denitrierungsoperation die Geschwindigkeit der Fadenbewegung in hinderlicher Weise stark herabsetzt bzw. unmöglich macht, konnte dieses Verfahren wegen der unmittelbar nach der Formung erzielten Festigkeit der Nitrozellulosekunstfaser als solches immerhin möglich erscheinen.

Einem solchen kontinuierlichen Herstellungsverfahren künstlicher Textilfasern aus den wäßrigen Zelluloselösungen, insbesondere aus Lösungen von Kupferoxydammoniakzellulose oder Zellulose-xanthogenat mußte aber von vornherein die stark gallertartige unfeste Beschaffenheit der hieraus geformten Zellulosehydratfäden durchaus hinderlich erscheinen.

Versuche im Betriebe, die zu vorliegender Erfindung führten, haben indessen gezeigt, daß die Erzeugung eines fertigen festen Fadens im kontinuierlichen Betrieb vom Augenblick des Austritts aus der Spinddüse ab bis zum Aufwickeln auf die Zwirnspindel sehr wohl möglich ist, und daß hierbei sogar ganz besondere Vorteile, z. B. des äußerst geringen Zeitaufwandes (Bruchteil einer Minute anstatt Tage) sowie der Verbesserung der Güte des Fadens erzielt werden, trotzdem der aus der Spinddüse herauskommende gefällte Faden infolge seiner weichen, gallertartigen Beschaffenheit so sehr empfindlich ist.

Es wurde gefunden, daß es gut gelingt, die bei der Fällung entstehenden Zellulosehydratgebilde fast momentan in durchaus kontinuierlicher Weise in feste hochglänzende Fäden überzuführen.

Überraschenderweise ergab sich dann weiter, daß die nach dem neuen Verfahren erzeugten Fäden nicht mehr die Mängel der nach den bisherigen Methoden erhaltenen Produkte aufwiesen. Wohl infolge davon, daß die im Verlaufe der Fabrikation stattfindenden chemischen und physikalischen Vorgänge auf jedes Teilchen allseitig und unter weitgehend konstanten Bedingungen zur Wirkung kommen, gestalten sich die Fäden ungemein gleichmäßig. Es tritt nicht mehr die lästige Erscheinung auf, daß einzelne Stellen des Fabrikates sich verschieden intensiv färben in einem und demselben Farbbad oder an verschiedenen Stellen einen verschiedenen Glanz zeigen. Endlich erreichen Zugfestigkeit und Elastizität eine bislang nicht gekannte Höhe und Regelmäßigkeit. Es läuft der so erreichte technische Effekt parallel mit einem nicht minder großen ökonomischen Effekt. Es fallen nicht nur alle die bislang zumeist benutzten lästigen Glaswalzen zum Aufspulen der Fäden weg und die damit verbundenen Verluste, ferner alle durch das intermittierende Behandeln jeweils bestimmter begrenzter Mengen Material bedingten Abfälle, ferner alle die schädlichen Beeinflussungen der zarten Gebilde, welche durch mechanische Verletzungen, Verklebungen, Verwirrungen, lokale Überhitzungen

bei chemischen Reaktionen usw. entstehen, ganz weg, sondern es ist die Verkürzung der Herstellungszeit des trockenen Fadens von einigen Tagen auf nur mehr einige Sekunden ein gewerblicher Fortschritt von der allergrößten Bedeutung.

Bis jetzt verfuhr man im technischen Großbetrieb derart, daß die wäßrigen Zelluloselösungen durch Düsen eingepreßt wurden in ein geeignetes Fällungsmittel, Säuren, Basen, Salze oder Spiritus. Es entstand ein gallertartiger Zellulosehydratfaden, der auf Glaswalzen aufgewickelt werden mußte, da er der nötigen Festigkeit und Handlichkeit entbehrte, um sofort richtig gezwirnt oder in Strangform gebracht werden zu können. Es mußte infolgedessen das Befreien der Fäden von den anhaftenden Chemikalien derart geschehen, daß jede mit Fäden besponnene Walze je nach der Art der Fäden mit Lösungen von Säure, Salzen oder mit Wasser gewaschen werden mußte.

Da aber die gallertartige Fadenschicht dem Durchdringen der Waschflüssigkeit nicht unerheblichen Widerstand entgegengesetzte, war die Operation langwierig und nur unter Zuhilfenahme von viel Zeit (6—8 Stunden) und besonderer Waschmethoden durchzusetzen. Das Verfahren wurde noch dadurch um so umständlicher, viel Flächenraum und viele menschliche Hände beanspruchend, als die Fadenschichten auf den Walzen nur recht dünn genommen werden durften, wenn die Waschflüssigkeiten überhaupt so gründlich durchdringen sollten, daß ein Verkleben der Fäden und somit eine schlechte Abspulbarkeit und ein Flüssigwerden (d. i. etwa Rauhwerden) der getrockneten Fäden vermieden wird. Auch der Glanz der Fäden wurde um so mehr beeinträchtigt, je dicker die Fadenschicht genommen wurde, infolge ungenügend gleichmäßiger Spannung der einzelnen Fadenschichten beim Trocknen.

Man hat wohl versucht, die Waschung zu erleichtern, indem man die Fäden erst in einen Topf fallen ließ und darin die Waschung vornahm, wobei der Topf drehbar gemacht werden konnte, um die Fäden zur Vermeidung des Verwirrens so weit vorzuzwirnen, als der nachfolgende Waschprozeß es zuließ, oder wobei der Topf ruhig stehen konnte und die Fäden kunstvoll übereinander gehäuft wurden, oder wobei der Topf zu einer rasch rotierenden Zentrifuge ausgebildet war, die gestatten sollte, die Waschflüssigkeiten unter gewissem Druck durch die Fasermassen zu senden. Abgesehen von anderen schweren Unzuträglichkeiten helfen diese

Verfahren indessen immer noch nicht über die Notwendigkeit des zeitraubenden und viel Abfall lassenden Aufspulens des schwachen gallertartigen Fadens in dünnen Schichten auf Walzen und das nachfolgende langsame Trocknen fort. Ja man kann wohl sagen, daß diese Methoden noch kostspieliger waren als die früheren, welche wenigstens gestatteten, eine einmal aufgespulte Fadenmenge mit ziemlicher Sicherheit und ohne Verletzungen durch alle Fährlichkeiten der Behandlung zu bringen. Das Trocknen war bislang eine recht langwierige Operation, wenn es einen hochglänzenden festen und gleichmäßig elastischen Faden geben sollte. Ein Trocknen im heißen Luftstrom war nicht angängig, da das Zellulosehydrat ein recht empfindlicher Körper ist und bei rasch einwirkender Hitze sich bräunt unter Zersetzung und Einbuße der Festigkeit. Es mußte daher bei relativ niedriger Temperatur getrocknet werden, und es vergingen etwa drei Tage, bis eine Kammer mit etwa 100 Kilogramm auf Walzen aufgespulter Fäden trocken, nach weiterer Behandlung abspulbares Fabrikat lieferte. Allerdings ist früher schon von der Patentnehmerin beobachtet worden, daß der Trockenprozeß nicht unerheblich abgekürzt werden konnte, wenn mittels überhitzten Dampfes die vorherige Abspaltung des im Zellulosehydrat chemisch gebundenen Wassers bewirkt wurde. Wegen der geringen Widerstandsfähigkeit der Walzen und wegen des großen Dampfaufwandes scheiterte indessen bislang die praktische Verwirklichung der Methode im Großbetrieb. Die trocknen Fäden mußten dann neuerdings während etwa eines Tages behufs Lockermachung auf den Walzen angefeuchtet werden, ehe an die Arbeit des Abspulens, des Zwirnsens und Haspelns gegangen werden konnte.

Es war daher überraschend zu konstatieren, daß das Trocknen unter Spannung und ohne eintretende Bräunung vorgenommen werden konnte, wenn der nasse Zellulosehydratfaden z. B. um einen rotierenden, auf 100° und mehr geheizten Metallzylinder von genügendem Durchmesser herumgeführt wurde. Das Ausbleiben der schädlichen Bräunung läßt sich so erklären, daß unter dem Einfluß des heißen Zylinders und dank der Einzahl der Fäden sich um jeden Faden eine Dampfhülle bildet, die einerseits die volle Berührung mit dem heißen Metall ähnlich wie bei dem bekannten Leidenfrostschens Phänomen aufhebt und andererseits momentan und ohne Schaden die

Abspaltung des chemisch gebundenen Wassers bewirkt. Schon 1 m bis 1,50 m Weglänge, auf der heißen Metallfläche in raschem Tempo zurückgelegt, genügen, um sofort einen glänzenden gleichmäßigen trockenen Faden zu erlangen. Damit war aber der Weg gewiesen zum Continuespinnen. In der Tat genügte es, die aus den Düsen austretenden und eventuell zu Bündeln vereinigten Fäden über eine die Abzugsgeschwindigkeit regelnde Vorrichtung, z. B. eine Walze oder ein zwischen zwei Walzen rotierendes Tuch ohne Ende, der geheizten Trockentrommel oder Trockenplatte entgegenzuführen und unterwegs durch geeignete auffließende Flüssigkeiten, wie Säure, Salzlösungen, Wasser oder Spiritus die Fäden von anhaftenden Chemikalien zu befreien, um von dem Trockenapparat den fertigen festen Faden von einer Aufwickel- oder noch besser direkt einer Zwirnspeule aufnehmen zu lassen. Es ist klar, daß das Waschen eines einzelnen gleichmäßig dahinziehenden Fadens viel rascher, gründlicher, allseitiger und gleichmäßiger und ohne Beschädigung irgend einer Art erfolgen kann, als wenn ganze Schichten von Fäden durchdrungen und ausgewaschen werden müssen.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung künstlicher Textilfasern und Zelluloseprodukte jeder Art aus wäßrigen Zelluloselösungen, dadurch gekennzeichnet, daß unter Vermeidung jeder Unterbrechung der aus der Spindüse austretende Faden ununterbrochen durch alle Zwischenoperationen des Fällens, Waschens, Trocknens, Spulens und Zwirnens unter steter Spannung in einem Zuge durchgeführt wird.

Das französische und das britische Patent enthalten zwei Zeichnungen, ebenso das schweizerische, das eine Maschine betrifft. Der Anspruch des D.R.P. lautet:

Verfahren zur Herstellung von künstlichen Textilfäden aus wäßrigen Zelluloselösungen, dadurch gekennzeichnet, daß die aus der Spindüse austretenden Fäden, nachdem sie u. U. zu Bündeln vereinigt sind, unter Vermeidung jeder Unterbrechung durch alle Zwischenstufen des Fällens, Waschens, Trocknens, Spulens und Zwirnens in der angegebenen Reihenfolge unter steter Spannung in einem Zuge mit der Maßgabe hindurchgeführt werden, daß beim Trocknen die einzelnen oder zu Bündeln vereinigten Fäden über einen geheizten rotierenden Metallzylinder herumgeführt werden.

Nach Thiele.

110. Dr. Edmund Thiele in Barmen. Verfahren zur Erzeugung künstlicher Textilfäden aus Zelluloselösungen. D.R.P. 154 507 Kl. 29 b vom 20. I. 1901, franz. P. 320 446, brit. P. 8083¹⁹⁰², österr. P. 21 119, amer. P. 710 819.

Das vorliegende Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß das für Nitrozelluloselösungen benutzte Streckspinnverfahren von Lehner (Patentschrift 58 508, vgl. S. 35 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—50°, ätherische Flüssigkeiten, wie Äther, Essigäther und andere Äther, Benzol, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid und dgl. Solche Flüssigkeiten, die für sich nicht fallend 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, Glyzerin, Salzen, Säuren und anderen in Wasser löslichen Substanzen. Mit diesen Beispielen ist jedoch

die Zahl der brauchbaren Fällungsmaterien 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—50° und 95—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.

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

D.R.P. 157 157 Kl. 29 b vom 9. III. 1901, Zus. z. P. 154 507 vom 20. I. 1901, franz. P. 320 446, brit. P. 8083¹⁹⁰², amer. P. 710 819.

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 fällenden 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. 82 und 83 stellen zwei Apparate zur Ausführung der beschriebenen Verfahren schematisch dar.

In Fig. 82 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 unwirksamen 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 *b* und *d* abkühlen oder erhitzen zu können, sind die Rohre von

Mantelrohren *i*, *k* umgeben, in denen Kühl- oder Heizflüssigkeit zirkuliert.

In Fig. 83 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.

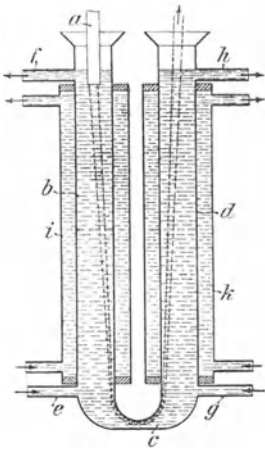


Fig. 82.

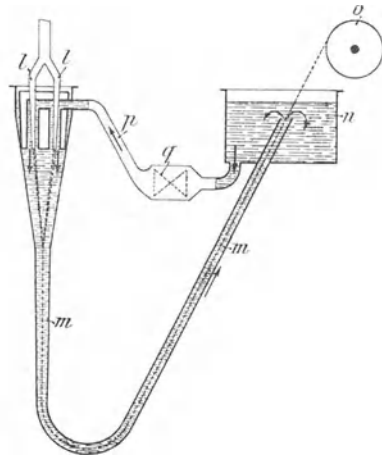


Fig. 83.

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 154 507, 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.

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

D.R.P. 173 628 Kl. 29 b vom 14. VI. 1902, Zus. z. P. 154 507 vom 20. I. 1901, österr. P. 27 671.

Bei dem im Hauptpatent 154 507 und dessen Zusatzpatent 157 157 (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 154 507 und 157 157, dadurch gekennzeichnet, daß als langsam wirkendes Fällbad eine alkalische Flüssigkeit, insbesondere schwache wäßrige Alkalilösung, benutzt wird.

Nach Uebel.

113. Gebrüder Uebel in Plauen i. Vogtl. Verfahren zur Erzeugung künstlicher Fäden aus Kupferoxydammoniakzelluloselösungen.

D.R.P. 225 161 Kl. 29 b vom 25. VI. 1905, Zus. z. P. 154 507 vom 20. I. 1901, österr. P. 37 119, franz. P. 367 979, brit. P. 15 133¹⁹⁰⁶, amer. P. 909 257.

Bei dem Verfahren des Hauptpatentes und der Zusatzpatente 157 157 und 173 628 (s. vorstehend) macht sich der Übelstand geltend, daß die durch Streckung aus konzentrierten Kupferoxydammoniakzelluloselösungen in langsam wirkenden Fällbädern erhaltenen außerordentlich feinen Fäden aneinanderkleben und daher ein hartes, strohiges, roßhaarähnliches Produkt liefern. Durch Anwendung eines alkalischen Fällbades gemäß dem Zusatzpatent 173 628 läßt sich dieser Mangel bereits etwas beheben.

Die vorliegende Erfindung beruht nun auf der Beobachtung, daß sich der Übelstand vollständig beseitigen läßt und eine offene, weiche Kunstseide erhalten werden kann, wenn man die in dem langsam wirkenden Fällmittel erzeugten feinen Fäden noch vor dem Absäuern mit konzentrierter Alkalilauge nachbehandelt.

Es wurde bereits vorgeschlagen, durch Verspinnen konzentrierter Kupferoxydammoniakzelluloselösungen in konzentrierter Alkalilauge und Nachbehandlung der so gewonnenen Fäden mit der gleichen Flüssigkeit dicke, roßhaarartige Fäden zu erzeugen. Die Nachbehandlung hat in diesem Falle aber lediglich den Zweck, die Festigkeit und Elastizität der dicken Fäden zu erhöhen; denn der Mangel, der gemäß dem vorliegenden Verfahren beseitigt werden soll, tritt bei jenem älteren Verfahren überhaupt nicht auf, da dort ein Strecken der Fäden in einer langsam wirkenden Fällflüssigkeit nicht stattfindet.

Die praktische Ausführung des Verfahrens gestaltet sich beispielsweise folgendermaßen:

Die aus konzentrierter Kupferoxydammoniakzelluloselösung zunächst erzeugten dicken Fäden werden in schwach alkalischen Bädern fein gestreckt, danach durch Natronlauge von 39° Bé gezogen und dann entweder sofort beim Aufwickeln oder nach einiger Zeit lose im Strang abgesäuert.

Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung künstlicher Fäden aus Kupferoxydammoniakzelluloselösungen gemäß den Patenten 154 507, 157 157 und 173 628, dadurch gekennzeichnet, daß die Fäden nach ihrer Streckung mit konzentrierter Alkalilauge nachbehandelt werden.

In mehreren der Auslandspatente ist auch die Benutzung verdünnter heißer (kochender) Lauge erwähnt.

Nach Thiele und Linkmeyer.

114. Dr. Edmund Thiele und Rudolf Linkmeyer in Brüssel.

Verfahren zur Erzeugung künstlicher Fasern.

D.R.P. 179 772 Kl. 29 b vom 26. VIII. 1905, österr. P. 35 264, franz. P. 357 837, brit. P. 16 088¹⁹⁰⁶.

Bei der Herstellung künstlicher Fasern aus Zellulosekupferoxydammoniaklösungen werden neuerdings alkalische oder neutrale Fällbäder angewendet, in welche die Zelluloselösung aus Kapillaren hineingespritzt wird. Das Kupfer wird hierbei in der Faser zunächst in Form mehr oder weniger unlöslicher Verbindungen niedergeschlagen und muß dann nachträglich durch Säuren oder andere die Kupferverbindungen lösende Mittel aus der Faser entfernt werden. Dieser Vorgang erfolgt leichter als bei der unmittelbaren Fällung der Zellulosekupferoxydammoniaklösung durch Säuren, und die entstehende Faser ist stärker und glänzender als bei dieser.

Es wurde die Beobachtung gemacht, daß ein noch höherer Glanz, verbunden mit größerer Feinheit der Faser und weicherem Griff des Seidenmaterials, erzielt wird, wenn die Entfernung der in der Faser ausgefällten Kupferverbindungen durch Säuren oder andere lösende Mittel unter gleichzeitiger starker Spannung erfolgt, und zwar wird der beste Effekt erzielt, wenn die angewendete Spannung so groß ist, daß eine Streckung der Faser über ihre ursprüngliche Länge hinaus erfolgt. Zugleich wurde gefunden, daß, wie bei der Einwirkung von Säure auf die gespannte mercerisierte Baumwollfaser, die Streckung am leichtesten im Augenblick der Säureeinwirkung erfolgt, während vorher zur Streckung eine ziemlich große Kraft nötig und nach erfolgtem Absäuern eine Streckung nur in ganz beschränktem Maße möglich ist. Die Ausführung des Verfahrens erfolgt in der Weise, daß die in einem

neutralen oder alkalischen Bad erzeugten Fäden am besten zunächst mit zweckmäßig warmem Wasser gewaschen oder mit anderen Flüssigkeiten, wie Lösungen neutraler Salze, z. B. Glaubersalzlösungen, Sodalösungen oder dgl., behandelt werden, welche das Ammoniak auswaschen, das Kupfer dagegen in Form einer in Säuren löslichen Verbindung zurücklassen. Darauf werden sie während der Behandlung mit Säuren oder anderen die Kupferverbindungen lösenden Mitteln nach einem der bekannten Verfahren einer starken, die Faser über ihre ursprüngliche Länge ausreckenden Spannung unterworfen. Nachdem die Wirkung der Säure zu Ende gekommen ist, kann man die Spannung beseitigen, ohne daß die Faser auf ihre ursprüngliche Länge zusammenschrumpft. Die Fasern werden dann von der Säure befreit und in üblicher Weise weiter behandelt.

Auch bezüglich des Trocknens zeigen die unter Spannung abgesäuerten Fasern ein von den ohne Spannung abgesäuerten Fasern abweichendes Verhalten, insofern sie schon nach dem Trocknen ohne Spannung einen starken Seidenglanz besitzen, während letztere im gleichen Fall völlig glanzlos erscheinen.

Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung künstlicher Fasern von großer Feinheit, hohem Seidenglanz und besonderer Weichheit, dadurch gekennzeichnet, daß die aus Zellulosekupferoxydammoniaklösungen in bekannter Weise mittels neutraler oder alkalischer Bäder erhaltenen Fasern während der Entfernung der Kupferverbindungen durch Säuren oder dgl. einer gleichzeitigen starken Streckung ausgesetzt werden.

Nach Linkmeyer.

115. Rudolf Linkmeyer in Herford. Herstellung künstlicher Seide aus Zelluloselösungen.

Brit. P. 1501¹⁹⁰⁵, franz. P. 350 888.

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° Bé 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.

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

Franz. P. 352 528, brit. P. 6356¹⁹⁰⁵, D.R.P. 169 906, Kl. 29 a vom 21. III. 1905 ab, schweiz. P. 35 434, österr. P. 28 595, amer. P. 796 740.

Statt die aus ammoniakalischer Kupferoxydzelluloselösung gefällten Fäden wie bisher auf Zylinder aufzuwickeln, von denen sie nur schwierig und unter Verlusten abgehaspelt 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. 84), kleben nicht zusammen und können leichter weiter verarbeitet werden. (Die Vorrichtung ist in den Patentschriften durch Zeichnungen erläutert.)

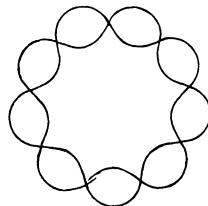


Fig. 84.

Eine ähnliche Einrichtung, durch die der Faden in Spiralen abgelegt wird, beschreibt J.-M. de Sauverzac im franz. P. 420 085.

Nach Société générale de la soie artificielle Linkmeyer.

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

Franz. P. 356 402, brit. P. 4761¹⁹⁰⁵, amer. P. 839 013.

Zum Fälln von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen mit Säure benutzte man bisher 35—65%ige Schwefelsäure, weil

verdünnte Säure wenig widerstandsfähige Fäden gab (siehe S. 262 u. f.).

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 so weit 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 Aufhispelns, die Kupfersalze werden in einem zweiten Bade von verdünnter Säure entfernt. Schließlich wird mit Wasser gewaschen und unter Spannung getrocknet.

Das amer. P. 839 014 desselben Erfinders schreibt nach der Säurebehandlung eine Behandlung mit mercerisierenden Mitteln (Natronlauge) vor.

118. *La Société générale de la soie artificielle Linkmeyer, société anonyme in Brüssel.* Verfahren zur Herstellung künstlicher glänzender Fäden.

D.R.P. 175 296 Kl. 29 b vom 7. IV. 1904, österr. P. 30 449.

Es ist bekannt, aus Zellulose, welche in Kupferoxydammoniak aufgelöst ist, künstliche glänzende Fäden in der Weise herzustellen, daß man diese gelöste Zellulose durch enge Öffnungen in saure Flüssigkeiten austreten läßt, welche Erstarrung bewirken. Die gelöste Zellulose wird hierbei unter erhöhtem Druck durch die feinen Öffnungen in die Ausfällflüssigkeit gedrückt. Als Fällungsflüssigkeit benutzt man in den meisten Fällen eine hochprozentige Schwefelsäure.

Der Verwendung konzentrierter Säuren, wie sie nach dem alten Verfahren notwendig sind, haften wesentliche Nachteile an; auch ist die Festigkeit der so erzielten Fäden nicht groß. Dies rührt unter anderem daher, daß bei der notwendigen späteren Entfernung der Säuren aus den fertigen Fäden gewisse Lücken in den Fäden bleiben, welche die oben erwähnte Verringerung der Festigkeit herbeiführen.

Es ergibt sich hieraus ohne weiteres, daß es bei der Fabrikation künstlicher glänzender Fäden aus Zellulose einen erheblichen Vorteil bedeuten würde, wenn es gelänge, die Anwendung der flüssigen Säuren zu vermeiden.

Nach vorliegender Erfindung gelingt dies nun tatsächlich, und zwar wurde gefunden, daß die Erstarrung der Kupferoxydzelluloselösung beim Austritt aus feinen Düsen erfolgt, wenn der austretende Faden von sauren oder erwärmten Gasen oder Dämpfen umspült wird.

Voraussetzung für diese Erstarrung ist allerdings, daß der Kupferoxydammoniakzelluloselösung vor ihrer Verarbeitung zu Fäden der größte Teil des Ammoniaks entzogen wird. Eine Kupferoxydammoniakzelluloselösung, welche nach den bekannten Verfahren hergestellt ist, kann für den vorliegenden Zweck nicht verwendet werden, selbst wenn man Kupferoxydammoniak von ganz schwachem Ammoniakgehalt zum Auflösen der Zellulose verwenden würde.

Eine Kupferoxydammoniaklösung, welche etwa 7 % Zellulose gelöst enthält, wird filtriert und dann der Wirkung eines starken Vakuums ausgesetzt, wobei es vorteilhaft ist, die Masse zu rühren oder zu kneten. Nachdem der Ammoniakgehalt der Lösung so weit gesunken ist, daß eine entnommene Probe in angesäuerter Luft schnell erstarrt, wird die Lösung nochmals filtriert und dann durch feine Öffnungen einer entsprechenden Düse in eine saure Gas- oder Dampf-atmosphäre, z. B. erwärmte Salzsäuredämpfe, ausgepreßt. Den Gasen gibt man zweckmäßig dieselbe Bewegungsrichtung wie den Fäden, die letzteren können beim Austritt aus den Düsen auch noch feiner angezogen werden.

Der gewonnene Faden kann direkt auf der Spule oder nachdem er umgespult ist, von den anhaftenden Kupfersalzen befreit, gewaschen und getrocknet werden, wobei die Fäden einer großen Spannung unterworfen werden müssen. Die Entfernung der Salze aus den Fäden erfolgt hierbei getrennt vom Spinnprozeß, und zwar genügt zu diesem Zwecke eine ganz verdünnte Säure, während bei den bisherigen Verfahren bekanntlich zur Ausfällung der Zellulose und Entfernung der Salze aus den Zellulosefäden eine konzentrierte Säure dienen mußte. Die so hergestellten Fäden weisen eine erhöhte Festigkeit auf, wozu auch die geringe Alkalität der Lösung beiträgt; ein weiterer Vorteil besteht darin, daß nach

vorliegendem Verfahren eine bedeutende Ersparnis am Ammoniak erzielt wird.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden, darin bestehend, daß 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 Dampf-atmosphäre austreten läßt.

119. Société générale de la soie artificielle Linkmeyer, société anonyme in Brüssel. Verfahren zur Herstellung künstlicher glänzender Fäden.

D.R.P. 185 139 Kl. 29 b vom 4. IX. 1904, Zus. z. P. 175 296 vom 7. IV. 1904.

Nach dem Verfahren des Hauptpatentes (s. vorstehend) soll eine Fadenbildung bei der Herstellung künstlicher Fäden dadurch erreicht werden, daß der gespritzte Faden von einer sauren oder erwärmten Gasatmosphäre umspült wird. Der Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Ausführungsform dieses Verfahrens und besteht darin, daß die Fadenbildung in einer Gasatmosphäre erfolgt, welche von einem Erstarrungsmittel ist sehr feiner Verteilung nebelartig durchsetzt ist.

Die Erstarrung des Fadens erfolgt zum Beispiel nach vorliegendem Verfahren durch Luft, die mit einem auf mechanischem Wege sehr fein zerstäubten flüssigen Fällmittel angereichert ist, so daß ein nebelartiges Gemenge von Gasen und flüssigen Fällmitteln entsteht. Als Gas kann auch ein solches gewählt werden, das ebenfalls die Erstarrung der Fäden bewirkt, so daß beide Körper an der Erstarrung der Fäden teilnehmen. Durch das vorliegende Verfahren erreicht man eine schnellere Erstarrung der Fäden. Auch können auf diese Weise Fällungsmittel zur Anwendung gelangen, deren Gebrauch im Hauptverfahren ausgeschlossen ist. Ferner wird ein äußerst sparsamer Verbrauch derartiger Mittel durch vorliegendes Verfahren erreicht.

Als zur Zerstäubung geeignete Fällmittel können die durch die Literatur bekannten dienen, unter anderen Essig-, Salz- und Schwefelsäure, Alkalien, wie Natron- und Kalilauge usw.

Die Ausführung des Verfahrens erfolgt z. B. in folgender Weise:

Eine hochprozentige Zelluloselösung mit verhältnismäßig niedrigem Ammoniakgehalt wird durch mehr oder weniger feine Öffnungen in einen geschlossenen Raum, z. B. in einen Glaszylinder, hineingepreßt. Der Glaszylinder wird oben durch das Preßmundstück, unten durch eine Flüssigkeit, in die er eintaucht, geschlossen. Die zur Anwendung kommenden gasförmigen Fällmittel gelangen unmittelbar zu den Spinnöffnungen, z. B. nach Art der in der Patentschrift 168 830 (s. S. 489) beschriebenen Düse. Die Fadenspritzöffnungen können größer sein als der zu erzielende Faden selbst. Nachdem die Fäden aus der Spinnöffnung ausgetreten sind, senken sie sich in dem Glaszylinder nach unten, wobei sie durch die in derselben Richtung streichenden Gase unterstützt werden. Sobald die Fäden so lang sind, daß man sie an der unteren Öffnung des Glaszylinders ergreifen kann, legt man sie auf eine sich drehende Spule, von der sie dann aufgewickelt werden. Die Fäden werden den angewendeten Fällmitteln entsprechend weiter behandelt.

Patentanspruch: Ausführungsform des Verfahrens nach Patent 175 296, dadurch gekennzeichnet, daß die Fadenbildung in einer Gasatmosphäre erfolgt, welche mit einem nebelartig zerstäubten, die Zellulose ausfallenden Körper durchsetzt ist.

120. Société générale de la soie artificielle Linkmeyer in Buysinghen (Belgien). Verbesserung an Apparaten zur Herstellung von Kunstseidefäden.

Brit. P. 14 655¹⁹⁰⁷.

Das Patent betrifft eine Einrichtung zur Ausführung des Streckspinnverfahrens. Die zu verspinnende Zelluloselösung wird durch das Rohr a (Fig. 85) zugeführt und gelangt durch die Brause b in den geschlossenen Zylinder c. In ihm ist der Trichter d angeordnet, der sich in das Rohr e fortsetzt. e mündet in den Behälter f. Die langsam wirkende Fällflüssigkeit ist in dem Behälter g enthalten, sie wird durch die Rohre h und i sowie durch das mit einer Saugvorrichtung verbundene Rohr j unter Siphonwirkung gesetzt und gelangt in den Zylinder c, von wo sie durch e nach f fließt. Von da wird das Fällmittel durch die Pumpe k und die Röhren l und m wieder nach g geleitet. Rohr l mündet in f höher als e, und die Förderung der Pumpe soll gleich der des Siphons

sein. Die Fällflüssigkeit zirkuliert dauernd und so schnell, wie es gewünscht wird. Da der Durchmesser des Trichters *d* nur wenig

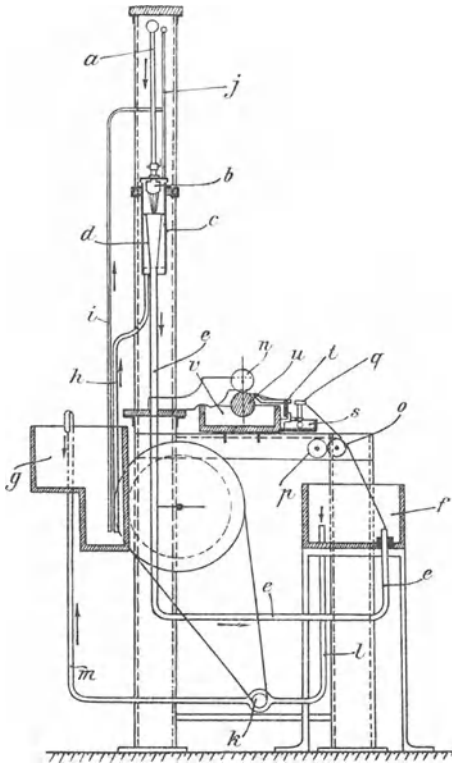


Fig. 85.

größer ist als der des Rohres *e*, so wird die Strömungsgeschwindigkeit nicht merklich da herabgesetzt, wo die Zellulosefäden in die Fällflüssigkeit eintreten. Die gefällten Fäden gehen durch Rohr *e* und gelangen aus dem Behälter *f* zunächst über die Führungswalze *o*, die eine geriefte oder gerauhte Oberfläche hat und durch Reibung von der Walze *p* bewegt wird. *p* hat einen Überzug von Gummi, der *o* trocken hält, so daß die Fäden nicht ankleben. Sie gelangen dann durch das Rohr *q*, wo sie mit konzentrierter Säure nachbehandelt werden, die durch Kapillaritätswirkung aus *s* aufsteigt.

Hier wird die Koagulierung vollendet. Der Faden wird dann über einen hin- und hergehenden Führer *t* auf die Walze *n* aufgewickelt, die durch Reibung von der Walze *u* aus bewegt wird. Durch *u* wird aus dem Troge *v* verdünnte Säure auf den aufgewickelten Faden gebracht und dadurch eine Waschung erzielt.

Nach Linkmeyer und Pollak.

121. Rudolf Linkmeyer und Max Pollak, Brüssel (Belgien).

Verfahren zur Herstellung von künstlichen, der Naturseide ähnlichen Textilfäden aus Zelluloselösungen.

Schweiz. P. 40 164.

Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß sich wäßrige Zelluloselösungen unter gewissen Bedingungen während des Überganges in den starren Zustand in einer die Koagulation verursachenden Flüssigkeit zu einem äußerst feinen Faden ausziehen lassen und auf diese Weise ein künstlicher seidenähnlicher Faden entsteht, welcher hinsichtlich Feinheit und Weichheit die natürlichen Seidenkokonfäden übertrifft.

Nach dem vorliegenden Verfahren läßt man die Zelluloselösung aus Öffnungen, welche im Verhältnis zur schließlichen Fadenstärke weit sind, in ein Fällbad eintreten, welches nur langsam härtend wirkt, zieht in diesem Bad den flüssigen Zellulosestrahl zu feinen Fäden aus und koaguliert dann unmittelbar darauf die ausgezogenen Fädchen in einem zweiten, energisch härtenden Bad vollständig.

Insbesondere eignen sich für dieses neue Verfahren die Kupferoxydammoniaklösungen der Zellulose mit möglichst hohem Gehalt an Zellulose und nach Möglichkeit niederem Gehalt an Ammoniak

Um einen möglichst festen und glänzenden Faden zu erzielen, wendet man zweckmäßig für das langsam härtende Bad Lösungen an, welche mit dem Ammoniak keine Salzverbindung eingehen können, z. B. Lösungen von Salzen oder Alkalien, doch kann man auch andere Fällmittel benutzen, z. B. verdünnte Säuren (in diesem Fall erhält man einen weniger festen Faden), überhaupt alle als Fällmittel bekannten Reagentien. Als energisch härtendes Bad benutzt man zweckmäßig Säuren oder konzentrierte ätzalkalische Laugen. Im letzteren Falle resultiert ein Faden von besonders hoher Festigkeit und Elastizität sowohl im trockenen als auch im feuchten Zustande. Die Zelluloselösung läßt man zweckmäßig unter Anwendung von Druck aus den Öffnungen in das langsam härtende Bad treten; wird dafür Sorge getragen, daß der Druck bei allen Öffnungen immer der gleiche ist, so erfolgt der Austritt der Zelluloselösung und das Ausziehen der Fäden in außerordent-

lich gleichmäßiger Weise. Sobald das Verhältnis zwischen Abzugsgeschwindigkeit der fertigen Fäden und Austritt der Zelluloselösung geregelt ist, treten Fadenbrüche überhaupt nicht mehr ein. Die Abzugsgeschwindigkeit der Fäden kann noch dadurch erhöht werden, daß den Fällbädern eine fließende Bewegung in der Richtung der Fadenbewegung gegeben wird.

Nach Friedrich.

122. Ph. Friedrich in Halensee. Verfahren zur Herstellung feiner künstlicher Fäden.

Brit. P. 28 256¹⁹⁰⁹, franz. P. 409 789, österr. P. 47 777, schweiz. P. 50 501.

Bei der Herstellung feiner künstlicher Fäden durch Koagulieren einer Spinnlösung, die in ein Fällbad austritt, hat man bisher entweder ein einziges, stark wirkendes Fällbad angewendet, in welchem der austretende Faden sofort gebildet und gehärtet wird (direktes Verfahren), oder man hat zwei verschieden starke Fällflüssigkeiten angewendet: zunächst ein weniger konzentriertes und nur langsam wirkendes, in welchem der Faden nur teilweise koaguliert wird, noch streckbar bleibt und feiner ausgezogen werden kann, und dann ein hochkonzentriertes Bad, in welchem der Faden vollkommen gehärtet wird. Beide Verfahren haben große Nachteile. Bei dem direkten Verfahren müssen sehr feine Spinnöffnungen verwendet werden von ungefähr der Dicke der zu bildenden Fäden. Diese feinen Öffnungen geben zu Betriebsstörungen Anlaß. Bei dem andern Verfahren können allerdings die Spinnöffnungen größer sein, doch ist es hier schwierig, den halberstarten Faden in das zweite Fällbad zu bringen. Nach vorliegendem Verfahren wird nun in einem einzigen Bade das Ausziehen der Fäden und das Koagulieren vorgenommen. Wesentlich ist, daß Spinnlösungen von hoher Viskosität angewendet werden, wie z. B. sie nach den franz. P. 400 321, 10 723 und 404 372 (s. S. 248, 249 und 244) erhältlich sind. Eine Anzahl Glasröhren, denen die Spinnlösung aus einem Behälter zugeführt wird, und deren Durchmesser an ihrem unteren Ende etwa 0,35—0,4 mm beträgt, tauchen in eine an einem Ende trichterartig erweiterte, geneigte Rinne von etwa 40 cm Länge, die in eine fast horizontal liegende Rinne von 1 m Länge übergeht, In der trichterförmigen Erweiterung befindet sich eine genügende Menge Fällflüssigkeit. Der aus den Spinnöffnungen austretende

Strahl der Spinnflüssigkeit wird durch das Fließen der Fällflüssigkeit und den Zug einer Abzugswalze am Ende der Rinne zu einem feinen Faden ausgezogen, und wenn die gewünschte Feinheit erreicht ist, ist der Faden sogleich ganz fest. Aus diese Weise läßt sich aus Viskoselösungen und aus Kupferoxydammoniakzelluloselösungen in einer Minute ein Faden von 35 m Länge spinnen.

Nach Mertz.

123. Emil Mertz in Basel. Einrichtung zur Herstellung künstlicher Seide aus Zellulose.

Schweiz. P. 35 642.

Eine Aufzählung sämtlicher bei der Herstellung von Seide aus Kupferoxydammoniakzelluloselösung notwendiger Einzelvorrichtungen, von dem Öffner für die Baumwollballen an bis zur Presse, die die fertigen Stränge zum Versenden fertig macht. Die Baumwolle wird gebleicht und mercerisiert und in ammoniakalischem Kupferoxydhydrat aufgelöst, das mittels elektrolytischen Kupfers, Kupfersulfats, Ätznatrons, Olivenöls und Glycerins hergestellt ist. Man erhält ein sehrkonzentriertes Lösungsmittel und eine stark glänzende Seide. Nach dem Spinnen wird mit verdünnter Schwefelsäure, Seifenwasser und reinem Wasser gewaschen und getrocknet und dann werden die Spulen in einer feuchten Kammer auf 90 Hygrometergrade mit Feuchtigkeit gesättigt, was das Abspulen erleichtert. (1 Zeichnung.)

Nach Kracht.

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

Franz. P. 355 064.

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 gebracht. Hier wird das Ammoniak durch Kali oder Natron ersetzt, ohne daß die Kupferzelluloseverbindung zersetzt wird. In diesem zweiten Bade erhalten die Fäden eine große Widerstands-

fähigkeit 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 Bernstein.

125. Henry Bernstein in Philadelphia. Herstellung künstlicher Seide.

Amer. P. 798 868.

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, vgl. S. 355 und 440.

Nach Dreaper.

126. W. Porter Dreaper in Beckenham. Verbesserungen in der Herstellung künstlicher Seide und ähnlicher Fäden.

Brit. P. 27 222¹⁹⁰⁵.

Lösungen von Zellulose oder Hydrozellulose in einer ammoniakalischen Lösung von Kupferkarbonat, die auch noch andere Stoffe, z. B. Seidenabfälle, enthalten können, werden durch feine Öffnungen in Fällbäder aus Salzen, sauren Salzen oder Alkohol gebracht. Die Fäden werden aufgewickelt, vom Fällungsmittel durch Waschen befreit und unter Spannung oder sonstwie getrocknet. Man kann die Fäden auch in die Luft austreten lassen

und dann durch ihre Schwere in die Fällflüssigkeit bringen. Der als Fällmittel verwendete Alkohol ist 70 %ig.

Nach Berenguer.

127. E. Berenguer in Lissabon. Verbesserungen in der Herstellung konzentrierter Zelluloselösungen und von Fäden daraus.

Brit. P. 10 545¹⁹⁰⁷.

Zellulose wird sofort nach ihrer Gewinnung in Wasser gebracht und vor dem Austrocknen geschützt. Sie soll auf diese Weise leichterlöslich bleiben. Die Zellulose wird dann in Ammoniaklösung gebracht und Kupferkarbonat im Überschuß eingetragen. Die gebildete Kupferhydratlösung wirkt im Entstehungszustande sehr energisch, und man erhält konzentrierte Zelluloselösungen. Als Fällbad dient ein Gemisch aus 8 kg Alkohol, 2 kg Schwefeläther, 500 g Salpetersäure und 8 l Wasser.

Nach Foltzer.

128. Josef Foltzer in Tugolsheim, Oberels. Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Fäden aus Zellulose.

D.R.P. 209 923 Kl. 29 a vom 25. VIII. 1908.

Zur Herstellung künstlicher Fäden (künstlicher Seide und Pferdehaare) aus Kupferoxydammoniakzelluloselösung werden im allgemeinen die in die Fällflüssigkeit gepreßten Zellulosefäden auf Walzen aufgewickelt oder spiralförmig in Behälter gelegt, längere Zeit gewaschen, mit Schwefelsäure oder Essigsäure entkupfert, dann getrocknet und aufgehaspelt. Nach einem neueren Verfahren werden auch, um auf kontinuierliche Weise einen fertigen entkupferten und trockenen Faden herstellen zu können, die aus der Fällflüssigkeit austretenden Zellulosefäden auf endlosen Tüchern mitgenommen und in der in der Textilindustrie bekannten Weise auf erwärmten Walzen oder Trommeln getrocknet. Die auf diesen endlosen Bändern aufsteigenden Fäden werden nach dem Gegenstromprinzip durch entsprechende Bäder entkupfert und gewaschen. Diese Verfahren haben den Nachteil, daß beim Abzug der vollgesponnenen Walzen viel Arbeit, Fadenbruch und Zeitverlust entsteht. So haben auch die sehr langen Maschinen,

die mit endlosen Bändern arbeiten, den Nachteil, daß man bei Bruch des Fadens nicht zurechtkommen kann, oder aber es werden die abgerissenen aufwärts steigenden Fäden von den hinunterlaufenden Bändern mitgenommen und um die Bänder der Walzen herumgewickelt. Desgleichen ergeben sich mit dem endlosen Tuch, das für Säure- und Natronbäder nicht widerstandsfähig genug hergestellt ist werden kann, viele Schwierigkeiten, auch wird die auf heißen Trommeln und Walzen getrocknete Kunstseide durch ihr Aufliegen und durch die zum Erzeugen des Glanzes nötige große Spannung der Fäden plattgedrückt, wodurch in den Litzzen und Geweben die nachteiligen Flimmerpunkte und schwachen Stellen entstehen.

Es ist nun gefunden worden, daß sich diese Nachteile vermeiden lassen, wenn man die Anordnung so trifft, daß die aus dem Spinnbad tretenden Fäden durch Rinnen hindurchgeleitet werden, über denen in geeigneten Abständen hintereinander mehrere Tropfröhren angeordnet sind, die die verschiedenen zur Weiterbehandlung des Fadens nötigen Flüssigkeiten zuführen.

Man bedient sich zu diesem Zweck der in Fig. 86 und 87 in seitlicher und oberer Ansicht dargestellten Vorrichtung in folgender Weise:

Der aus dem Fällbad a tretende und von der Walze b mitgenommene Faden wird durch eine oder mehrere Tropfrinnen c c geführt. Diese Tropfrinnen sind so angeordnet, daß der im Punkt d von der Walze in die Rinne abgegebene Faden einem ihm in kleinem Strahl zufließenden Fällbad des Behälters e ausgesetzt ist, das den Faden in der Rinne bis zum Punkt f mitnimmt und ausfällt. Durch kleine Tropflöcher bei f läuft das Bad des Behälters e aus der Rinne in das Gefäß g und kann von da unter Umständen in den Behälter e zurückgeführt werden. Ebenso wird von h bis i der Faden von einem zweiten Bad (z. B. einem Auswasch- oder einem Entkupferungsbad) mitgenommen, das vom Behälter k durch diesen Teil der Rinne bei f¹ in das Gefäß l fließt. Dasselbe wiederholt sich zwischen den Punkten m¹ und m¹ n. Durch diese Anordnung kann der Faden auf einer Vorrichtung mit vier oder mehr verschiedenen Bädern behandelt werden, ohne daß diese Bäder miteinander in Berührung kommen. Zudem wird der Faden auf diese Art fast ohne Reibung von der Walze b den Abzugszylindern o o zugeführt. Zwischen den Punkten f h, f¹ m und f² m¹

können in der Rinne kleine Erhöhungen oder Vertiefungen angebracht werden, über welche der Faden hinweggleitet, und die ein Zusammenfließen der verschiedenen Bäder verhüten sollen. Statt Tropfrinnen könnten auch Tropfröhren aus Glas, die mit diesen Anordnungen versehen sind, in Anwendung kommen. Weiter gehen die Fäden zwischen den Abzugszylindern o o, p p und q q gestreckt hindurch, und da diese Zylinder in einen Trockenkanal eingebaut sind, wird die Kunstseide bei q q fertig und trocken ab-

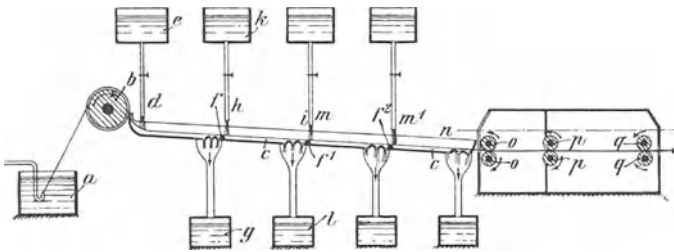


Fig. 86.

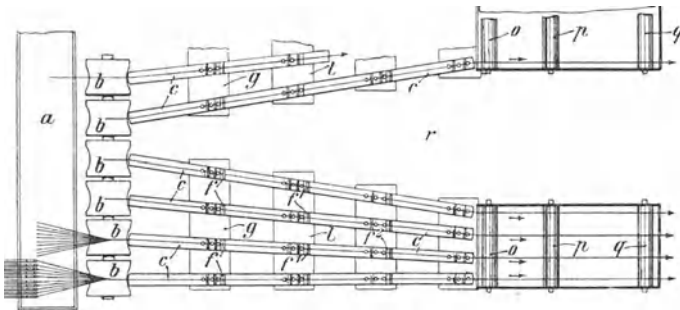


Fig. 87.

gezogen. Dieses Trocknen ist bekannt und bildet nicht den Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Es geht so vor sich, daß der Faden zwischen o o und p p angetrocknet, zwischen p p und q q fertig getrocknet wird. Würde der Faden zwischen o und q ohne Zwischenzylinder p p getrocknet werden, so könnte ein Zerreißen kaum verhütet werden, da beim Fertig-trocknen ein hoher Zug entsteht und der trockene Faden von q vom nassen, weichen Produkt im Punkt o weggerissen würde. Zwischen o o und q q

kann der Faden zum Trocknen auch über eine Haspel geführt werden. Beim Austritt des fertigen Produktes bei $q q$ kann der Faden auf Kreuzspulen, in Strangform oder mit Anschluß der bekannten Ringzwirn- oder Flügelzwirnmaschinen gezwirnt oder nicht gezwirnt aufgewickelt werden. Es können auch mehrere Fäden in einer breiteren Tropfrinne vereinigt werden; jedenfalls aber laufen mehrere Rinnen und somit auch die Fäden gegen die Zylinder $q q$ zusammen, so daß, wie in Fig. 87 dargestellt, Durchgänge r entstehen und jeder Teil der Vorrichtung dem Arbeiter zugänglich wird.

Die Mitnehmerwalze b kann auch in bekannter Weise im Fällbad a angebracht werden, so daß die Fäden, unter Umständen auch die abgerissenen, von ihr mitgeführt werden und so ein Ansetzen wegfällt. Die im Spinnbad zusammenfallenden Fädchen, die einen Seidenfaden bilden, können durch Berieseln der im Bad selbst angebrachten Walze b auf den gewünschten Durchmesser geschwemmt, vereinigt und nachher weiterbehandelt werden.

Patentansprüche: 1. Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Fäden aus Zellulose, gekennzeichnet durch schräge, den aus dem Spinnbad austretenden Faden leitende Rinnen, über denen in Abständen hintereinander mehrere Tropfröhren angeordnet sind, die verschiedene Flüssigkeiten (z. B. Fäll-, Entkupferungs- und Auswaschbäder) zuführen.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß unmittelbar vor dem Ausfluß der auf die erste folgenden Tropfröhren am Boden der Rinnen Erhöhungen ($f f^1 f^2$) und vor diesen Siebböden angeordnet sind, durch die hindurch die von der vorhergehenden Tropfröhre kommende, von den Erhöhungen ($f f^1 f^2$) aufgehaltene Flüssigkeit aus der Rinne abläuft.

Nach Follet und Ditzler.

129. Pierre Follet und Godefroid Ditzler in Verviers, Belg.

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von künstlichen Seidenfäden aus Zellulose- oder anderen Textilstofflösungen.

D.R.P. 210 280 Kl. 29 a vom 14. VII. 1908, österr. P. 43 640, franz. P. 395 223, brit. P. 21 285¹⁹⁰⁸, schweiz. P. 44 075.

Bei der Herstellung künstlicher Seide aus einer Auflösung von Zellulose in einer ammoniakalischen Kupferoxydlösung ist es

Gebrauch, die gebildeten Fäden bei ihrem Austritt aus den Spinn­düsen einem gewissen Ausstrecken zu unterwerfen, was dadurch möglich gemacht ist, daß das Gerinnen des Fadens gerade erst im Augenblicke des Aufrollens auf eine in einem, eine Fällflüssigkeit (z. B. ein Säurebad) enthaltenden Behälter drehende Spule geschieht. Dieses gebräuchliche Verfahren bietet den Übelstand, daß nur eine sehr geringe Ausstreckung des gebildeten Fadens geschehen kann und außerdem die getrennte Auswaschung des Fadens durch nacheriges Ausspülen auf besonderen Wasch­maschinen stattfinden muß.

Die vorliegende Erfindung hat zum Gegenstande ein Ver­fahren zur Behandlung von Fäden aller Art, die durch Auflösung von Zellulose, Fibroin oder einem anderen ähnlichen Stoff in einer ammoniakalischen Oxyd- oder geeigneten Metallsalzlösung er­halten werden. Das Verfahren bietet gegenüber dem bekannten den wichtigen Vorteil dar, daß die Fäden, je nach der gewünschten Feinheit, aufeinanderfolgenden und abgestuften Ausstreckungen unterworfen werden. und daß außerdem durch Behandlung mit an Stärke abnehmenden Fällungsbädern ohne jede Nachbehand­lung sofort ein Faden geschaffen wird, der im Augenblicke seines Aufrollens auf die Spule vollständig gewaschen und gereinigt ist.

Die Ausführung dieses Verfahrens erfolgt auf einer Vor­richtung, bei der der Faden bei seinem Austritt aus der Spinn­düse nach teilweiser Gerinnung auf eine oder mehrere mit Gerinnungs­bädern von teilweiser oder abschwächender Wirkung getränkte Walzen gelangt, wobei durch genannte Walzen ein gewisser Druck auf den Faden ausgeübt wird, dergestalt, daß aus demselben die Abscheidung der noch nicht geronnenen Masse hervorgerufen wird. Die Walzen drehen sich mit verschiedener Umfangsgeschwindig­keit, um gleichzeitig das Ausstrecken des noch nicht ganz ge­ronnenen Fadens zu bewirken.

Unter diesen Bedingungen kann die Wirkung der Gerinnungs­bäder die entgegengesetzte von der bis jetzt stattgehabten, d. h. schwächer werden, und zwar dergestalt, daß man den Vorgang beenden kann durch das Aufbringen des Fadens auf mit klarem Wasser benetzte Walzen, wodurch eine gründliche Reinigung oder Waschung des Fadens vor seinem endgültigen Aufrollen auf die Spule erfolgt.

In Fig. 88 ist schematisch die Anordnung einer zur Aus-

führung des Verfahrens passenden Spinnvorrichtung veranschaulicht.

a bezeichnet ein Gestell mit an einer Seite vorgesehenen Tragarmen b, auf denen Wellen c und auf diesen Walzen d befestigt

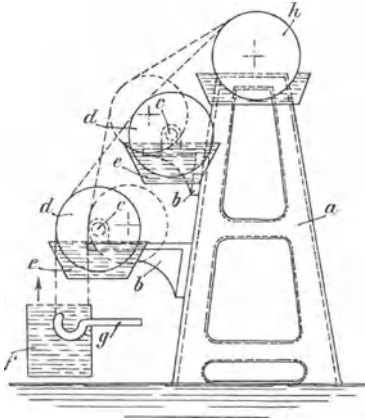


Fig. 88.

sind, die in mit den verschiedenen zur Behandlung dienenden Flüssigkeiten angefüllten Becken umlaufen. Die Wellen c sowie die Walzen d sind nebst den Becken e derart auf den Tragarmen b befestigt, daß sie auf den letzteren verschiedene Stellungen einnehmen, d. h. vor- oder rückwärts bewegt werden können, wie punktiert auf der Zeichnung dargestellt. Die Walzen d und ihre Wellen c werden von Hand angetrieben, um die Drehgeschwindigkeiten

wechseln zu können. Infolge Drehens in den Becken e und fortwährenden Eintauchens in die darin enthaltene Flüssigkeit bedecken sich diese Walzen mit einer dünnen Schicht derselben. Unter der untersten Walze d befindet sich ein Behälter f, in welchen die Spinddüsen g einmünden, in welche die Zelluloselösung auf bekannte Weise eingedrückt wird.

Das Gefäß f enthält ein Gerinnungsbad von einheitlicher Wirkung mit z. B. einem Gehalt an Säure von 15—20 %. Die Becken e weisen ähnliche Bäder auf, deren Säuregehalt von dem untersten anfangend bis zum obersten abnimmt, so daß das letztere nur noch reines Wasser enthält, in welchem eine Spule umläuft, auf die sich der Faden aufwickelt.

Der letztere, welcher aus der Düse g austritt, erleidet eine erste Gerinnung in dem Bad des Gefäßes f und geht alsdann über die verschiedenen Walzen d, bevor er auf die Spule h läuft. Da der aus der Düse g austretende Faden sehr schnell das Bad des Gefäßes f durchschreitet, so gerinnt er nur auf der Außenseite, während sein Inneres flüssig bleibt und nicht gefällt wird. Hierauf gelangt der Faden auf die Walzen d, wo er einem je nach dem von

den verschiedenen Walzen zueinander gebildeten Winkel wechselnden Zug ausgesetzt ist. Dieser letztere bringt einen Druck in dem Innern des Fadens hervor, was eine teilweise Auspressung des noch flüssigen Teiles zur Folge hat. Indem nun dieser flüssige Teil unter Druck mit der bereits geronnenen Außenseite in Berührung tritt, wird diese letztere etwas erweicht und so eine Ausstreckung des Fadens unter der Wirkung der verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten der Walzen d so lange herbeigeführt, als das Innere des Fadens noch etwas Flüssigkeit enthält. Die unter dem Druck zusammen mit dem ausgeübten Zug ausgepreßten Stoffe gerinnen beim Passieren über die Walzen d, und zwar unter der Wirkung des Gerinnungsbades, welches durch die Umdrehung der Walzen auf die Oberfläche derselben mitgerissen wird. In dem Maße, wie der Faden sich demzufolge der Spule h nähert, vollendet sich dessen Gerinnung oder Fällung in Gegenwart der Fällungsbäder, welche mehr und mehr schwächer werden. Beim Aufrollen auf die Spule h werden die Fäden in vollständig reinem Wasser gewaschen.

Die vor dem Aufwickeln des Fadens auf die Auswaschwalzen oder auf die Spule h auf ihn ausgeübten Streckungen können nach Belieben wechseln und hängen von den verschiedenen Geschwindigkeiten der Walzen d, den ihnen gegebenen verschiedenen Lagen sowie der mehr oder weniger großen Konzentration der Fällbäder ab, in welche die Walzen d eintauchen.

Das beschriebene Verfahren vereinigt in sich die folgenden Vorteile:

Es gestattet, die Fäden aus Zellulose als Hauptbestandteil oder aus anderen ähnlichen Stoffen vielen aufeinanderfolgenden Ausstreckungen zu unterwerfen.

Es gestattet das Auswaschen der frisch gebildeten Fäden beim Verlassen der Fällungsbäder und vor Aufrollen auf die Spulen, wodurch der Faden sofort von dem Überschuß an Säure und an Gerinnungsbad, welche der Zellulose schaden, befreit wird.

Durch die aufeinanderfolgenden Ausstreckungen sowie die Beseitigung jeder schädlichen Wirkung der Fällungsbäder wird einerseits die Feinheit der Fäden und andererseits ihre Festigkeit derart erhöht, daß die erhaltenen Fasern sich viel mehr den Fasern der natürlichen Seide nähern, als dies bei dem bisher gebräuchlichen Verfahren der Fall ist.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung von künstlichen Seidenfäden aus Zellulose- oder anderen Textilstofflösungen, dadurch gekennzeichnet, daß die Fäden nach dem Austritt aus den Spinndüsen unter fortgesetzter Ausstreckung der Einwirkung einer Anzahl an Stärke immer mehr abnehmender Fällungsbäder ausgesetzt und an letzter Stelle mit reinem Wasser ausgewaschen werden.

2. Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch mehrere mit verschiedener Umfangsgeschwindigkeit sich drehende Walzen, welche in die die Fällflüssigkeiten enthaltenden Becken eintauchen und mit den zugehörigen Becken zueinander verstellbar angeordnet sind.

Nach J. P. Bemberg, Akt.-Ges.

130. J. P. Bemberg, Akt.-Ges. in Barmen-Rittershausen.
Maschine zum Verspinnen viskoser Flüssigkeiten unter Anwendung bewegter Flüssigkeiten zur Förderung des Fadens.

D.R.P. 220 051 Kl. 29 a vom 16. V. 1907, österr. P. 45 320, franz. P. 390 178, brit. P. 8711, 15 448 und 15 449¹⁹⁰⁸, amer. P. 957 460, schweiz. P. 44 507 und 44 963.

Die praktische Durchführung des Vorschlages, die Kunstseidefäden zur Vermeidung des Reibungswiderstandes in der Fällflüssigkeit mittels eines kräftigen Flüssigkeitsstromes durch die Spinnvorrichtung zu treiben, scheiterte bisher an den hierbei häufig eintretenden Fadenbrüchen.

Mit der vorliegenden Erfindung soll dieses Hindernis im wesentlichen dadurch beseitigt werden, daß der Faden an der Austrittsstelle aus der Spinnbrause zunächst von einer nur langsam fließenden Flüssigkeitsschicht umgeben ist und erst, nachdem er durch den Erstarrungsvorgang genügende Festigkeit erlangt hat, von dem schnellen Flüssigkeitsstrom erfaßt und fortgeführt wird. Um hierbei heftige Wirbelbewegungen in unmittelbarer Nähe der Spinnbrause zu vermeiden, ist in dem die Fällflüssigkeit aufnehmenden Zylinder unterhalb der Spinnbrause ein abgedichteter Ring angeordnet, unterhalb dessen die Fällflüssigkeit bei ihrem Kreislauf wieder in den Zylinder eintritt und so von der Spinn-

brause weg und in die Spinnrichtung abgelenkt wird, wobei durch Anwendung eines doppelten Abdichtungsringes zugleich der Abzug der in der Umlaufflüssigkeit enthaltenen Luftblasen ermöglicht werden kann.

Auf diese Weise wird es möglich, den Spinnvorgang durch Anwendung eines kräftigen Flüssigkeitsstromes erheblich zu beschleunigen. Dabei macht sich jedoch die Schwierigkeit geltend, daß der vom Flüssigkeitsstrom schnell vorwärts geführte Faden auch eine schnelle Umdrehung der Förderwalzen bedingt, welche, da sie in Flüssigkeit laufen müssen, infolge der starken Adhäsion der Flüssigkeit an der glatten Walzenoberfläche stets eine gewisse Flüssigkeitsschicht mit sich reißen, die bis zu den über die Förderwalzen laufenden zarten Fasern emporgeführt wird und zerstörend auf diese einwirkt. Dieser Übelstand wird nun bei vorliegender Erfindung dadurch behoben, daß man als Förderwalze ein Zahnrad benutzt, bei dem ein Mitführen der Flüssigkeit auf den Spitzen der Zähne nicht stattfindet, weil die Flüssigkeit leicht in die Zahnlücken abfließt, wo sie mit den Fasern nicht mehr in Berührung kommt, also unschädlich bleibt. Um hierbei die von der gezahnten oder gerippten Förderwalze erzeugten Wellen zu brechen, wird auch als Gegentrommel eine entsprechend gezahnte oder gerippte Walze verwendet.

Um ferner zu vermeiden, daß der Faden an den Rippen oder Zähnen der Förderwalze bei zeitweiliger unrichtiger Zuführung beschädigt werden könnte, werden die Fäden vor und hinter dem Förderrad über Gleitplättchen geführt, die zugleich einem anderen Zweck nutzbar gemacht werden können. Bei der durch vorliegende Erfindung erzielten schnellen Fortbewegung des Fadens würde nämlich bei der erforderlichen Nachbehandlung des Fadens mit anderen Flüssigkeiten die Durchführung desselben durch die übliche kurze Flüssigkeitsschicht nicht genügen. Wendet man aber eine zur ausreichenden Einwirkung der Flüssigkeit auf den Faden genügend lange Flüssigkeitsschicht an, so wird wiederum die Flüssigkeitsreibung so stark, daß dadurch der Hauptvorteil der vorliegenden Erfindung, der gerade in der Beseitigung des starken Reibungswiderstandes der Fällflüssigkeit besteht, größtenteils aufgehoben wird. Um diese Schwierigkeit zu beseitigen, wird die Nachbehandlung des Fadens mit Flüssigkeit nach dem Austritt aus der Fällflüssigkeit auf den Gleitplättchen durch

Auftropfenlassen der betreffenden Fällflüssigkeit vorgenommen, wodurch eine energischere und schnellere Einwirkung der Flüssigkeit auf den Faden erzielt wird, da die frische Flüssigkeit stets unmittelbar auf den Faden gelangt und die verbrauchte Flüssigkeit sofort über die Gleitplatte abläuft, also sich nicht erst mit der frischen mischen kann.

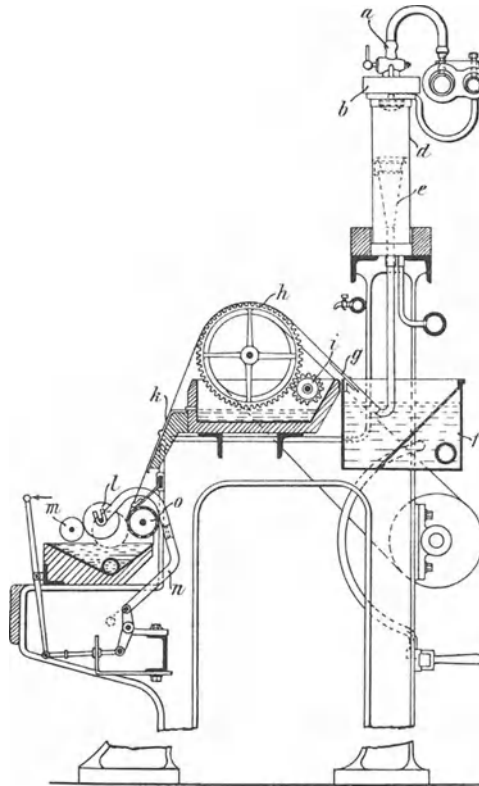


Fig. 89.

Die Zeichnungen stellen eine beispielsweise Ausführungsform der Erfindung, und zwar Fig. 89 in senkrechtem Querschnitt, Fig. 90—98 in Einzelheiten dar.

Die Spinnflüssigkeit, z. B. konzentrierte Kupferoxydammoniakzelluloselösung, gelangt aus einem Sammelbehälter durch ein

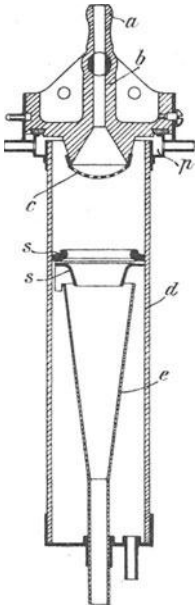


Fig. 90.

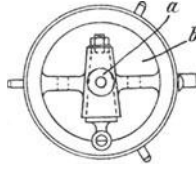


Fig. 91.

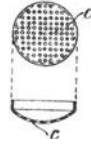


Fig. 92.

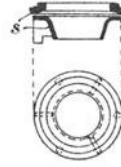


Fig. 93.

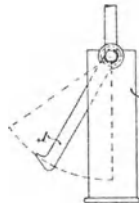


Fig. 94.

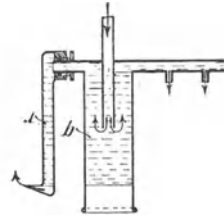


Fig. 95.

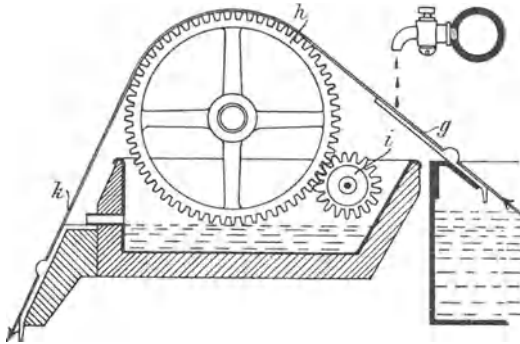


Fig. 96.

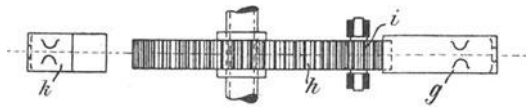


Fig. 97 u. 98.

mit Hahn versehenes Zuflußrohr a (Fig. 89, 90 und 91) unter Druck in den Brausenkopf b und tritt durch die aus Blech gepreßte, infolge ihrer schwach konischen Wandung leicht auf den Brausenkopf aufschiebbare Spinnbrause c (Fig. 90 und 92) als Bündel mehr oder weniger feiner Fasern in den die Fällflüssigkeit, z. B. verdünnte Säure, enthaltenden gläsernen Fällzylinder d. Das Faserbündel sinkt sodann durch den im Boden des Fällzylinders sitzenden Glastrichter e in den Auffangbehälter f für die Fällflüssigkeit hinab, läuft über die Führungsplättchen g aus Glas, Porzellan o. dgl., auf denen es noch mit weiteren Flüssigkeiten aus einem darüber angeordneten Tropfhahn behandelt werden kann auf das gezahnte Förderrad h (Fig. 89, 96 und 97), wo das Faserbündel eine solche Geschwindigkeit erhält, daß das spätere Aufwickeln ohne jeden Zug geschehen kann. Um zu verhindern, daß der Faden am Förderrad sitzen bleibt oder sich Niederschläge bilden, läuft das Förderrad in einer geeigneten Flüssigkeit. Ein zweites kleines Gegenrädchen i bricht die von dem Förderrad h geschlagenen Wellen und entfernt die sich zwischen den Zähnen des Förderrades ansammelnde Flüssigkeit sowie auch etwa mitgerissene Fasern. Hinter dem Förderrad kann der Faden nochmals über ein Führungsplättchen k zur weiteren Behandlung mit einer geeigneten Flüssigkeit aus dem Trog der Fördervorrichtung gleiten, um endlich auf eine Aufwickelvorrichtung l, m, n, o zu gelangen.

Die frische Fällflüssigkeit, z. B. verdünnte Säure, fließt durch ein Zuflußrohr in den auf den Fällzylinder a aufge kitteten Hohlring p (Fig. 90), auf dem zugleich der Brausenkopf b mittels Bajonettverschlusses befestigt ist, tritt über den inneren Rand des Hohlringes in den Fällzylinder und strömt durch den Glastrichter e in den Auffangbehälter f, von wo sie mittels Pumpe durch einen zwischengeschalteten Druckregler (Fig. 94 und 95), bestehend aus Steigrohr q und mittels Stopfbüchse o. dgl. neigbarem Überlaufrohr r, zum Fällzylinder d zurückgetrieben wird. Hier tritt jedoch die gebrauchte Fällflüssigkeit nicht wieder durch den (für den Zufluß frischer Fällflüssigkeit dienenden) Hohlring p ein, sondern durch ein am Boden mündendes Rohr, steigt in dem Zylinder d empor und tritt über den Rand des Glastrichters e. Die umlaufende Fällflüssigkeit erhält durch den Druckregler eine solche Geschwindigkeit, daß sie den Zug der später

wirkenden Fördervorrichtung wirksam unterstützt. Da die aus der Spinnbrause austretenden empfindlichen Fasern zunächst nur mit der ruhig fließenden frischen Fällflüssigkeit in Berührung kommen und die starke Strömung der umlaufenden gebrauchten Fällflüssigkeit erst auf den Faden einwirkt, nachdem er auf dem Weg von der Spinnbrause zum Glastrichter in der frischen Fällflüssigkeit eine gewisse Festigkeit erlangt hat, so ist eine Beschädigung der Fasern durch die starke Flüssigkeitsreibung vermieden. Zugleich bietet diese Anordnung den Vorteil, daß man die frische Fällflüssigkeit sparsam zufließen lassen kann, ohne die Umlaufgeschwindigkeit der Fällflüssigkeit herabsetzen zu müssen. Um zu verhindern, daß in der frischen Fällflüssigkeit über dem Gleittrichter Wirbel entstehen, oder ein starkes Mitreißen der frischen Fällflüssigkeit durch die umlaufende gebrauchte erfolgt, ist über dem Glastrichter noch ein mit Gummi abgedichteter Doppelring *s, s* angebracht, der den Strom der gebrauchten Fällflüssigkeit nach unten ablenkt, dagegen den etwa darin enthaltenen Luftblasen den Abzug durch den Spalt zwischen unterem Ring und Fällzylinder gewährt.

Die Spinnmaschine kann sowohl für das gewöhnliche Spinnverfahren mit sofortiger Erstarrung wie für das Thielesche Streckspinnverfahren (s. S. 172 u. f.) dienen.

Patentansprüche: 1. Maschine zum Verspinnen viskoser Flüssigkeiten unter Anwendung bewegter Flüssigkeiten zur Förderung des Fadens, dadurch gekennzeichnet, daß der Faden an der Austrittsstelle aus der Spinnbrause zunächst von einer langsam fließenden Fällflüssigkeit umgeben ist und erst, nachdem er durch den Erstarrungsprozeß genügende Festigkeit erlangt hat, von dem schnellen Flüssigkeitsstrom erfaßt und fortgeführt wird.

2. Maschine nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in dem die Fällflüssigkeit aufnehmenden Zylinder (*d*) unterhalb der Spinnbrause ein abgedichteter Ring (*s*) angeordnet ist, unterhalb dessen die Fällflüssigkeit bei ihrem Kreislauf wieder in den Zylinder eintritt.

3. Maschine nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein doppelter Abdichtungsring (*s, s*) angeordnet ist, der den Abzug der in der Umlaufflüssigkeit enthaltenen Luftblasen ermöglicht.

4. Maschine nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,

daß zur Unterstützung der die Fäden fördernden Flüssigkeit Zahnräder (h) als Förderwalzen benutzt werden.

5. Maschine nach Anspruch 1 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß gegen die in eine Flüssigkeit eintauchenden gezahnten Förderwalzen (h) an der Stelle ihres Austritts aus der benetzenden Flüssigkeit entsprechend gezahnte Walzen (i) laufen.

6. Maschine nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Fäden über schräge Gleitplatten (k, g) geführt werden, auf die zwecks weiterer Behandlung Fällflüssigkeiten getropft werden können.

Nach Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G.

131. Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G. in Kelsterbach a. M.
Verfahren zur Erzeugung künstlicher Fäden und Films
sowie künstlichen Roßhaars mittels hochprozentiger
Zelluloselösungen.

D.R.P. 230 941 Kl. 29 b vom 18. I. 1908, amer. P. 986 017
(F. Lehner).

Kupferoxydammoniakzelluloselösungen sind bekanntlich bei gewöhnlicher Temperatur leicht zersetzlich, sie lassen sich, bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt, infolge von Oxydation der gelösten Zellulose nach kurzer Zeit nicht mehr verspinnen. Bei ihrer Aufbewahrung sowohl wie auch bei ihrer Herstellung müssen deshalb niedrige Temperaturen von 0—5° beobachtet werden.

Demgegenüber wurde nun festgestellt, daß ammoniakalische Lösungen von Kupferchlorür zur Darstellung beständiger und hochprozentiger Spinnlösungen geeignet sind. Die Löslichkeit von Zellulose in Kupferchlorürammoniak ist an sich bekannt; eine Ausnutzung dieser Tatsache zwecks Erzeugung künstlicher Fäden hat jedoch bisher nicht stattgefunden. Infolge des Reduktionsvermögens des Kupferchlorürs wird die Zellulose auch beim Auflösen in Kupferchlorürammoniak im Gegensatz zum Kupferoxydammoniak vor Oxydationswirkungen bewahrt, selbst wenn man ohne Kühlung bei gewöhnlicher Temperatur und auf hochprozentige Lösungen arbeitet. Kupferchlorür kann aber auch zum Anreichern von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen an Zellulose und zum Beständigmachen derartiger Lösungen dienen. Wird in eine bei gewöhnlicher Temperatur hergestellte Kupfer-

oxydammoniaklösung Zellulose so lange eingetragen, bis sich nichts mehr davon löst, so können nach Zusatz von Kupferchlorür bei gleichbleibendem Ammoniakgehalt weitere Mengen von Zellulose darin aufgelöst werden, und zwar zu derartig hochprozentigen Lösungen, wie sie mit Kupferoxydsalzen nicht erhältlich sind. Dazu kommt, daß auch solche Lösungen beständig sind.

Mischt oder vermahlt man trockene Zellulose mit trockenem Kupferchlorür in molekularem Verhältnis innig, so erhält man ein bei Luftabschluß unbegrenzt haltbares und jederzeit verwendbares Pulver, das mit konzentrierter wäßriger Ammoniakflüssigkeit sofort eine gut verwendbare Spinnlösung ergibt. Ein Teil des Kupferchlorürs kann durch Kupferhydroxyd ersetzt werden. Man kann zu diesem Zweck auch so verfahren, daß man Zellulose mit Kupferchlorid imprägniert und durch schweflige Säure Kupferchlorür auf der Zellulosefaser ausfällt. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen wird auch auf diese Weise ein in Ammoniakflüssigkeit leicht lösliches Produkt erhalten. Schließlich kann man die Zellulose zunächst mit Ammoniakflüssigkeit imprägnieren, worauf man Kupferchlorür zu der Masse gibt und das Ganze durch Kneten zur Lösung bringt.

An Stelle von Zellulose lassen sich zellulosehaltige Stoffe, Zellulosehydrat oder Hydrozellulose verwenden. Zusätze von Seidenfibroin, Kasein u. dgl. sind nicht ausgeschlossen, aber nicht vorteilhaft.

Beispiel 1. In 900 g wäßriger Ammoniaklösung von 0,900 spez. Gew., worin 100 g Kupferchlorür aufgelöst wurden, werden 50 g fein zerteilte Zellulose, z. B. gut gebleichte Baumwolle, bei gewöhnlicher Temperatur eingetragen. Unter gutem Rühren erhält man sehr rasch eine vollkommen klare homogene Lösung von blauer Farbe, die auch unter dem Mikroskop keine ungelösten Fasern erkennen läßt. Die Lösung wird durch Gewebe aus Wolle oder durch genügend feine Drahtsiebe filtriert und unter geringem Druck durch Kapillaren oder schlitzartige Öffnungen in eine Fällflüssigkeit gepreßt und koaguliert. Als Fällflüssigkeit eignet sich sehr gut konzentrierte warme Kali- oder Natronlauge. Die Gebilde werden durch Waschen mit Säuren und Wasser von Kupferverbindungen befreit und schließlich unter Spannung getrocknet.

Als Fällflüssigkeit können auch Säuren oder Lösungen von Salzen Verwendung finden; die Bildung der Fäden oder Films

erfolgt dabei indessen nicht so rasch. Außerdem sind die auf diese Weise erhaltenen Gebilde von geringerer Festigkeit.

Beispiel 2. Zu einer Kupferoxydammoniaklösung von etwa 2—3 % Kupfer wird Zellulose so lange zugegeben, bis sich nichts mehr davon löst. Der Grad der Löslichkeit hängt von der Art der Zellulose sowie von der Konzentration der benutzten wäßrigen Ammoniakflüssigkeit ab. Ist das Lösungsvermögen erschöpft, d. h. erfolgt nur mehr ein bloßes Aufquellen der Zellulose, so wird Kupferchlorür in Pulverform zugegeben, das mit der aufgequollenen Zellulose in Lösung geht. Durch abwechselnden weiteren Zusatz von Zellulose und Kupferchlorür kann man die Konzentration der Lösung an Zellulose bis auf das Doppelte steigern, ohne den Ammoniakgehalt zu ändern. Die Lösung wird dabei immer zähflüssiger, sie wird schließlich filtriert und nach Beispiel 1 weiterverarbeitet.

Beispiel 3. 100 g getrockneter gebleichte Baumwolle werden mit 1250 g wäßriger Ammoniakflüssigkeit von 0,900 spez. Gewicht in einem Mischgefäß gut genetzt, mit 150 g Kupferchlorür versetzt und durch Rühren zur Lösung gebracht. Dabei kann ein Teil des Kupferchlorürs durch äquivalente Mengen Kupferhydroxyd oder kohlen-saures Kupferoxyd ersetzt werden.

Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung künstlicher Fäden und Films sowie künstlichen Roßhaars mittels hochprozentiger Zelluloselösungen, dadurch gekennzeichnet, daß aus Kupferchlorür für sich oder in Verbindung mit anderen Kupferverbindungen, wie Kupferhydroxyd oder Kupferkarbonat, wäßriger Ammoniakflüssigkeit und Zellulose hergestellte Lösungen in üblicher Weise versponnen werden.

Nach Hanauer Kunstseidefabrik G. m. b. H.

132. Hanauer Kunstseidefabrik G. m. b. H. in Groß-Auheim.
Verfahren zur Herstellung von Kunstfäden aus Kupferoxydammoniakzelluloselösung.

D.R.P. 220 711 Kl. 29 b vom 25. VII. 1907, amer. P. 988 430
(E. Bechtel).

Da die bekannte Kupferoxydammoniakzelluloselösung beim freien Auslauf aus einem Gefäß in dünnem Strahle die Neigung zeigt, Tropfen zu bilden, so war man bisher bei ihrer Verwendung

zur Herstellung von Fäden genötigt, sie unter Druck aus Kapillaren austreten zu lassen, wobei außerdem noch niedrige Temperaturen innegehalten werden mußten. Die vorliegende Erfindung hat nun den Zweck, Kapillaren sowohl als auch niedrige Temperaturen zu umgehen. Ihr Wesen besteht darin, daß der Zelluloselösung Stoffe schleimiger oder gelatinöser Natur zugesetzt werden. Am besten haben sich bisher rizinusölsaures Natron, Glycerin oder Gelatine erwiesen. Der Lösung wird auf diese Weise ihre Neigung, im freien Fall Tropfen zu bilden, vollständig genommen. Sie läßt sich nunmehr etwa wie Honig zu Fäden ausziehen.

Die Vorteile des neuen Vrefahrens sind folgende: Fortfall der Kapillarröhrchen beim Verspinnen der Lösung, Fortfall der Filtration, weil selbst größere Fremdkörper ein fortlaufendes Spinnen des Fadens ohne Abreißen gestatten und Erhöhung der Geschmeidigkeit und des Glanzes des Fadens.

Beispiel: Zu 200 kg einer 8 %igen Kupferoxydammoniakzelluloselösung werden 1,6 kg in 3 l warmem Wasser gelöstes rizinusölsaures Natron oder 0,5 kg in 2 l 15 %igen Ammoniak gelöstes rizinusölsaures Kupfer zugesetzt und etwa 1—2 Stunden tüchtig gerührt. Die zur Erreichung einer fadenziehenden Lösung erforderliche Menge dieser Zusatzmittel richtet sich natürlich ganz nach der Beschaffenheit der zur Verfügung stehenden Lösung. Gewöhnlich genügen aber 10 % (auf Zellulose berechnet).

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Kunstfäden aus Kupferoxydammoniakzelluloselösung, dadurch gekennzeichnet, daß gewöhnliche Kupferoxydammoniakzelluloselösung mit solchen Stoffen versetzt wird, welche, wie rizinusölsaures Natrium, Glycerin oder Gelatine, die Zähigkeit der Lösung erhöhen, und daß die so erhaltene Mischung ohne Anwendung von Kapillaren und Druck versponnen wird.

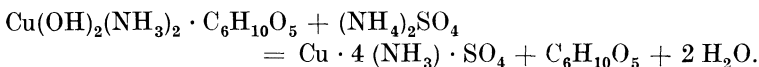
133. Hanauer Kunstseidefabrik G. m. b. H. in Groß-Auheim.
Herstellung glänzender Zellulosegebilde aus Kupferoxydammoniakzelluloselösungen.

D.R.P. 222 873 Kl. 29 b vom 31. V. 1908.

Es ist bekannt, Zellulose zur Herstellung von seidenähnlichen Fäden und sonstigen glänzenden Gebilden aus ihren Kupferoxydammoniaklösungen mit Hilfe von Säuren, Laugen oder Salzen zu

fällen. Die Koagulation beruht darauf, daß das Lösungsmittel für die Kupferzellulose, das Ammoniak, den zunächst flüssigen Gebilden entzogen wird.

Es wurde nun gefunden, daß unter den Salzen diejenigen des Ammoniaks in wäßriger Lösung besonders vorteilhaft wirken, und zwar im Sinne der folgenden Gleichung:



Sie treten also nicht nur, wie andere Salze, rein physikalisch, sondern auch chemisch mit den zu koagulierenden viskosen Lösungen in Wechselwirkung, indem sie den Fäden bei der Koagulation sowohl das Kupfer als auch das Ammoniak unter Bildung von Kupfertetraminsalzen entziehen, die sich durch Auswaschen mit Wasser, dem gegebenenfalls nur wenig Essigsäure beizumischen ist, völlig entfernen lassen.

Man erhält auf diese Weise mittels indifferenten Salzlösungen unmittelbar, ohne daß Ammoniakdämpfe auftreten, kupferfreie Fäden, die sonst nur mittels starker Säuren erhältlich sind, und vermeidet dabei Hydrozellulosebildung und Sprödewerden der Fäden, die die Säurebäder im Gefolge haben.

Glanz und Festigkeit der gewonnenen Gebilde können dadurch erhöht werden, daß man sie in an sich bekannter Weise mit Lauge nachbehandelt, indem man z. B. die auf die Spinnwalze aufgelaufenen Fäden in konzentrierter, gegebenenfalls gekühlter Lauge rotieren läßt.

Patentanspruch: Herstellung glänzender Zellulosegebilde aus Kupferoxydammoniakzelluloselösungen, dadurch gekennzeichnet, daß man diese nach der Formung in wäßrige Lösungen von Ammoniumsalzen eintreten läßt.

134. Hanauer Kunstseidefabrik G. m. b. H. in Groß-Auheim.
Vorrichtung zur Herstellung von künstlicher Seide und ähnlichen Fäden mit mehreren hintereinander angeordneten, in Bädern laufenden Walzen.

D.R.P. 233 370 Kl. 29 a vom 15. X. 1908.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine Vorrichtung, welche bei der Herstellung von künstlicher Seide und ähnlichen Fäden Verwendung findet, und bei der der herzustellende Faden

über mehrere hintereinander angeordnete, in Bädern laufende Walzen geführt wird. Die Erfindung besteht in der Ausbildung der bei der Vorrichtung Verwendung findenden Fadenführungswalzen als Haspel, deren Stäbe zum Teil als Schraubenspindeln ausgebildet sind und außer der Drehung um die Haspelachse noch eine Drehung um ihre eigene Achse erhalten. Hierdurch wird gegenüber bereits bekannten ähnlichen Vorrichtungen der große Vorteil erreicht, daß der auf die Führungswalzen geleitete Faden in einer einzigen Schicht, aber in mehreren nebeneinander liegenden Windungen aufgewickelt wird, ohne daß er jemals während des Durchführens durch die verschiedenen Bäder von den Walzen abgenommen werden muß. Infolgedessen wird ein Reißen des Fadens während seiner Behandlung in den verschiedenen Bädern nach Möglichkeit vermieden. Dies ist für die vorliegende Vorrichtung von besonderer Bedeutung, weil diese in erster Linie für die Herstellung von Kunstseidefäden aus Kupferoxydammoniakzelluloselösungen bestimmt ist, also für die Behandlung nasser Fäden, bei der ein Reißen der Fäden sehr leicht eintritt, wenn man genötigt ist, den Faden während seiner Führung über die Walzen von diesen abzuheben.

In der Zeichnung ist eine Einrichtung nach vorliegender Erfindung, soweit es zu deren Verständnis nötig ist, beispielsweise in einer Ausführungsform dargestellt.

Fig. 99 ist ein Aufriß und Fig. 100 ein Grundriß dieser. Fig. 101 ist eine Ansicht der Einrichtung in Richtung des Pfeiles in Fig. 99 gesehen. Fig. 102 zeigt eine Einzelheit.

Die Einrichtung besteht im wesentlichen aus mehreren hintereinander angeordneten Trommeln, von denen in der Zeichnung nur zwei dargestellt sind, und die bei der beispielsweise dargestellten Ausführungsform nach Art einer Käfigtrommel ausgebildet sind. Die Stäbe 1 werden zweckmäßig aus Glas hergestellt. Jede der Trommeln trägt vier oder mehr Schraubenspindeln 2 aus Glas, die nahe dem Umfang der Trommelscheibe zwischen je zwei Stäben 1 angeordnet sind. Die Trommeln sind in Lagern 3 auf die durchgehenden Schwellen 4, 5 gelagert und werden durch die über die Riemenscheiben 8, 9, 10 laufenden Riemen 6, 7 in Umdrehung versetzt. Die Glasstäbe 1 sitzen fest zwischen den Trommelwänden 11, 12, während die Schraubenspindeln 2 in diesen drehbar gelagert sind. Die Spindeln 2 erhalten ihre Um-

drehung durch Zahnradchen 13, die auf dem aus der Trommelwand 11 herausragenden Ende der Schraubenspindeln 2 angeordnet sind.

Um eine einmalige, sich selbsttätig wiederholende Umdrehung der Schraubenspindeln 2 zu ermöglichen, sitzt auf der Längsschelle 5 konzentrisch zur ersten Trommel ein Bogen 14, der auf seiner

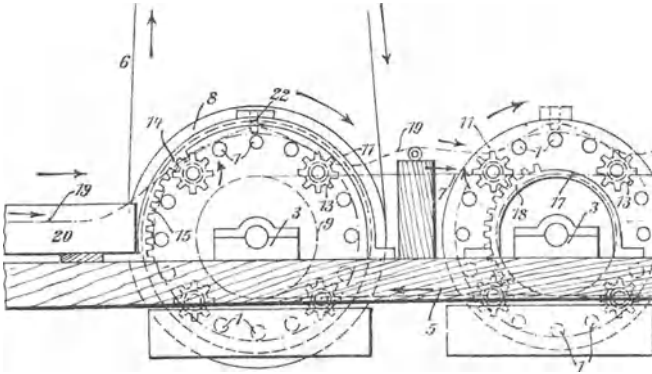


Fig. 99.

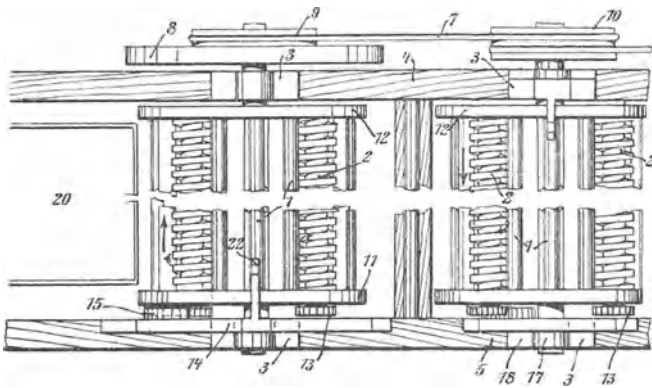


Fig. 100.

Innenseite eine Verzahnung 15 trägt, und konzentrisch zur zweiten Trommel ein zweiter Bogen 17, der auf seiner Außenseite mit einer Verzahnung 18 versehen ist. Die Teillinien der Verzahnungen entsprechen in ihren Längen dem Umfang des Teilkreises für die Zahnradchen, so daß bei einer einmaligen Drehung der Trommeln

durch Eingreifen der Zahnrädchen 13 in die Verzahnungen 15, 18 die Spindeln je eine Umdrehung erhalten.

Der Arbeitsvorgang beim Aufwickeln der künstlichen Fäden ist nun folgender:

Der beispielsweise zu spinnende Faden 19, der aus der Kapillare durch das Bad 20 gezogen wird, wird mit seinem Ende um die Spitze 21 des Reiters (Fig. 102) gewickelt. Nach einmaliger Umdrehung wird der Faden 19 in eine Leitgabel 22 gelegt. Diese ist so eingestellt, daß der durchhängende Teil des Fadens 19 jeweilig in die Nut der betreffenden Schraubenspindeln 2 zu liegen kommt. Nach weiterer Umdrehung der Trommel kommt das Zahnrädchen 13 der betreffenden Schraubenspindel in Eingriff mit dem Zahnrädchen 15, wodurch das Zahnrad und damit die Schraubenspindel eine Umdrehung von links nach rechts bzw. rechts nach links erhalten und dadurch die Schraubenspindel 2

den eingelegten Faden mitnimmt. Dadurch wird die Nut, die in der Ebene der Leitgabel liegt, wieder frei zur Aufnahme der folgenden Partie des Fadens.

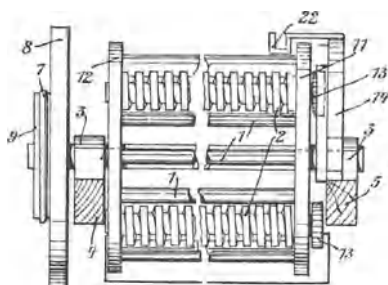


Fig. 101.



Fig. 102.

Ist nun die erste Trommel vollständig bewickelt, dann wird das Fadenende vom ersten Reiter weggenommen und auf den Reiter einer Spindel der zweiten Trommel in gleicher Weise befestigt und durch die Drehung dieser Trommel mitgenommen.

Über dieser Trommel ist nun auf der Längsschwelle 4 eine gleiche feststehende Führungsgabel 22 angebracht, die den gleichen Zweck hat wie die Führungsgabel über der Trommel 1.

Der vollgewickelten ersten Trommel entsprechend muß der auf die zweite Trommel aufzuwickelnde Faden nun durch die Spindel von links nach rechts geführt werden. Die Spindeln müssen demnach ebenfalls von links nach rechts bewegt werden. Dies wird dadurch erreicht, daß auf dem bereits erwähnten Bogen 17

die Verzahnung 18 außen angebracht ist. Schaltet man nun beliebig viele solcher Trommeln hintereinander, so kann ein aufgenommener Faden von beliebiger Länge durch mehrere Bäder von Laugen und Spülwasser, durch Trockentrommeln u. dgl. hindurchgeführt werden, ohne daß eine Unterbrechung bei der Fadenherstellung eintritt. Dabei werden alle die oben erwähnten Nachteile vermieden.

Patentanspruch: Vorrichtung zur Herstellung von künstlicher Seide und ähnlichen Fäden mit mehreren hintereinander angeordneten, in Bädern laufenden Walzen, dadurch gekennzeichnet, daß als Führungswalzen Haspel Verwendung finden, deren Stäbe zum Teil als Schraubenspindeln ausgebildet sind und außer der Drehung um die Haspelachse eine Drehung um ihre eigene Achse erhalten.

Nach Bechtel.

135. Philipp Bechtel in Ilbenstadt, Kr. Friedberg in Hessen.

Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden aus Zelluloselösungen.

D.R.P. 229 711 Kl. 29 b vom 8. VIII. 1909.

Die Herstellung künstlicher Fäden erfolgt meist in der Weise, daß Zelluloselösungen nach Filtration durch kapillare Mundstücke in geeigneten Koagulierungsmitteln versponnen werden. Es wurde nun gefunden, daß man diese Verfahren wesentlich dadurch verbilligen kann, daß man mechanisch zerkleinerte Zellulose der chemisch gelösten Zellulose vor dem Verspinnen beimischt, wobei natürlich die Zerkleinerung der Zellulose parallel zur Dicke des zu erzielenden Fadens laufen muß. Man spart dadurch erheblich an Lösungsmittel. Man fügt z. B. zu 100 g in Kupferoxydammoniak gelöster Zellulose 50 g mittels gewöhnlicher in der Papierfabrikation verwendeter Mahlholländer auf eine Faserlänge von 0,3—0,5 mm zerkleinerter Sulfitzellulose unter stetem Rühren. Damit keine größeren Zellulosefasern in die Mischung kommen, treibt man die gemahlene Zellulose vorher durch ein geeignetes Metallsieb von entsprechender Maschenweite. Nach etwa zweistündigem Rühren ist die Mischung, in der sich die einzelnen Fäserchen ausnehmend fein verteilen, spinnfähig. Sie kann auf übliche Weise durch etwa 0,5 mm weite Kapillarröhrchen

versponnen und dann weiter aufgearbeitet werden. Die Menge der zu verwendenden mechanisch zerkleinerten Zellulose richtet sich nach dem Endprodukt, das erzielt werden soll. Dabei geben selbst Lösungen mit 50 % Zusatz und mehr noch vortreffliche Fäden.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden aus Zelluloselösungen, dadurch gekennzeichnet, daß man den betreffenden Lösungen mechanisch zerkleinerte Zellulose zusetzt und das Gemisch auf übliche Weise mittels Kapillaren verspinn.

Vorbereitung von Zellulose für das Auflösen in Kupferoxydammoniaklösung.

Die in Kupferoxydammoniakflüssigkeit aufzulösende Zellulose bedarf der Vorbehandlung. Diese ist in folgenden Patenten beschrieben:

Nach Fremery und Urban.

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

D.R.P. 111 313 Kl. 29 b vom 17. III. 1899, brit. P. 6557¹⁸⁹⁹, österr. P. 3636 Kl. 29, amer. P. 657 818, franz. P. 286 925.

Versuche haben ergeben, daß die Zellulose in Form von entfetteter Baumwolle, ferner Zellulosehydrat, wie solches erzeugt werden kann z. B. durch Pergamentieren von Zellulose in Schwefelsäure von 59° Bé 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. Deutsch. 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 naszierendes 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 höherprozentig 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.

Nach Fremery, Urban und Bronnert.

137. 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. 119 098 Kl. 29 b vom 9. V. 1899, österr. P. 8596, brit. P. 13300¹⁸⁹⁹, franz. P. 292 988, amer. P. 646 351.

Das Verfahren schließt sich eng an das des eben erwähnten Patentes 111 313 an und ist aus dem Patentanspruch deutlich zu erkennen.

Patentanspruch: Verfahren zur Überführung von Zellulose irgendwelcher Art in eine in Kupferoxydammoniak besonders leicht lösliche Form, dadurch gekennzeichnet, daß die genannten Stoffe bei niedriger 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.

138. 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. 119 099 Kl. 29 b vom 13. V. 1899, Zus. z. D.R.P. 119 098 vom 9. V. 1899, brit. P. 18 884¹⁸⁹⁹, 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 119 098, 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.

Nach Foltzer.

139. J. Foltzer. Vorbereitung von Zellulose für die Herstellung von Kunstseidefäden.

Franz. P. 345 687.

Um Zellulose zu erhalten, die sich in weniger als 24 Stunden in der Kälte zu 8—10 % 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 Crumière.

140. Emile Crumière in Paris. Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide aus Kupferoxydammoniaklösungen. D.R.P. 187 263 Kl. 29 b vom 13. XII. 1905, franz. P. 361 048 mit Zus. 6629, brit. P. 22 422¹⁹⁰⁶, amer. P. 908 754.

Man hat versucht, durch Einwirkung von Oxydationsmitteln auf die Zellulose deren Löslichkeit in Kupferoxydammoniak zu erhöhen.

Nach vorliegendem Verfahren wird nun Ozon oder ozonisierte Luft als Oxydationsmittel verwendet, und zwar in Gegenwart alkalischer Flüssigkeiten, wie Soda- und Pottaschelösung, in der Weise, daß man die Zellulose in einem Bad von Soda- oder Pottaschelösung der Wirkung eines durch die Lösung hindurchgehenden Stromes von Ozon oder ozonisierter Luft aussetzt.

Die so vorbereitete Baumwolle oder Zellulose löst sich in Kupferoxydammoniak schnell und in bedeutender Menge auf.

Die Lösung ist durchaus gleichmäßig, ebenso der gebildete Faden, der außerdem große Festigkeit und Elastizität besitzt.

Zur Ausführung des Verfahrens verfährt man beispielsweise folgendermaßen:

Man stellt eine Lösung von Soda in Wasser her (15—20 l auf 1 kg Baumwolle) und läßt während einer Dauer von 5 Minuten einen Strom von Ozon oder ozonisierter Luft hindurchgehen, hierauf bringt man die Baumwolle in die ozonisierte kaustische Sodaauslösung, läßt weiter während etwa 30 Minuten Ozon hindurchströmen und hält während der ganzen Zeit die Masse in Bewegung. Dann unterbricht man die Ozonzuführung und kocht das Ganze ungefähr 30 Minuten lang.

Die so vorbereitete Baumwolle wird noch gewaschen und getrocknet. Sie ist dann fertig für die Auflösung zwecks Herstellung künstlicher Seide.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide aus Kupferoxydammoniaklösungen o. dgl. von Baumwolle, Ramie oder anderen Faserstoffen, welche vor der Auflösung mit Oxydationsmitteln behandelt werden, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxydationsmittel Ozon in Gegenwart alkalischer Flüssigkeiten, wie Soda oder Pottasche, verwendet wird.

2. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zu behandelnden Faserstoffe in ein Bad von Soda oder Pottasche getaucht werden, durch welches ein Strom von Ozon oder ozonisierter Luft geleitet wird.

Nach mehreren der Auslandspatente findet die Auflösung der Zellulose in dem Kupferoxydammoniak in Gegenwart metallischen Kupfers statt, durch das eine Abnahme des Kupfergehaltes der Lösung verhindert wird.

Nach Schäfer.

141. G. L. Schäfer in New York und A. Schäfer in Basel.
Verfahren zur Vorbereitung von Zellulose für die Herstellung künstlicher Seide.

Amer. P. 879 416.

Zellulose, die in Kupferoxydammoniakflüssigkeit gelöst werden soll, wird in folgender Weise vorbehandelt. Zu 500 l Wasser werden 30 kg Natriumkarbonat und 40 l Kalilauge 24° Bé ge-

geben, und das Ganze wird auf 50—60° C. unter Rühren erhitzt. Dazu gibt man 5 l Teerbenzin und rührt, bis eine gleichmäßige Mischung entstanden ist. Diese Mischung wird in einen geschlossenen Kocher gebracht, in dem sich die Zellulose befindet, die ganz von der Flüssigkeit bedeckt sein muß. Nach Zusatz von noch 2 l Teerbenzin wird unter etwa 1 Atm. Druck ungefähr 2 Stunden gekocht, dann wird mit viel Wasser gewaschen, abgeschleudert und mit schwacher Wasserstoffsuperoxydlösung behandelt. Nach abermaligem Waschen und Abschleudern wird mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, die Hauptmenge der Flüssigkeit entfernt und kurze Zeit mit verdünnter Wasserstoffsuperoxydlösung gebleicht. Nach dem Waschen und Zentrifugieren wird noch feucht in Kupferoxydammoniaklösung gebracht. Es kann auch nach dem Kochen und der Entfernung des Wassers die Zellulose in sehr verdünnte Salzsäure gebracht werden, wonach die Hauptmenge der Flüssigkeit entfernt und die Zellulose mit Wasserstoffsuperoxydlösung behandelt wird. Die bis auf 20 % Wasser getrocknete Zellulose wird in kleine Stücke zerteilt und ist dann fertig zum Auflösen.

So behandelte Zellulose löst sich leicht, gibt klare Lösungen und beim Verspinnen gute Resultate.

Herstellung von Kupferoxydammoniaklösung und von Kupferhydroxydzellulose.

Zahlreich sind die Vorschläge zur Herstellung und Verbesserung von Kupferoxydammoniaklösungen, mit denen zusammen auch die Verfahren zur Herstellung von Kupferzelluloseverbindungen besprochen seien. Für diese beiden Gebiete kommen folgende Patente in Betracht:

Nach Bronnert, Fremery und Urban.

142. *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. 115 989 Kl. 12 vom 11. I. 1900, österr. P. 10 263, amer. P. 658 632, brit. P. 1763¹⁹⁰⁰.

Die Herstellung von Kupferoxydammoniaklösungen von hohem Kupfergehalt und verhältnismäßig niedrigem Ammoniak-

gehalt gelingt, 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° bis + 5° 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° scheidet sich rasch so viel 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 Glanzstoffäden 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 bzw. Sauerstoff derart vorgenommen wird, daß dabei die Temperatur der Flüssigkeit durch geeignete Vorrichtungen auf 0° bis + 5° C. gehalten wird.

Nach Prud'homme.

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

Franz. P. 344 138.

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° Bé und 13 g Ätzalkali 36° Bé oder 9 g Ätznatron 40° Bé. 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 Kupfersulfat 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 Lecoëur.

144. Albert Lecoëur in Rouen. Verfahren zur Herstellung von Kupferoxydammoniak, das zur Gewinnung künstlicher Seide bestimmt ist.

D.R.P. 185 294 Kl. 29 b vom 9. II. 1906, österr. P. 30 496, franz. P. 362 986, brit. P. 8910¹⁹⁰⁶, amer. P. 863 801.

Das beste Kupferoxydammoniak für die Gewinnung künstlicher Seide und ähnlicher Erzeugnisse ist dasjenige, welches den größten Gehalt an gelöstem Kupferhydroxyd und möglichst geringe Mengen fremder Salze besitzt.

Wenn man Schweizers Reagens aus metallischem Kupfer, Luft oder Sauerstoff und Ammoniak herstellt, so enthält die Lösung Salze, z. B. Nitrite, welche für die Auflösung der Zellulose schädlich sind, da sie Zersetzung der Lösung bewirken.

Wenn man bei niedriger Temperatur arbeitet, so entstehen zwar geringere Mengen fremder Salze, auch ist die Lösung reicher an Kupferoxydammoniak, aber auch sie ist nicht haltbar. Ihre Zersetzung findet bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Kupferhydroxyd statt.

Diese Unbeständigkeit bildet den schwersten Übelstand bei der Herstellung von Zelluloselösungen zwecks Gewinnung von Fäden, Fasern und anderen Gebilden mit seidenartigem Aussehen. Die Praxis lehrt, daß, wenn man nicht abkühlt, sich die Zersetzung des Kupferoxydammoniaks noch schneller vollzieht.

Außerdem bilden sich durch Auflösung von Kupferhydroxyd in Ammoniak zwei verschiedene ammoniakalische Oxyde. Das eine davon ist kristallisierbar und seine Bedeutung als Lösungsmittel für Zellulose fast gleich Null. Das andere, welches sich von dem vorgenannten durch Dialyse abtrennen läßt, ist dagegen kolloidal und besitzt eine beträchtliche Auflösungsfähigkeit für Zellulose.

Nach vorliegender Erfindung werden die schädlich wirkenden Salze und das kristallisierbare Kupferoxydammoniak durch Dialyse abgeschieden.

Die dialysierte Flüssigkeit besteht sodann lediglich aus dem kolloidalen Kupferoxydammoniak, welches bei gewöhnlicher

Temperatur aufbewahrt werden kann, ohne irgendeiner Zersetzung zu unterliegen. Diese Lösung ergibt klebrige, vollkommen gleichmäßige Zelluloselösungen, die ohne Kühlung haltbar sind.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Kupferoxydammoniak, das zur Gewinnung von künstlicher Seide bestimmt ist, dadurch gekennzeichnet, daß man die auf übliche Weise gewonnene Lösung des Kupferhydroxyds in Ammoniak, welche als Verunreinigungen Kristalloide enthält, einem Dialysierverfahren unterwirft, um diese Stoffe auszuschcheiden und eine gereinigte Lösung zu gewinnen, die ohne Veränderung bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt werden kann.

145. A. Lecoer. Herstellung konzentrierter Lösungen reinen kolloidalen ammoniakalischen Kupferoxydhydrats.

Franz. P. 374 277, brit. P. 16 442¹⁹⁰⁶, amer. P. 863 802.

Bei der Einwirkung von Luft und Ammoniak auf Kupfer entsteht unter anderem salpetrige Säure, und man hat schließlich in der Flüssigkeit ammoniakalisches Kupferoxyd, Ammoniumnitrit und Kupfernitrit. Setzt man von Anfang an so viel Natronlauge zu, als der im Verlauf des Verfahrens gebildeten salpetrigen Säure entspricht, so erhält man Natriumnitrit, ammoniakalische Kupferoxydhydratl sung und Ammoniakgas. Natriumnitrit liefert mit Ammoniak und Kupfer in der Kälte Stickstoff, Kupferoxyd, Ätznatron und Wasser. Man erhält also das Ätznatron immer wieder und braucht es nur in geringen Mengen zuzusetzen. Die erhaltene Lösung wird, um das kolloidale ammoniakalische Kupferoxydhydrat zu gewinnen, im Dialysierapparat gereinigt¹⁾. Sie ist dann bei gewöhnlicher Temperatur beständig.

Nach Société anonyme „Le Crinoid“.

146. Société anonyme „Le Crinoid“. Verfahren zur Herstellung kolloidaler ammoniakalischer Kupferoxydhydratl sungen für die Herstellung von Zellulosefäden u. dgl.

Franz. P. 401 741, brit. P. 14 143¹⁹⁰⁸ (A. Lecoer), amer. P. 947 715.

Es wird aus Kupfersulfat- oder anderen Kupfersalzlösungen durch Zusatz von Ammoniak und Ätzalkalien sowie Dialysieren

¹⁾ Der Dialysierapparat ist im franz. P. 365 099 beschrieben.

ein kolloidales ammoniakalisches Kupferoxydhydrat mit 15 g Kupferoxyd = 12 g Kupfer im Liter hergestellt, von dem 1 l 30 g Zellulose löst (Lösung A.). Ferner wird durch Einwirkung von Luft-sauerstoff und Ammoniak auf Kupfer (franz. P. 374 277, s. vorstehend) eine Lösung von kolloidalem ammoniakalischen Kupferoxydhydrat hergestellt, die so viel Kupferoxyd enthält, daß 1 l 110—120 g Zellulose auflöst (Lösung B). Beide Lösungen werden in solchen Verhältnissen miteinander gemischt, als die Beschaffenheit des zu erzielenden Fadens erfordert, z. B. so, daß 1 l des Gemisches 80—90 g Zellulose auflöst.

Nach Mertz.

147. E. Mertz in Basel. Behälter zur Herstellung von ammoniakalischem Kupferoxydhydrat.

Schweiz. P. 34 760, franz. P. 364 911.

Der Behälter hat die Form eines Kegelstumpfes. Dadurch rutschen die Kupferstücke leicht nach, wenn die zu unterst liegenden aufgelöst sind. Oben hat der Behälter eine mittels eines Schraubenbügels verschließbare Einfüllöffnung und unten seitlich eine Entleerungsöffnung. Er ist ferner mit einem Mantel versehen, durch den Kühlflüssigkeit läuft. (2 Zeichnungen.)

Nach Société anonyme la soie nouvelle.

148. Société anonyme la soie nouvelle. Verbesserungen in der Herstellung von Metallammoniakverbindungen.

Franz. P. 369 973, amer. P. 850 695, brit. P. 20 408¹⁹⁰⁶
(J. J. M. A. Vermeesch).

In einem geschlossenen Gefäß, das in seinem oberen Teil eine Kühlschlange enthält, werden Kupferspäne mit Ammoniaklösung übergossen. Durch einen Injektor wird in dem unteren Teil des Gefäßes ein inniges Gemisch mit Ammoniak gesättigter Luft und der Flüssigkeit aus dem oberen Teil des Gefäßes zugeleitet und ein Kreislauf des Gefäßinhaltes bewirkt. Nicht in Reaktion getretenes Ammoniak wird oben aus dem Gefäß abgeleitet und in einen Kondensator geführt, wo es durch herabrieselndes Wasser aufgenommen wird. Dies ammoniakhaltige Wasser wird in einer anderen Kolonne mit Druckluft behandelt, dadurch wird die

für den Prozeß notwendige, mit Ammoniak gesättigte Luft gewonnen. (1 Zeichnung.)

Nach Schaefer.

149. A. Schaefer in Lachen (Schweiz). Verfahren zur Herstellung einer Kupferoxydammoniaklösung.

Schweiz. P. 45 321, amer. P. 884 298 (auch C. L. Schaefer).

Eine Lösung, die man durch Einwirkung von Sauerstoff und wäßrigem Ammoniak bei einer Temperatur von -8 bis $+4^{\circ}$ C. auf Kupfer erhält, wird mit dem nach Absorption bei dieser Operation entweichender Ammoniakdämpfe in einer Kupfersulfatlösung gebildeten Produkte vermischt. Zur Ausführung des Verfahrens dienen zwei hintereinander zu schaltende zylindrische Kessel, die mit verschließbaren Einfüll- und Entleerungsöffnungen, einem Siebboden, Kühlmantel, Leitungen für Wasser und Gaszu- und -ableitungen versehen sind, und mindestens zwei mit Kühlschlangen, Hähnen, Gaszuleitungsrohren und Entleerungsrohren ausgestattete Behälter zur Absorption der aus den zylindrischen Kesseln entweichenden Ammoniakdämpfe. (Nach dem amerikanischen Patent wird die mit Ammoniakdämpfen behandelte Kupfersulfatlösung durch Ätzalkalizusatz vollständig in das Hydrat übergeführt.) (1 Zeichnung.)

Nach Friedrich.

150. Ph. Friedrich. Verfahren zur Herstellung eines Kupferoxydhydratsalzes, besonders zur Auflösung von Zellulose.

Franz. P. 410 882, brit. P. 29 385¹⁹⁰⁹.

Ein in Ammoniak sehr leicht lösliches Kupferoxydsalz, das zu seiner Auflösung und der der Zellulose weniger Ammoniak braucht, als in den deutschen Patenten 140 347 und 189 359 (s. S. 237 und 246) angegeben ist, wird dadurch erhalten, daß bei der Fällung des Kupfersalzes Alkalikarbonat zugegen ist. Man löst z. B. 370 g gepulvertes kristallisiertes Kupfersulfat in 2 l Wasser, nimmt dann 175 ccm Natronlauge 40° Bé und gibt davon zu der Sulfatlösung 130 ccm, die man mit 1500 ccm Wasser verdünnt hat. Dazu setzt man 25 g Natriumbikarbonat, die in Wasser gelöst sind,

und den Rest der Natronlauge. Man trennt dann die Flüssigkeit von dem gebildeten Kupferniederschlage und setzt, um das Abpressen zu erleichtern, 200 g feingeschnittene Zellulose zu. Das Gemisch von Kupfersalz und Zellulose preßt man möglichst trocken, gibt dazu 600 ccm Ammoniak vom spez. Gew. 888 = 172 g NH_3 und verrührt möglichst gleichmäßig. Um die Kohlensäure und das basische Sulfat zu neutralisieren, gibt man noch 48 ccm Natronlauge zu, worauf vollkommene Lösung eintritt. Man erhält so spinnbare, viskose Lösungen von 15 %, die infolge ihres geringen Gehaltes an Ammoniak und ihres hohen Zellulosegehaltes mit viel schwächeren Fällbädern Fäden geben als andere Lösungen. Den Lösungen können auch andere organische Stoffe zugesetzt werden.

**Nach British Cellulose Syndicate Ltd.
und V. E. Mertz.**

151. British Cellulose Syndicate Ltd. und V. E. Mertz. Verbesserungen in der Herstellung einer ammoniakalischen Kupferoxydlösung.

Franz. P. 411 592, brit. P. 1148¹⁹⁰⁹, amer. P. 954 984 (E. Mertz).

Zur Herstellung einer haltbaren ammoniakalischen Kupferoxydlösung ist es notwendig, in der Lösung ein Dissoziationsgleichgewicht aufrecht zu halten und ihr genügend Sauerstoff zuzusetzen, um das Kupfer in Lösung zu halten. Dies wird dadurch erreicht, daß 1 % Glycerin, Aceton oder weinsaures Alkali und 1—2 % Salz einer Persäure, z. B. Ammoniumpersulfat, zugesetzt werden. So hergestellte Lösungen sind monatelang bei gewöhnlicher Temperatur haltbar. Der allmählich sich entwickelnde Sauerstoff wirkt günstig bei der Auflösung der Zellulose.

**Nach Chemische Fabrik Bettenhausen
Marquart & Schulz.**

152. Chemische Fabrik Bettenhausen Marquart & Schulz in Cassel-Bettenhausen. Verfahren zur Darstellung haltbarer Lösungen von Kupferoxydammoniak.

Österr. P. 41 720, franz. P. 399 911, schweiz. P. 45 290,
brit. P. 4872¹⁹⁰⁹.

Die auf bekannte Weise bereiteten Lösungen von Kupferoxydammoniak besitzen eine sehr geringe Haltbarkeit, d. h. ihre

Fähigkeit, Zellulose zu lösen, nimmt sehr schnell ab, wodurch die Verwendung zur Fabrikation künstlicher Seide stark beeinträchtigt wird. Diese Unbeständigkeit beruht darauf, daß schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei etwas erhöhter Temperatur rascher Kupferhydroxyd aus der Lösung abgeschieden wird.

Es wurde nun gefunden, daß sich die Haltbarkeit der Kupferoxydammoniaklösungen durch Zusatz organischer Stoffe erhöhen läßt. Als besonders geeignet haben sich die mehratomigen Alkohole, wie Glycerin und Mannit, die Zuckerarten, wie Traubenzucker, Milchzucker und Rohrzucker, sowie die Kohlehydrate, wie Stärke und Dextrin, und schließlich die Gummiarten erwiesen.

Es wurde ferner gefunden, daß sich ein weiterer sehr erheblicher Vorteil erzielen läßt, wenn man die oben angeführten Substanzen nicht erst nachträglich zu den fertigen Lösungen zusetzt, sondern schon bei deren Bereitung mitverwendet. Die Bildung des Kupferoxydammoniak wird hierdurch nicht nur bedeutend beschleunigt, sondern es lassen sich auch ohne jede Kühlung Lösungen von erheblich höherem Kupfergehalt als sonst, und zwar solche von 5 % und darüber mit Leichtigkeit erzielen.

Zur Erzielung der Haltbarkeit genügt bereits ein Zusatz von 1—2 % der angeführten Substanzen. Kupferoxydulammoniak ist, wie festgestellt wurde, in den Lösungen nicht vorhanden.

Nach Foltzer.

153. Joseph Foltzer in Tagolsheim, Ober-Elsaß. Verfahren zur stetigen Herstellung von Kupferoxydammoniak.

D.R.P. 229 677 Kl. 12 n vom 4. IV. 1908.

Bekanntlich wird Kupferoxydammoniak hergestellt, indem man Kupferspäne in eine Ammoniakflüssigkeit von 18—24° Bé einbringt, das Ganze in einem Kessel oder einer Kolonne während 12—18 Stunden mit Luft umspült, um eine Oxydation zu bewirken, und die durch chemische Reaktion erzeugte Wärme durch Kühlen des Kupferoxydammoniakbehälters auf höchstens + 4° C. zu beschränken.

Die vorliegende Erfindung besteht hingegen in einem Verfahren, bei dem eine Außenkühlung des Reaktionsbehälters wegfällt und das Kupfer nicht mehr in eine gegen Wärmeerzeugung zu schützende Ammoniakflüssigkeit eintaucht.

Zur praktischen Ausführung dient die folgende Einrichtung.
Die zur Erzielung von Kupferoxydammoniak nötige Ammoniakflüssigkeit wird aus einem Behälter a (Fig. 103) durch einen

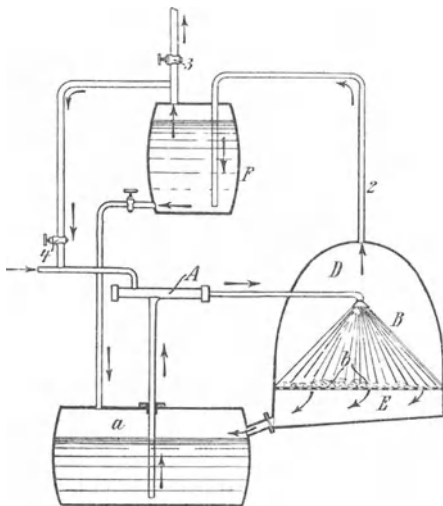


Fig. 103.

oder mehrere mit Luft gespeiste Injektoren A angesaugt und ihr Strahl B auf ein von Kupferspänen b reichlich bedecktes, in einem geschlossenen Raum D sich befindendes Sieb gerichtet. Hierdurch bildet sich Kupferoxydammoniak, das über die Kupferspäne hinwegrieselt und in den Behälter a zurückfließt. Das während der Kupferoxydammoniakbildung frei gewordene Ammoniakgas zieht durch Rohr 2 ab und wird zum Teil im Behälter F von reinem Wasser aufgenommen, der Rest durch den Regulierhahn 3 ins Freie gelassen oder in einem Schwefelsäurebad aufgefangen, größtenteils aber mit der frisch eintretenden Luft durch den Regulierhahn 4 wieder angesaugt und in den Apparat D zurückgeführt, so daß sich die Kupferspäne in einem mit Ammoniakgas möglichst gesättigten Medium befinden. Es wird nun so stetig weitergearbeitet, bis die Kupferoxydammoniaklösung ein spezifisches Gewicht von etwa 1,004/1,005 (bei + 20° C. gemessen) zeigt. Dann wird das im Behälter F aufgefangene Ammoniak dem im Behälter a befindlichen Kupferoxydammoniak beigegeben. Es entsteht hierdurch ein zum Lösen der Zellulose nachteiliges Verdünnen des Kupferoxydammoniaks, so daß vor dem Auflösen das noch fehlende Kupfer beigegeben werden muß.

Der Arbeitsvorgang und die Ergebnisse im Betrieb ohne jede künstliche Kühlung sind die folgenden:

Der Behälter a enthält z. B. 50 l Ammoniak von 20° Bé.

Im geschlossenen Reaktionsapparat D sind etwa 100 kg Kupferspäne, die das Sieb E reichlich bedecken und dem Strahl B sowie der durchrieselnden Flüssigkeit eine möglichst große Fläche darbieten. Die Anfangstemperatur im Arbeitsraum, im Luftkessel, in den Apparaten und Flüssigkeiten ist $+ 18^{\circ}$ C.

Bei Anwendung nur eines Reaktionsapparates ist die Zeitdauer zur Gewinnung von 50 l Kupferoxydammoniak annähernd 18 Stunden. Nachdem der Reaktionsapparat D etwa 1 Stunde in Tätigkeit ist, steigt die Temperatur im Behälter a um 4° C, auch die in 2 austretende, mit Ammoniak geschwängerte Luft hat dann eine Temperatur von $+ 19$ — 20° C. Eine weitere Temperaturzunahme findet nicht statt. Gegen Ende des Prozesses, wenn die erhaltene Kupferoxydammoniaklösung ein spez. Gewicht von etwa 1,004/1,005 (bei 20° C. festgestellt) erreicht, geht die Temperatur wieder nach und nach auf $+ 18^{\circ}$ C. zurück. Ein Zersetzen der Lösung findet jedoch bei diesem Temperaturwechsel nicht statt, was dem Umstand zuzuschreiben ist, daß die Reaktion in einem mit Ammoniakgas möglichst gesättigten Medium stattfindet.

Patentanspruch: Verfahren zur stetigen Herstellung von Kupferoxydammoniak, dadurch gekennzeichnet, daß zum Zwecke der Vermeidung einer äußeren Kühlung des Reaktionsgefäßes und der Erzielung einer möglichst ammoniakarmen Lösung das Kupfer in einer mit Ammoniakgas gesättigten Atmosphäre in großer Fläche von Ammoniakflüssigkeit von oben durchrieselt wird.

Nach Bernstein.

154. Henry Bernstein in Philadelphia. Herstellung von Cuprammoniumlösung.

Amer. P. 965 273.

Das gewöhnliche Verfahren, Cuprammoniumlösungen herzustellen, besteht darin, daß man ein Gemisch von metallischem Kupfer und Ammoniak mit Luft behandelt. Dies Verfahren liefert nur etwa $2\frac{1}{2}$ % Kupfer enthaltende Lösungen. Bessere Resultate werden erzielt, wenn bei der Herstellung der Lösung niedrige Temperaturen eingehalten werden (unter 5° C.). Der Erfinder erhält 4 %ige und stärkere Lösungen, die bei gewöhnlicher Temperatur beständig sind dadurch, daß er unter Zusatz von Zuckerarten arbeitet. Er nimmt wäßriges Ammoniak (20 %), setzt dazu

etwa 2 % Zucker, Melasse u. dgl. und gibt die Lösung zu 16 bis 20 %ige Ammoniakflüssigkeit. Das Gemisch wird in einem geeigneten Behälter mit Kupfer in Form von Streifen oder Spänen in Berührung gebracht, und dann wird Luft durch die Flüssigkeit geleitet. In der Flüssigkeit kann ein hoher Prozentsatz Zellulose gelöst werden, die Lösung ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig.

155. Henry Bernstein in Philadelphia. Herstellung von Cuprammoniumlösungen.

Amer. P. 965 557, franz. P. 418 282, brit. P. 15 991¹⁸⁹⁰.

Das Verfahren wird wie das vorstehende ausgeführt unter Verwendung von Melasse, auf deren Gehalt an nicht kristallisierendem Zucker, an Invertzucker und Kalisalzen Wert gelegt wird. Es werden 5 und 6 % Kupfer enthaltende Lösungen erzielt, die bei gewöhnlicher Temperatur etwa 8 % Zellulose lösen. Die Lösungen zeigen hohe Viskosität.

Nach Bronnert.

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

D.R.P. 109 996 Kl. 29 vom 2. V. 1899, österr. P. 3638 Kl. 29, franz. P. 278 371, amer. P. 646 381, brit. P. 13 331¹⁸⁹⁹.

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 Viskosedarstellung 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—20 Moleküle Ammoniakgas kommen.

Zur Verwendung kann gelangen: Baumwolle, Zellstoff oder auch Zellulosehydrat irgendwelcher Art. Auch Hydrozellulose (nach Girard aus Zellulose durch Tränken mit 2 %iger Salzsäure, Trocknen bei 60—80° und Waschen erhalten) liefert nach vorstehendem Verfahren bis zu 12 und mehr Prozent 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 $\text{C}_6\text{H}_8\text{Na}_2\text{O}_5$ mit 1 Molekül Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$) 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.

Nach Bemberg.

157. J. P. Bemberg, Akt.-Ges. in Barmen-Rittershausen. Verfahren zur Herstellung von in Ammoniak löslichen Zelluloseprodukten.

D.R.P. 162 866 Kl. 29b vom 29. IX. 1900.

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 dargebotene 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 Mercerisierungswirkung 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° Bé (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 herbeiführenden Menge Wasser behandelt wird.

158. J. P. Bemberg, Akt.-Ges. in Barmen-Rittershausen. Verfahren zur Herstellung von Kupferhydroxydzellulose. D.R.P. 174 508 Kl. 29 b vom 23. II. 1905, Zus. z. D.R.P. 162 866 vom 29. IX. 1900.

Das Verfahren des Hauptpatentes (s. vorstehend) 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.

Nach Mahler.

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

Österr. P. 18 454 Kl. 29 b.

Statt Zellulose in Kupferoxydammoniak aufzulösen oder mercerisierte Zellulose nach dem Zusammenreiben mit gepulvertem Kupfersulfat oder einem anderen Kupferoxydsalz direkt in Ätznatronlösung zu lösen (s. D.R.P. 109 996, S. 228), 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 wäßrigen Lösung möglichst vollständig, wodurch

auch zugleich der größte Teil der schädlichen Ätznatronlauge entfernt wird. Auf diese Art vorbehandelte Zellulose löst sich hochprozentig in Ätzammoniak.

Herstellung von Kupferoxydammoniakzelluloselösung.

Es folgen nun die Verfahren, welche die Herstellung von Kupferoxydammoniakzelluloselösung zum Gegenstand haben.

Nach Société générale pour la fabrication des matières plastiques.

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

D.R.P. 113 208 Kl. 29 b vom 15. VII. 1899, brit. P. 14 525¹⁸⁹⁹,
österreich. 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 irgendwelcher 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.

Ogleich dieses Resultat mit Hilfe eines Gefäßes irgendwelcher 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 nachstehender Zeichnung dargestellt ist.

Fig. 104 stellt einen vertikalen Längsschnitt dar, Fig. 105 und 106 sind Durchschnitte eines Vierweghahnes.

Der Apparat besteht aus fünf Gefäßen (Fig. 104), 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 beendet 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 beschreiben und ihre Tätigkeit zu erklären. Der obere Teil jedes dieser Gefäße ist mit zwei Öffnungen versehen, deren erstere e bzw. e¹ zur Einführung der Grundstoffe und deren zweite f bzw. f¹ abwechselnd zum Ein- und Austritt der Luft dienen. Der untere Teil jedes dieser Gefäße ist mit einem Rohrstutzen g bzw. g¹ versehen, durch welche die Gefäße c und d in Verbindung gesetzt werden, und ferner mit Rohren h bzw. h¹, welche mit Entleerungshähnen versehen sind. Oberhalb der unteren Rohre befinden sich in einer gewissen Entfernung vom Boden durchlöcherter Scheidewände i k und i¹ k¹. 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 Scheidwand i k, hierauf durch den Kanal $g g^1$ in das Gefäß d und endlich durch die Scheidwand $i^1 k^1$ treiben. Sobald alle Flüssigkeit in das Gefäß g eingetreten ist, wird die mit Ammoniak beladene Luft einen Ausweg suchen,

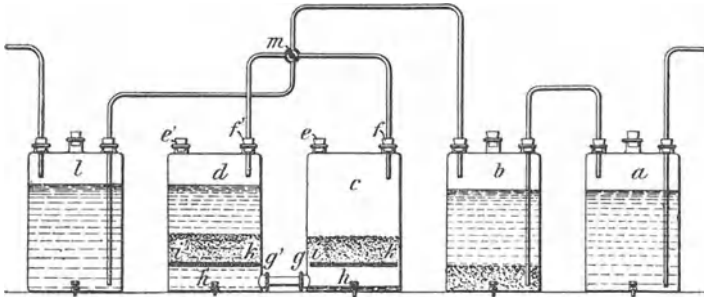


Fig. 104.

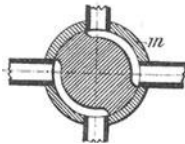


Fig. 105.

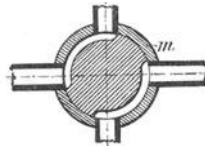


Fig. 106.

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. 105 und 106 dargestellten Hahnes. Die in Fig. 105 angedeutete Stellung leitet das Gas in das Gefäß c, die in Fig. 106 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 irgendwelche 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.

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 g¹) 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 brit. P. 14 525¹⁸⁹⁹ (J. Chaubet) beschreibt noch eingehender die Vorrichtung zum Vermahlen der Zellulose mit der Kupferlösung und Kippgefäße zur Umschaltung des Mehrweghahnes.

Nach Langhans.

161. Rudolf Langhans in Berlin. Verfahren zur Bereitung konzentrierter Lösungen von Kohlehydraten mittels Kupferoxydammoniak bzw. Nickeloxydulammoniak. D.R.P. 140 347 Kl. 29 b vom 8. VI. 1899, amer. P. 672 946.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Bereitung von Lösungen der Zellulose und Seide mittels Kupferoxydammoniak bzw. Nickeloxydulammoniak und besteht in dem Ver-

fahren, 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 mittels Wasser, 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“ (vgl. Beilstein, 3. Aufl., Bd. I. S. 1073 unter 1), d. h. Zellulose irgendwelcher 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 u. dgl.

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 Nickelammoniumverbindung überhaupt weniger lösungskräftig als die Kupferammoniumverbindung; auch spricht die Bereitungsweise des Nickelhydroxyduls als sehr wich-

tiger 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%igen 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 (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 bzw. Nickeloxydulammoniak, dadurch gekennzeichnet, daß man das Lösemittel in Gegenwart von freiem Kupferhydroxyd bzw. 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 Linkmeyer.

162. Société générale de la soie artificielle Linkmeyer, Société anonyme in Brüssel. Verfahren zur Auflösung von Zellulose in Kupferoxydammoniak.

D.R.P. 183 153 Kl. 29 b vom 3. VI. 1904, amer. P. 795 526, österr. P. 46 701, franz. P. 346 722, brit. P. 4755 und 4756¹⁹⁰⁵.

Bekanntlich kann man aus Zellulose, die in Kupferoxydammoniak aufgelöst wird, künstliche Fäden mit Seidenglanz erzeugen, wenn man die Zellulose aus der Lösung wieder zur Absecheidung bringt.

In großen Mengen ist die Zellulose in der für diese Fabrikation geeigneten Konzentration ohne weiteres in Kupferoxydammoniak nicht gut löslich. Man behauptet, daß eine solche Auflösung unter Umständen 8 Tage in Anspruch nehmen kann. Zur Erleichterung dieser Auflösung hat man schon eine Reihe Verfahren vorgeschlagen. Die meisten beruhen auf der kräftigen Einwirkung fixer Alkalien vor der Auflösung, durch welche zuvor eine Hydratisierung der Zellulose eintritt.

Diese Verfahren zeigen alle erhebliche Nachteile, indem sie teils umständlich sind, zum Teil auch, namentlich bei Anwendung stark oxydierend wirkender Mittel, Lösungen von geringer Viskosität ergeben.

Das vorliegende Verfahren weist diese Nachteile nicht auf. Es wird dadurch eine Lösung von außerordentlich großer Viskosität erzielt, außerdem erfolgt die Auflösung schnell und sicher. Dieser Effekt wird erzielt durch Anwendung desselben Lösungsmittels in verschiedener Konzentration, indem zwei Bäder benutzt werden, deren erstes nur dazu dient, die Fasern zu lockern und Kupferoxyd chemisch mit der Faser zu verbinden, während das zweite zur wirklichen Auflösung der Zellulose dient.

Es wurde nämlich gefunden, daß die Lösung der Zellulose sehr gut und schnell erfolgt, wenn man die Baumwolle, nachdem sie gebleicht oder abgekocht worden ist, nicht unmittelbar auflöst, sondern eine Zeitlang trocken oder feucht in ein Kupferoxydammoniakbad von geringer Konzentration einlegt, welches mit etwas Natronlauge versetzt ist. Der Zusatz von Natronlauge hat den Zweck, während des Aufquellens der Zellulose eine gleich-

zeitige Ablagerung von Kupfer herbeizuführen, wodurch ein vorzeitiger Lösungsprozeß vermieden wird und nur eine wesentliche Lockerung der Fasern erfolgt, da das Kupferoxyd mit der Faser eine chemische Verbindung eingeht. Dieses Verhalten ist für den erzielten Effekt von besonderer Wichtigkeit und ein solcher beispielsweise nicht zu erhalten, wenn man in bekannter Weise die Zellulose zuerst in wenig Kupferoxydammoniak — ohne Zusatz von Natronlauge — einweicht und dann in der Hauptmenge des Lösungsmittels löst. Die Faser wirkt nämlich durch den Zusatz von Natronlauge anziehend auf das im ersten Bade enthaltene Kupferoxyd, so daß die Faser das Bad gewissermaßen auslaugt und fast sämtliches Kupfer, welches in ihm enthalten war, auf der Faser abgelagert wird. In diesem Zustande lösen sich die Fasern bei der darauf folgenden Einwirkung des eigentlichen Lösungsbades schnell und sicher auf. Es werden Lösungen erhalten von gleichmäßiger Beschaffenheit und außerordentlich guter Spinnbarkeit. Die Auflösung geht dabei so schnell vor sich, daß die Temperatur ziemlich nebensächlich ist. Es wurde beobachtet, daß die Auflösung bei 10—15° noch sehr gut gelingt.

Es werden z. B. etwa 7 g entfettete oder gebleichte Baumwolle in etwa 150—180 ccm Kupferoxydammoniak, welches ungefähr 12 g Kupfer und 90 g Ammoniak im Liter enthält und dem vorher etwa 6 ccm Natronlauge von 40—50° Bé zugesetzt wurden, eingelegt. Nachdem die Baumwolle etwa 2—3 Stunden oder auch länger in diesem Bade gelegen hat, haben sich die Fasern bedeutend gelockert, und das vom Ammoniak gelöste Kupferoxyd hat sich auf der Faser abgelagert; sie hat infolgedessen ein tiefblaues Aussehen. Das Fasermaterial wird nunmehr herausgenommen, abgepreßt und in 100 g Kupferoxydammoniak, welches im Liter ungefähr 16—18 g Kupfer und 200 g Ammoniak enthält, gelöst. Es entsteht sehr bald eine dickflüssige, sehr stark fadenziehende Lösung, welche u. U. mit Wasser verdünnt werden kann. Diese Lösung wird gut filtriert und kann dann auf Kunstfäden weiter verarbeitet werden.

Patentanspruch: Verfahren zur Auflösung von Zellulose in Kupferoxydammoniak, dadurch gekennzeichnet, daß die Zellulose zunächst behufs Aufquellung der Faser und Ablagerung von Kupfer auf derselben einige Zeit in ein Natronlauge enthaltendes, weniger konzentriertes Kupferoxydammoniakbad eingelegt und

hierauf in einer konzentrierten Kupferoxydammoniaklösung vollständig in Lösung gebracht wird.

163. Société générale de la soie artificielle Linkmeyer, Société anonyme in Brüssel. Verfahren zur Überführung ammoniakalischer Kupferoxydzelluloselösungen in eine für die Fabrikation von künstlichen Fäden besonders geeignete Form.

D.R.P. 183 557 Kl. 29 b vom 7. IV. 1904, amer. P. 852 126.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren, das eine fadenziehende, viskose Lösung ergibt, die sich gut filtrieren läßt, und die außerdem, was von besonderem Vorteil ist, einen ganz geringen Prozentsatz von Ammoniak enthält. Es wurde nämlich gefunden, daß man den Zelluloselösungen einen sehr großen Teil des Ammoniaks entziehen kann, der vorher zur Auflösung der Zellulose nötig war, ohne daß eine Ausscheidung der Zellulose stattfindet.

Zur Entziehung des Ammoniaks bedient man sich der Luftleere. Wird diese durch eine entsprechend gebaute Pumpe erzeugt, so kann man die abgesaugten Ammoniakgase sofort wieder in Wasser lösen. Man kann infolgedessen zur Auflösung der Zellulose außergewöhnlich starke Ammoniaklösungen verwenden, wodurch eine gute Auflösung der Zellulose bewirkt wird, ohne daß hierbei ein Verlust an Ammoniak eintritt. Die Ausführung des Verfahrens geschieht am besten derart, daß die Masse in einem geeigneten Vakuumapparat unter Luftleere durchgearbeitet wird, wobei dafür Sorge getragen wird, daß die Temperatur der Lösung nicht zu sehr sinkt.

Die Eigenschaft der Zellulose, sich während der oben beschriebenen Behandlung nicht auszuscheiden, ist umso überraschender, als es feststeht, daß eine Kupferoxydammoniakzelluloselösung sich schon bei einigem Stehen an der Luft mit einem Häutchen ausgeschiedener Zellulose überzieht. Bei der Behandlung im Vakuum tritt dies nicht ein, sondern die Masse bleibt vollkommen homogen und die Zellulose gelöst. Die Lösung wird durch das Verfahren natürlich verhältnismäßig reicher an Zellulose und stellt eine dickflüssige Masse dar, die bei Berührung mit Fällmitteln sehr leicht erstarrt und auch aus diesem Grunde zur Herstellung von Fäden sehr gut geeignet ist. Außerdem hat das vorliegende Verfahren den Vorteil, daß die als Ausgangsmaterial

dienende ammoniakreiche Lösung dünnflüssig ist und sich leicht filtrieren läßt. Dickflüssig wird sie erst nach der Entziehung des Ammoniaks. Ein weiterer wesentlicher Vorteil besteht darin, daß man das Ammoniak in reiner freier Form durch einfaches Absaugen wieder gewinnt, während es bei den bisherigen Verfahren als entsprechendes Salz mit Kupfer verunreinigt im Fällungsbad enthalten ist und aus diesen Verbindungen nach bekannten chemischen Methoden erst frei gemacht werden muß.

Patentanspruch: Verfahren zur Überführung ammoniakalischer Kupferoxydzelluloselösungen in eine für die Fabrikation von künstlichen Fäden besonders geeignete Form, dadurch gekennzeichnet, daß der Zelluloselösung vor ihrer Weiterverarbeitung auf Fäden durch Absaugen im Vakuum Ammoniak entzogen wird, wobei die Masse zur Erleichterung der Ammoniakentziehung gerührt oder geknetet werden kann.

164. Société générale de la soie artificielle Linkmeyer, Société anonyme in Brüssel. Verfahren zur Überführung ammoniakalischer Kupferoxydzelluloselösungen in eine für die Fabrikation von künstlichen Fäden besonders geeignete Form.

D.R.P. 187 313 K, 29 b vom 9. VI. 1904, Zus. z. P. 183 557 vom 7. IV. 1904, amer. P. 852 126.

Die im Hauptpatent (siehe vorstehend) beschriebene Entfernung des Ammoniaks erfolgt bequemer, wenn man der Lösung entsprechende Mengen von Luft zuführt. Voraussetzung ist, daß diese Luft sehr gut mit der Lösung gemischt wird. Dabei tritt schon ohne Anwendung von Vakuum eine genügende Herabsetzung der Alkalität ein, und zwar ohne daß eine Ausscheidung der Zellulose stattfindet, sofern man die Operation nicht zu lange fortsetzt. Es ist klar, daß an Stelle von Luft auch jedes andere neutrale Gas Verwendung finden kann.

Das Verfahren kann auch mit dem im Patent 183 557 beschriebenen derart vereinigt werden, daß man die Lösung zuerst im Vakuum behandelt und dann der Einwirkung der Luft aussetzt. Es gelingt jedoch auch in umgekehrter Weise, d. h. durch Einblasen von Luft und darauffolgende Anwendung des Vakuums, eine entsprechende Herabsetzung der Alkalität zu erzielen.

Man hat es durch das neue Verfahren in der Hand, jeden gewünschten Grad der Alkalität herbeizuführen. Hierdurch wird die Ausführung des in dem Hauptpatent beschriebenen Verfahrens wesentlich erleichtert.

Patentanspruch: Ausführungsform des Verfahrens nach Patent 183 557 zur Überführung ammoniakalischer Kupferoxydzelluloselösungen in eine für die Fabrikation von künstlichen Fäden besonders geeignete Form, dadurch gekennzeichnet, daß der Kupferoxydammoniakzelluloselösung Ammoniak durch Einblasen von Luft entzogen wird.

165. R. Linkmeyer. Verfahren zur Herstellung haltbarer Lösungen zum Verspinnen und für andere Zwecke. Amer. P. 962 770, franz. P. 404 372, brit. P. 14 112¹⁹⁰⁹, schweiz. P. 48 679 (Ph. Friedrich), D.R.P. 237 716, Glanzfäden-Akt.-Ges., Berlin.

Zur Herstellung haltbarer ammoniakalischer Kupferoxydzelluloselösungen hat man diesen bereits Kohlehydrate einverleibt (s. S. 248). Es wurde gefunden, daß für denselben Zweck auch andere organische Stoffe mit Vorteil verwendbar sind, z. B. mehrwertige Alkohole, wie Mannit. Der Zusatz dieser Stoffe liefert Lösungen, die viel höhere Temperaturen vertragen als solche mit reiner Zellulose. Die Stoffe können der fertigen Lösung zugesetzt werden oder auch in irgendeinem Stadium der Herstellung der Zelluloselösung. Neben den mehrwertigen Alkoholen können auch Kohlehydrate, wie Zucker oder Gummiarten, verwendet werden. Es werden z. B. 400 kg Kupfersulfat in Wasser gelöst und mit 240 ccm Natronlauge 38° Bé, die mit Wasser verdünnt sind, gemischt. Dann werden 20 g Dextrin, Rohrzucker oder Mannit, in Wasser gelöst, zugesetzt, die von dem gebildeten Kupferhydroxyd aufgenommen werden. Man trägt dann 200 g fein verteilte Baumwolle ein, trennt in der Presse die Flüssigkeit von dem Festen und löst den Rückstand in 1000 ccm Ammoniakflüssigkeit spez. Gew. 910. Mit dem Ammoniak oder bald nach dessen Zusatz werden weitere Mengen der genannten organischen Stoffe zugesetzt. Man erhält vollkommen homogene Spinnlösungen.

Nach Friedrich.**166. E. W. Friedrich.** Verfahren zur Herstellung von Zelluloselösung mittels Alkylamine.Franz. P. 357 171, amer. P. 813 878, brit. P. 17 164¹⁹⁰⁵.

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° Bé. 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.

167. E. W. Friedrich. Verfahren zur Herstellung von Zelluloselösungen für die Fabrikation künstlicher Seide.Franz. P. 364 066, brit. P. 6072¹⁹⁰⁶.

Zellulose, die durch Behandlung mit wäßriger Chlor- oder Chlorkalklösung oder mit Natronlauge 30° Bé oder mit Schwefelsäure 50° Bé in Oxy-, Hydro-, Hydrat- oder kolloidale Zellulose übergeführt ist, wird in ammoniakalischen oder Alkylaminlösungen basischer Kupfersalze, z. B. von basischem Kupferkarbonat, -sulfat, -phosphat oder -acetat aufgelöst. Ist die Temperatur nicht zu hoch, so erhält man Lösungen von 10% und mehr Zellulose. Die Lösungen sind fünfmal länger haltbar als die bekannten Lösungen bei derselben Temperatur. Molekulare Verhältnisse

brauchen bei ihrer Herstellung nicht innegehalten zu werden. Als Fällmittel dienen Säuren, Alkalien, Salzlösungen, Kohlenwasserstoffe, Alkohol usw. Die gefällten Fäden werden auf Bobinen gewickelt und da nach dem bekannten Verfahren weiter behandelt.

168. E. W. Friedrich in Blaton (Belgien). Verfahren zur Herstellung von ammoniakarmen Metallammoniak-Zelluloselösungen.

D.R.P. 189 359 Kl. 29 b vom 12. XII. 1905, franz. P. 372 002, brit. P. 27 727¹⁹⁰⁶, amer. P. 850 571.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von ammoniakarmen Metallammoniak-Zelluloselösungen, bei dem eine wesentlich geringere Menge Ammoniak verwendet werden kann, als im allgemeinen bisher erforderlich war.

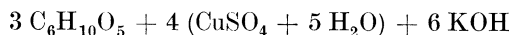
Bei der bisher üblichen Art der Herstellung derartiger Lösungen war es, um eine vorzeitige Koagulierung zu vermeiden, notwendig, bei einem gewissen Zellulosegehalt der Lösung eine bestimmte Menge überschüssigen Ammoniaks zu verwenden. Dieses überschüssige Ammoniak konnte zwar nach Neutralisierung wieder gewonnen werden, es traten aber hierbei die bei derartigen Operationen unvermeidlichen Verluste ein; außerdem ging das Neutralisierungsmittel verloren. Man konnte nicht den Weg einschlagen, zunächst eine konzentrierte Lösung der Zellulose herzustellen, was schon an und für sich technische Schwierigkeiten bietet, und diese Lösungen dann durch Wasserzusatz auf den gewünschten Gehalt zu verdünnen, weil hierbei sehr leicht eine Wiederausscheidung der Zellulose eintrat.

Es hat sich nun als möglich erwiesen, eine Lösung von gleichem Zellulosegehalt wie die bisher üblichen, aber unter Verwendung wesentlich geringerer Mengen Ammoniak, z. B. nur der Hälfte, in der Weise herzustellen, daß man, anstatt die gesamte Lösung auf einmal herzustellen, zunächst nur einen Teil der aufzulösenden Zellulose zur Herstellung einer Lösung mit dem üblichen Gehalt an Ammoniak verwendet, dieser Lösung aber alsdann den Rest der Zellulose in einzelnen Teilmengen gleichzeitig mit neuen Mengen Ammoniak zuführt, wobei das Ammoniak an Konzentration abnimmt.

Wenn man eine 5%ige Zelluloselösung nach den bisher üblichen Verfahren herstellen wollte, so mußte man auf 50 g Zellulose

1 l gewöhnliche Ammoniakflüssigkeit rechnen. Nach dem vorliegenden Verfahren kann man dagegen zur Lösung der gleichen Menge mit 500 ccm der gleichen Ammoniakflüssigkeit auskommen und den Rest durch Wasser ersetzen.

Man kann beispielsweise wie folgt verfahren. Auf 50 g hydratisierter Zellulose wird basisches Kupfersulfat nach dem durch die Formel



bestimmten Verhältnis ausgefällt. Die so präparierte Zellulose wird in vier gleiche Teile geteilt. Von diesen Teilen wird einer in 250 ccm Ammoniakflüssigkeit von 18—20° B \acute{e} gelöst. Zu der so erhaltenen Lösung fügt man nach und nach die drei anderen Teile, und zwar unter gleichzeitigem Zusatz von im ganzen nochmals 250 ccm der gleichen Ammoniakflüssigkeit, die man auf die einzelnen Anteile der Zellulose verteilt, und zwar derart, daß die Ammoniakflüssigkeit für jede folgende Menge mit Wasser stärker verdünnt wird als für die vorhergehende, und daß schließlich die gesamte Flüssigkeitsmenge 1 l beträgt. Man hat nur darauf zu achten, daß bei dem letzten Anteil die Ammoniakflüssigkeit noch im Verhältnis Wasser : Ammoniakflüssigkeit wie 1 : 1 bis 1 : $\frac{3}{4}$ verdünnt wird, weil bei Anwendung schwächerer Ammoniakflüssigkeit leicht eine Koagulierung der Lösung eintreten kann. Die erhaltene Lösung wird filtriert, wobei es genügt, sie durch ein Metalltuch mit der Maschenweite 160—180 laufen zu lassen, und bildet dann eine gut spinnbare viskose und hältbare Flüssigkeit, die in üblicher Weise zu Kunstfäden, Films o. dgl. weiter verarbeitet werden kann.

In analoger Weise verfährt man, wenn man von den anderen zur Herstellung der in Betracht kommenden Produkte dienenden Materialien, wie Zellulose anderer Beschaffenheit, Seide o. dgl., ausgeht; ebenso kann die Einführung der Metallverbindungen in beliebiger anderer bekannter Weise geschehen.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von ammoniakarmen Metallammoniak-Zelluloselösungen unter absatzweisem Auflösen von Zellulose bei Gegenwart von Kupferhydroxyd oder anderen Metallverbindungen, die in ammoniakalischer Lösung Zellulose zu lösen vermögen, dadurch gekennzeichnet, daß man aus einem Teil des zu lösenden Materials, wie Zellulose, Seide o. dgl.,

in Gegenwart von Kupferhydroxyd o. dgl. eine ammoniakalische Lösung in den bisher üblichen Mengenverhältnissen herstellt und zu dieser Lösung absatzweise den Rest des Materials mit den entsprechenden Kupferhydroxydmengen o. dgl. und gleichzeitig weitere Mengen Ammoniak unter stets zunehmender Verdünnung des letzteren hinzufügt, dabei aber eine Ausfällung durch übermäßige Verdünnung des Ammoniaks vermeidet.

Nach Glanzfäden-Aktien-Gesellschaft.

169. Glanzfäden-Aktien-Gesellschaft in Berlin. Verfahren zur Herstellung haltbarer Spinnlösungen für Kunstfäden u. dgl.

D.R.P. 228 872 Kl. 29 b vom 20. II. 1908, österr. P. 46 861, franz. P. 400 321 (Ph. Friedrich), schweiz. P. 45 764, brit. P. 4104¹⁹⁰⁹, amer. P. 945 559 (R. Linkmeyer).

Es wurde gefunden, daß Kupferoxydammoniakzelluloselösungen, die wegen ihrer Wärmeempfindlichkeit sonst nur unter guter Kühlung hergestellt und aufbewahrt werden können, einen hohen Grad von Beständigkeit erlangen, wenn ihnen andere Kohlehydrate einverleibt werden. Sie vertragen dann ohne Schädigung Temperaturen von 30—40° und können infolgedessen ohne jede Kühlung aufbewahrt werden. Dazu kommt, daß die hergestellten Produkte eine außerordentliche Wasserfestigkeit und Elastizität aufweisen. Feine daraus gewonnene Fasern kleben nicht aneinander und besitzen einen sehr starken Seidenglanz. Die Verarbeitung der Lösungen gestaltet sich sehr einfach; denn die aus ihnen geformten Gebilde werden merkwürdigerweise beim einfachen Verdunsten des Ammoniaks an der Luft vollkommen durchsichtig und behalten diese wertvolle Eigenschaft bei allen folgenden Operationen bei. Ähnliche Gebilde konnten bisher aus reinen Kupferoxydammoniakzelluloselösungen nur durch Koagulieren mittels Alkalien erhalten werden; aber auch diesen sind die nach der Erfindung erhältlichen Produkte an Festigkeit und Elastizität überlegen. Sie können zudem ohne jede vorherige Entkupferung getrocknet werden, ohne ihre Durchsichtigkeit einzubüßen, während die auf bekannte Weise aus reinen Zelluloselösungen hergestellten Produkte unter gleichen Verhältnissen undurchsichtige spröde Massen bilden würden. Dieser Umstand

ist von besonderer Wichtigkeit; denn die Fertigstellung z. B. von Kunstfäden erfordert nach dem Spinnen eine Reihe von Operationen, die man bisher unmittelbar nach dem Spinnen, also unter Verhältnissen vornehmen mußte, unter denen die Fäden besonders empfindlich sind. Arbeitet man dagegen nach dem vorliegenden neuen Verfahren, so hat man es vollständig in der Hand, die Aufarbeitung der Rohfäden vor oder nach dem ersten Trocknen vorzunehmen; denn diese sind, wie sich aus vorstehendem ergibt, auch nach dem Trocknen, und zwar vermöge der dadurch gewonnenen Widerstandsfähigkeit, ganz besonders zur Aufarbeitung geeignet. Für das neue Verfahren können die meisten Kohlehydrate angewandt werden. Sehr gute Resultate werden erzielt mit Hexosen, Hexobiosen oder Polysacchariden. Man wendet etwa 25 % vom Gewicht der Zellulose an, z. B. wird in einer Knetmaschine auf eine der üblichen Weisen eine Kupferoxydammoniakzelluloselösung von 7 % Zellulose bereitet, wobei man zwecks Erhöhung der Löslichkeit des Kupferoxydhydrates dem Ammoniak eine geringe Menge Glycerin zusetzt. Es ist dann nicht mehr Ammoniak (reines NH_3) nötig, als das Gewicht der Zellulose ausmacht. Der so innerhalb kurzer Zeit ohne jede Kühlung gewonnenen Lösung fügt man ungefähr 35 % vom Gewicht der Zellulose an Kartoffelsirup nach und nach zu, worauf man das Ganze noch einige Zeit durchknetet. Die Masse ist dann zur Verwendung fertig.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung haltbarer Spinnlösungen für Kunstfäden u. dgl., dadurch gekennzeichnet, daß auf übliche Weise gewonnene Kupferoxydammoniakzelluloselösungen mit Kohlehydraten versetzt werden.

170. Glanzfäden-Aktien-Gesellschaft in Berlin. Verfahren zur Herstellung haltbarer Spinnlösungen für Kunstfäden u. dgl.

D.R.P. 230 141 Kl. 29 b vom 31. III. 1908, Zus. z. P. 228 872 vom 20. II. 1908, franz. P. 10 723, Zus. z. P. 400 321 (Ph. Friedrich), brit. P. 7617¹⁹⁰⁹, schweiz. P. 48 576, amer. P. 979 013 (R. Linkmeyer), österr. P. 47 147 (Ph. Friedrich).

Durch das Hauptpatent (s. vorstehend) ist ein Verfahren zur Herstellung haltbarer Spinnlösungen für Kunstfäden u. dgl. ge-

schützt, das darin besteht, daß Lösungen von Zellulose in Kupferoxydammoniak andere Kohlehydrate hinzugesetzt werden. Es wurde nun gefunden, daß Lösungen mit denselben wertvollen Eigenschaften dadurch erhalten werden können, daß man zur Auflösung in dem Kupferoxydammoniak solche Stoffe verwendet, die beide Kohlehydratarten bereits enthalten, und zwar im besonderen Pflanzenteile, die tunlichst frei von Farbstoffen und Eiweißarten sind. So werden mit Reisschalen, die als Abfall beim Entschälen der Reiskörner gewonnen werden, die besten Ergebnisse erzielt. Dabei wurde festgestellt, daß es zweckmäßig ist, durch Behandlung mit chemischen Mitteln, z. B. Kochen und Bleichen, denjenigen Teil der Extraktstoffe, der weniger fest mit der Rohfaser gebunden ist, zu entfernen. Der für die Produkte des neuen Verfahrens wertvollere Teil bleibt hierbei an die Faser gebunden. Man kocht z. B. Reisschalen unter Zusatz von Alkalien ab, bleicht sie dann weiß und wässert die Masse schließlich gut aus. Darauf bringt man die Schalen in Kupferoxydammoniak zur Auflösung; diese ist nach kurzer Zeit vollendet. Die auf diese Weise erhaltene Lösung hat dieselben wertvollen Eigenschaften wie die nach dem Verfahren des Hauptpatentes hergestellten Lösungen.

Patentanspruch: Abänderung des durch das Patent 228872 geschützten Verfahrens zur Herstellung haltbarer Spinnlösungen für Kunstfäden u. dgl., dadurch gekennzeichnet, daß man Pflanzenteile, die neben Zellulose andere Kohlehydrate enthalten, nachdem sie durch Kochen und Bleichen aufgeschlossen und entfärbt sind, in Kupferoxydammoniaklösungen auflöst.

Nach Guadagni.

171. Dr. Giuseppe Guadagni in Fivizzano, Italien. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen.

D.R.P. 216 669 Kl. 29 b vom 18. I. 1908, franz. P. 386 339, schweiz. P. 42 305, amer. P. 977 863, 978 878, brit. P. 1265¹⁹⁰⁸, 12 253¹⁹⁰⁸.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen, die zur Erzeugung

von Kunstseide dienen sollen, sowie eine Vorrichtung zur Ausführung dieses Verfahrens.

Bei dem Verfahren wird die bekannte Tatsache benutzt, daß die Auflösung von Zellulose in Kupferoxydammoniak durch Temperaturniedrigung begünstigt wird. Das Verfahren wird folgendermaßen ausgeführt: Die mehrmals gewaschene, mit Wasser getränkte Zellulose wird über dem Kupferoxydammoniak, der Schweizerschen Lösung, gelagert. Die Lösung enthält zweckmäßig ungelöstes Kupferhydroxyd, dessen Gegenwart bekanntlich die Löslichkeit der Zellulose in der Schweizerschen Lösung erheblich erhöht. Durch die Lösung wird Luft geblasen, die ihr einen Teil ihres Ammoniaks in Gasform entzieht. Der mit Ammoniakgas beladene Luftstrom dringt nun in die oberhalb der Lösung liegende feuchte Zellulose ein und sättigt das dieser anhängende Wasser mit Ammoniak. Die von Ammoniak befreite Luft entweicht aus dem Behälter.

Durch die Entwicklung von Ammoniak aus der Lösung wird diese einer Abkühlung unterworfen, die bekanntlich zum guten Verlauf der Reaktion erforderlich ist. Das Durchlüften der Zellulose und das teilweise Verdampfen des ihr anhaftenden Ammoniaks im Luftstrom bewirkt eine Abkühlung auch der Zellulose, die ihre spätere Auflösung erheblich beschleunigt. Die Durchdringung der Zellulose mit Ammoniak vor ihrer Umsetzung mit Kupferhydroxyd bringt ferner, wie bekannt, den günstigen Effekt mit sich, die Reaktionsdauer stark zu vermindern und eine höhere Ausbeute zu bewirken.

Zur Ausführung des Verfahrens bedient man sich zweckmäßig einer Vorrichtung, wie sie in einer Ausführungsform in Fig. 107 und 108 dargestellt ist. Auf den Lösungsbehälter 1 ist ein nach oben sich verjüngender Aufsatz 7 aufgesetzt, der oben durch einen Deckel verschlossen ist. Im Lösungsbehälter liegt die Rührwelle 2 mit Mischflügeln 4. In dem Aufsatz 7 liegt ein Flügelboden zur Aufnahme der feuchten Zellulose, der aus einer durch Handgriff 9 von außen drehbaren Welle 10 besteht, um die in gleichmäßigen Abständen (zweckmäßig gelochte) Böden 8 angeordnet sind. Am Boden des Behälters 1 liegt das Luftzuführungsrohr 5; der Deckel ist von dem Luftableitungsrohr 11 durchsetzt.

Die feuchte Zellulose wird auf die Böden 8 gelegt; darauf wird ein Luftstrom durch die Lösung im Behälter 1 geblasen,

der nun, mit Ammoniak beladen, die Zellulose durchdringt, sich mit Ammoniak sättigt und abkühlt, um durch das Rohr zu entweichen. Die so vorbehandelte Zellulose wird dann durch Drehen der Welle 10 in die im Behälter 1 befindliche abgekühlte Schweizerische Lösung fallen gelassen, mit der sie mittels der Rührvorrichtung innig durchgemischt wird.

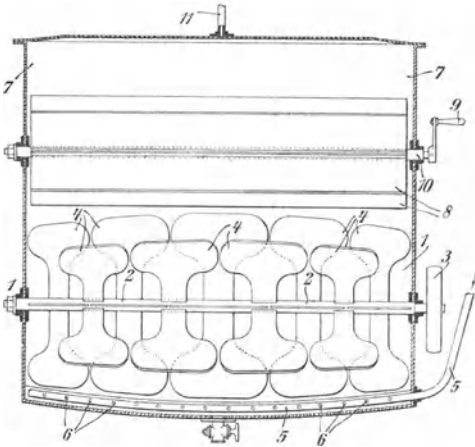


Fig. 107.

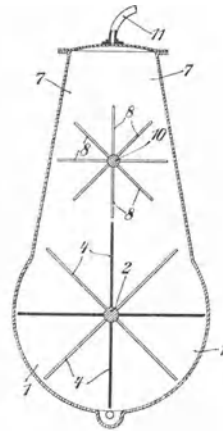


Fig. 108.

Ausführungsbeispiel: In 35 kg Ammoniak von 24° Bé werden 2,5—3 kg Kupferhydroxyd suspendiert, von dem sich ein Teil auflöst. Über der Lösung werden 5 kg Baumwolle gelagert, die vorher in Wasser eingeweicht wurde und infolgedessen etwa 5 kg Wasser enthält. Nun wird während ungefähr einer halben Stunde Luft durch die Lösung geblasen, die hierdurch etwa 35 % ihres Gehaltes an NH_3 verliert und sich dabei von 20° auf 10° abkühlt. Das Ammoniakluftgemisch wird durch die feuchte Baumwolle geführt. Durch die Wiederverdampfung eines Teils des anfangs sich in dem anhaftenden Wasser lösenden Ammoniaks wird die Baumwolle auf etwa 10° abgekühlt. Nach einer halben Stunde wird der Luftstrom abgestellt und nun die Baumwolle in die Lösung fallen gelassen, mit der sie zusammen mit dem überschüssigen Kupferhydroxyd 2—3 Stunden lang verrührt wird. Man erhält so eine Kupferoxydammoniakzelluloselösung, die 12,5 bis 13 % Zellulose enthält.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen, dadurch gekennzeichnet, daß zum Zweck leichterer Umsetzung bei niedriger Temperatur die feuchte Zellulose über der Schweizerschen Lösung gelagert und Luft durch letztere geblasen wird, die dann, mit Ammoniak beladen, durch die feuchte Zellulose hindurchgeführt wird, worauf letztere in die Lösung eingebracht wird.

2. Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in halber Höhe eines hohen, in seiner unteren Hälfte mit einer Rührvorrichtung versehenen Behälters mit Luftzuführung am Boden und Luftabführung am Deckel ein von außen kippbarer, zweckmäßig gelochter Boden angeordnet ist.

Das französische, schweizerische, die amerikanischen Patente und das britische 12 253¹⁹⁰⁸ betreffen auch eine Spinnvorrichtung. Eine Röhre hat nach oben gerichtet eine Anzahl absperrender Ansätze, die die Spinndüsen tragen. Die Spinndüsen ragen in aufrechtstehende Glasröhren, denen die Fällflüssigkeit, ein Gemisch von Schwefel- und Salzsäure, zugeführt wird. In diesen Röhren steigt der ausgefällte Faden nach oben, geht zunächst in der Luft über eine Walze, durch die er feiner ausgezogen wird, und wird dann auf eine in Wasser laufende Spule aufgewickelt. Diese Spule wird durch eine sie berührende Walze in Umdrehung versetzt. (3 Zeichnungen.)

Nach Pawlikowski.

172. Rud. Pawlikowski in Görlitz. Verfahren zur Herstellung von Zelluloselösungen.

D.R.P. 222 624 Kl. 29 b vom 22. V. 1908, franz. P. 403 488, schweiz. P. 49 399, österr. P. 49 170.

Mit vorliegender Neuerung wird zur Bereitung von Lösungen von Kohlehydraten, wie Zellulose, Baumwolle, Papierstoff, Leinen Ramiefasern u. dgl., Kupferoxychlorid im Verein mit Ammoniakflüssigkeit benutzt. Zu diesem Zweck löst man Kupferoxychlorid in einer genügenden Menge wäßrigem Ammoniak, gibt die Zellulose hinzu, schüttelt gut durch und stellt das Gemisch kalt; nach einigen Stunden hat sich alles fast restlos gelöst.

Die Lösung geht nach dem neuen Verfahren schneller von-

statten als nach den bisher bekannter Methoden, wie folgende Vergleichsversuche ergaben. Da nach allgemeiner Ansicht die Lösbarkeit von Kupfersalzen in Ammoniak für Baumwolle dem Kupfergehalt der betreffenden Salze proportional ist, so wurden je 110 cem Ammoniak von etwa 0,93 spezifischem Gewicht und je 6,2 g gewöhnliche käufliche Baumwoll-Verbandwatte nebeneinander mit folgenden Mengen der nachstehenden Salze, deren Kupfergehalt durch Analyse bestimmt wurde, vermischt:

1. mit 5,5 g Kupferkarbonat von etwa 54 % Kupfergehalt,
2. mit 4,8 g Kupferhydroxyd von etwa 62 % Kupfergehalt,
3. mit 6,1 g basisch-unterschwefelsaurem Kupfer von etwa 49 % Kupfergehalt,
4. mit 5,6 g basisch-schwefelsaurem Kupfer von etwa 53 % Kupfergehalt,
5. mit 5,9 g Kupferoxychlorid von etwa 51 % Kupfergehalt.

Alle fünf Proben enthalten also dieselbe Gewichtsmenge Kupfer, nämlich 3 g. Sie wurden gut durchgeschüttelt und kaltgestellt.

Die Probe Nr. 5 löste in etwa einer halben Stunde die ganze Baumwolle zu einer klaren, blauen, gut spinnbaren Flüssigkeit. Die Proben 1—4 ließen dagegen erst nach etwa einer Stunde den Beginn des Lösens erkennen, das noch nach etwa drei Stunden nicht vollständig beendet war.

Hieraus geht hervor, daß die Verwendung einer ammoniakalischen Kupferoxychloridlösung die vorherige Überführung der Zellulose in Dinatrium-Hydrozellulose oder die bekannte energichere Vorbehandlung der Zellulose mit oxydierenden oder reduzierenden Bleichmitteln entbehrlich macht, ferner die Dauer der Auflösung wesentlich abkürzt und auf einfache Weise klare, gut spinnbare Lösungen ergibt.

Die erforderlichen Mengen von Kupferoxychlorid und Ammoniak hängen naturgemäß von der Natur und Aufbereitung der jeweils gebrauchten Fasersorten ab und lassen sich leicht durch einige Vorversuche feststellen. Die Kupferoxychloridmenge richtet sich weiterhin auch nach der verwendeten Salzsorte; denn es gibt bekanntlich etwa fünf verschiedene Kupferoxychloride, die sich durch ihren Gehalt an Kupferoxyd und an Kristallwasser unterscheiden. Ihr Kupfergehalt schwankt zwischen etwa 44 und 65 %.

Im allgemeinen sind zur Lösung von 100 g entfetteter, vorgebleichter, käuflicher Verbandwatte ungefähr 90 g Kupferoxychlorid und etwa 850—900 ccm Ammoniak von ungefähr 0,93 spezifischem Gewicht nötig, wobei die für die Fadenbildung erforderliche Dünflüssigkeit durch entsprechendes Hinzufügen von Wasser zur Lösung erzielt wird. Das Kupferoxychlorid kann mit einem oder mehreren anderen Kupferoxydsalzen und mit Kupferoxychlorür, Kupferoxyd, Kupferoxydul, Kupferkarbonat usw. gemischt verwendet werden.

Als Fällflüssigkeit beim Verspinnen eignen sich die bekannten Reagentien, wie Essigsäure, verdünnte Salz- und Schwefelsäure usw.

Die erhaltenen Fäden sind von gutem Glanz, Festigkeit und Elastizität und stehen den im Handel befindlichen Kunstseiden hierin in nichts nach.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Zelluloselösungen, dadurch gekennzeichnet, daß Zellulose beliebiger Herkunft in ammoniakalischen Lösungen oder Suspensionen von Kupferoxychlorid mit oder ohne Anwesenheit anderer Kupferverbindungen, wie Kupferchlorür, Kupferoxychlorür, Kupferoxydul, Kupferhydroxyd, Kupferkarbonat, aufgelöst wird.

Nach Follet und Ditzler.

173. Pierre Follet und Godefroid Ditzler in Verviers, Belg.

Verfahren zur Herstellung von Fäden.

D.R.P. 223 294 Kl. 29 b vom 8. X. 1907, Zus. z. P. 211 871 vom 6. XI. 1906, franz. P. 382 859, schweiz. P. 41 238, brit. P. 22 753¹⁹⁰⁷.

Bei dem durch Patent 211 871 (s. S. 459) geschützten Verfahren zur Herstellung von Fäden aus reinem Fibroin wird als Lösungsmittel für das Fibroin eine Lösung von Kristallen benutzt, die durch Einwirkung von Ammoniakgas auf eine Lösung von Nickelsulfat oder einem anderen äquivalenten Sulfat erhalten werden.

Diese Lösungen sind gegenüber den bisher auf die gebräuchliche Art erhaltenen Metalloxydammoniaklösungen metallreich und frei von Ammoniaküberschüssen.

Bei der Herstellung künstlicher Seide aus Zellulose als Grundstoff wird die Zellulose u. a. in einer Lösung von Kupferoxydammoniak aufgelöst. Verfährt man dabei in der gebräuchlichen

Weise, so ist der Gehalt der Lösungen an Metall beschränkt, denn die als Ausgangsmaterial dienenden wäßrigen Ammoniaklösungen enthalten selbst nur eine begrenzte, von der Temperatur abhängige Ammoniakmenge.

Wenn man aber den Ammoniakgehalt der Lösungen durch Mitwirkung von Kälte erhöht, so wird zwar auch der Gehalt der Lösungen an gebundenem Metall vergrößert, aber es ist dann unerlässlich, denselben Kältegrad sowohl während der ganzen Zeit der Auflösung der Zellulose als auch während der Spinnarbeit beizubehalten, da jede Temperaturerhöhung eine Ammoniakentwicklung und damit eine Zersetzung des Lösungsmittels zur Folge hat. Dabei scheidet sich eine gewisse Metallmenge aus, wodurch das Lösungsvermögen des Lösungsmittels für die Zellulose entsprechend vermindert wird. Aus diesem Grunde müssen die auf bekannte Weise hergestellten Kupferoxydammoniaklösungen in der Praxis einen Ammoniaküberschuß enthalten.

Dieser Ammoniaküberschuß macht nun besonders starke Koagulationsbäder mit einem hohen Gehalt an Schwefelsäure, und zwar bis zu 70 %, erforderlich. Dabei veranlaßt aber der hohe Gehalt des Fällbades an Säure eine derartige Wärmeentwicklung bei der Neutralisierung des Ammoniaks, daß der erzeugte Zellulosefaden stark angegriffen und geschwächt wird.

Dieser Nachteil wird gemäß der vorliegenden Erfindung dadurch vermieden, daß man zur Herstellung der Zelluloselösungen die durch Einwirkung von Ammoniak auf Kupfersalzlösungen erhältlichen blauvioletten Kristalle verwendet.

Diese Kristalle lassen sich bei der Normaltemperatur von 15—20° herstellen und enthalten sämtliches Ammoniak an Metall gebunden, so daß ihre wäßrigen Lösungen auch bei dieser Temperatur kein Ammoniak abgeben und sich nicht zersetzen. Die so erhaltenen Kupferoxydammoniaklösungen lösen die Zellulose viel schneller als die auf die bisher übliche Weise gewonnenen und ermöglichen bei den verschiedenen Arbeitsvorgängen (Auflösung der Zellulose und Verspinnung) ein Arbeiten bei gewöhnlicher Temperatur ohne Kühlvorrichtungen. Die Zelluloselösungen können außerdem lange Zeit, und zwar ohne Anwendung von Kälte und ohne Veränderung zu erleiden, aufbewahrt werden. Sie lassen sich selbst nach mehreren Tagen ohne jede Schwierigkeit verspinnen.

Die Beschaffenheit der erhaltenen Fäden ist ebenfalls besser, weil zur Koagulation schwachsaure Fällbäder genügen und diese eine schädliche Wirkung auf die regenerierte Zellulose nicht ausüben.

Bei der praktischen Ausführung der Erfindung löst man zuerst z. B. Kupfersulfat in Wasser auf, und zwar im Verhältnis von 20 g Salz zu ungefähr 100 g Wasser, und leitet dann Ammoniakgas in die Lösung ein, wodurch sich kleine dunkle, blauviolette Kristalle bilden, die man von der Lösung trennt. Diese Kristalle werden nunmehr in Wasser aufgelöst, und zwar unter Zusatz von 2—3 g Natronhydrat. Die Lösung ist bei einem Verhältnis von 70—80 g Kristallen auf 100 g Wasser gesättigt. Sie ist imstande, Zellulose rasch in etwa 2 Stunden zu ungefähr 5 % zu lösen. Eine größere Zellulosemenge benötigt für die Auflösung längere Zeit. Die Lösungen sind genügend flüssig und lassen sich bei geringem Druck gut verspinnen.

Patentanspruch: Abänderung des durch Patent 211 871 geschützten Verfahrens zur Herstellung von Fäden, darin bestehend daß man an Stelle von Fibroin Zellulose unter Zusatz von Natriumhydroxyd in wäßrigen Lösungen derjenigen Kristalle auflöst, die durch Einleiten von Ammoniakgas in Kupfersalzlösungen gewonnen werden, und die so erhaltenen Lösungen in üblicher Weise verspinnt.

Nach Boucquey.

174. G. Boucquey. Verfahren zum Auflösen von Zellulose durch ein beliebiges Kupfersalz.

Franz. P. 376 065.

Läßt man Zellulose in einem Gemisch aus Kupfersalz und Ammoniak aufquellen, dem man Ätzalkali zusetzt, und gibt man zu der aufgequollenen Zellulose eine kleine Menge Ätzalkali, das man mit etwas Wasser oder Ammoniak oder beiden versetzt hat, so erhält man sofort eine vollkommene, konzentrierte Lösung von 6—8 % und mehr. Man löst z. B. Kupferacetat in 100 T. Ammoniak, dazu gibt man 100 T. Wasser und 10 T. flüssiges Ätznatron. In diese Flüssigkeit gibt man 14 T. Zellulose. Hierbei tritt keine Lösung ein; gibt man aber zu der Mischung nach Aufquellen

der Zellulose 5 T. flüssiges Ätznatron, das man mit 10 T. Wasser und 10 T. Ammoniak verdünnt hat, so löst sich die Zellulose fast augenblicklich. Das Verfahren ist ausführbar mit einfach entfetteter Zellulose ohne besondere Vorbehandlung. Das Ammoniak wird sehr verdünnt angewendet. Man erhält Lösungen, die haltbarer und viskoser sind als die in üblicher Weise gewonnenen.

Nach Hömberg.

175. R. Hömberg. Herstellung von Fäden, Films und anderen Zelluloseprodukten aus Zelluloselösungen.

Amer. P. 983 139. D R.P. 237 717 Kl. 29 b vom 5. VIII. 1909.

Fäden oder andere Produkte aus Kupferoxydammoniakzelluloselösungen werden beträchtlich wertvoller, wenn ein Aldehyd, z. B. Formaldehyd, oder eine Aldehydverbindung der Lösung vor dem Verspinnen zugesetzt wird. Der in üblicher Weise hergestellten Lösung werden z. B. 10 % der 40%igen Formaldehydlösung zugesetzt. Die Lösung wird durch diesen Zusatz chemisch verändert; man sieht dies daraus, daß die mit Aldehyd behandelten Lösungen nach dem Eintrocknen auf einer Glasplatte klare, transparente Häutchen hinterlassen, während ohne Aldehydzusatz milchige, trübe Films erhalten werden. Die neuen Produkte haben weicheren Griff, größeren Glanz und höhere Festigkeit als die in üblicher Weise hergestellten.

Nach Wetzel.

176. J. Wetzel. Verbesserung in der Herstellung kupferoxydammoniakalischer Zelluloselösung.

Franz. P. 423 510.

Es wurde gefunden, daß der Ammoniakgehalt einer ammoniakalischen Kupferoxydzelluloselösung, der nach den bisherigen Annahmen mindestens 6 % betragen muß, damit die Zellulose gelöst bleibt, auf 3 % herabgesetzt werden kann. Eine solche höchstens 3 % Ammoniak enthaltende Zelluloselösung kann durch reines Wasser von 30—75° gefällt werden.

177. J. Wetzel. Verfahren zur Herstellung kupferoxyd ammoniakalischer Zelluloselösung.

Franz. P. 424 293.

Eine Kupferoxydammoniakzelluloselösung mit höchstens 3⁰/₀ Ammoniakgehalt wird an der Luft koaguliert.

Nach Rheinische Kunstseide-Fabrik Akt.-Ges.

178. Rheinische Kunstseide-Fabrik Akt.-Ges. in Aachen. Verfahren zur Herstellung viskoser Zelluloselösungen.

Franz. P. 405 571, D.R.P. 231 652 Kl. 29 b vom 5. V. 1909, 236 537 vom 1. VIII. 1908 und D.R.P. 237 816 vom 23. III. 1910, brit. P. 18 342¹⁹⁰⁹ (auch O. Müller).

Bei diesem Verfahren wird von festem, trockenem Kupfersalz ausgegangen. Übergießt man dieses mit Ätzalkali und setzt man Ammoniak zu, so löst sich die dann eingebrachte Zellulose oder der Zelluloseersatz aus Baumwollsamenschalen sofort zu einer viskosen Lösung. Die Temperatur ist ohne Einfluß auf die Reaktion und ihre Dauer, man findet vielmehr, daß die durch die Umsetzung der Reagentien entwickelte Wärme durch die Umwandlung der Zellulose wieder absorbiert wird. Es finden folgende Temperaturänderungen statt: Bringt man das Kupfersalz mit der alkalischen Flüssigkeit zusammen, so zeigt die Mischung stets eine Temperatur von 20—30° C. Gibt man Ammoniak dazu, so fällt die Temperatur auf 5—10° C. Der Zusatz der Zellulose setzt die Temperatur noch weiter herab, und nach der Umwandlung der Zellulose in eine viskose Lösung ist die mittlere Temperatur 10—14° C., ohne daß gekühlt ist. Die Lösung liefert Produkte von gutem Glanz und großer Widerstandsfähigkeit. Als Fällmittel dienen saure, alkalische oder alkalisch-alkoholische Flüssigkeiten, allein oder mit Salzen gemischt. Je nach dem verwendeten Zellulosematerial nimmt man zur Herstellung der Lösung 1 T. Zellulose, 1—3 T. Kupfersulfat, 2—4 T. Natronlauge 21° Bé und 5—15 T. Ammoniak 25° Bé. Zu dem Zelluloselösungsmittel kann man Stoffe von verschiedener chemischer Wirkung setzen, z. B. Alkohol, Essigsäure, Zucker oder Körper, die wie Weinsäure oder Zitronensäure die Fällung des Kupferoxydhydrates durch Alkalien verhindern.

Auch Oxalsäure ist verwendbar. Das aus Kupfersulfat, Ammoniak und fixem Alkali hergestellte Lösungsmittel muß stark auf etwa 0° abgekühlt werden, ehe die Zellulose eingebracht wird. Bei der Auflösung der Zellulose selbst braucht nicht wie bei anderen Verfahren gekühlt zu werden. Beim Abkühlen der Kupferlösung scheiden sich Kristalle ab, die abfiltriert werden, und zwar vor dem Eintragen der Zellulose, da sonst die Kristalle Zellulose mit niederreißen.

Nach Hanauer Kunstseidefabrik G. m. b. H.

179. Hanauer Kunstseidefabrik G. m. b. H. in Groß-Auheim. Verfahren zur Herstellung einer für die Gewinnung von Kunstseide u. dgl. geeigneten Kupferoxydammoniakzelluloselösung.

D.R.P. 231 693 Kl. 29 b vom 3. V. 1906, brit. P. 10 164¹⁹⁰⁷, amer. P. 840 611 (E. Eck und E. Bechtel), franz. P. 377 326.

Es ist bekannt, die Löslichkeit der Zellulose in Kupferoxydammoniak dadurch zu steigern, daß man in Gegenwart von freiem, d. h. ungelöstem Kupferhydrat arbeitet. Die Ausführung geschieht, indem man Kupferhydrat mit der zehnfachen Menge von 25%igem wäßrigem Ammoniak so lange mazeriert, bis sich Kupferhydrat nicht mehr löst; dann wird die Zellulose in Portionen eingetragen.

Es ist nun gefunden worden, daß diese Arbeitsweise vereinfacht und die Arbeitsdauer erheblich abgekürzt werden kann, indem man zunächst die Zellulose mit wäßrigem Ammoniak tränkt, dann Kupferhydroxyd zufügt und das Ganze mechanisch durcharbeitet.

Es werden z. B. 30 kg Baumwolle in einer Mischtrommel mit 500 kg 15%igem Ammoniak übergossen und 15 kg Kupferoxyd in Form des Hydrates zugefügt. Nachdem die Trommel geschlossen worden ist, wird umgerührt, wodurch innerhalb einer Stunde eine etwa 6%ige Zelluloselösung erhalten wird.

Das Verfahren gestaltet sich insofern einfacher als die bisher übliche Arbeitsweise, als die portionenweise Zugabe eines der Agentien wegfällt, so daß besondere Vorkehrungen zur Verhütung von Ammoniakverlusten überflüssig werden.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung einer für die Gewinnung von Kunstseide u. dgl. geeigneten Kupferoxydam-

moniakzelluloselösung, dadurch gekennzeichnet, daß man die Zellulose zuerst mit Ammoniaklösung tränkt und dann Kupferhydroxyd zusetzt.

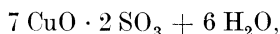
180. Hanauer Kunstseidefabrik G. m. b. H. in Groß-Auheim b. Hanau a. M. Verfahren zur Herstellung von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen unter Benutzung von basischem Kupfersulfat.

D.R.P. 235 219 Kl. 29 b vom 21. I. 1909.

Es ist bekannt, ammoniakalische Lösungen von basisch schwefelsaurem Kupfer, das aus Kupfersulfatlösungen und Kalilauge erhalten wurde, als Lösungsmittel für Zellulose zu verwenden (vgl. Erdmann, Anorganische Chemie, 3. Aufl., S. 692). Konzentrierte Zelluloselösungen konnten aus den klaren ammoniakalischen Lösungen dieses basisch schwefelsauren Kupfers indessen nicht gewonnen werden, weil das Salz in Ammoniak sehr schwer löslich ist und infolgedessen nur zellulosearme Lösungen liefert. Nur wenn man das basisch schwefelsaure Kupfer auf der Faser selbst erzeugt, indem man Baumwolle mit Kupfervitriol tränkt und dieses bis zur Bildung von basischem Sulfat mit Ätzkali fällt, ist die Herstellung konzentrierter Zelluloselösungen möglich. Dabei bildet sich aber Kaliumsulfat, das als Fällmittel für Zelluloselösungen den Lösungsvorgang erschwert.

Es wurde nun gefunden, daß man zur Erzielung technisch wertvoller konzentrierter Zelluloselösungen von isoliertem basischem Kupfersulfat ausgehen kann, wenn man dasjenige basische Kupfersulfat verwendet, das durch Fällen heißer Vitriollösungen mit Ammoniak oder Soda erhalten wird, und dieses basische Sulfat zusammen mit der Baumwolle in einer zur Lösung des Kupfers nicht hinreichenden Menge Ammoniak zur Reaktion bringt.

Das auf diese Weise gewonnene basische Kupfersulfat bietet den Vorteil eines chemischen Individuums



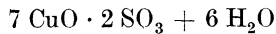
das konstante Zusammensetzung aufweist, wodurch die Sicherheit des Verfahrens natürlich sehr erhöht wird. Es ist ferner gegen Wärme bis zu 150° vollkommen beständig, während sich Kupferhydrat sehr leicht in schwarzes, in Ammoniak unlösliches Hydrat verwandelt. Außerdem zeigen die daraus hergestellten Zellulose-

lösungen eine solche Beständigkeit gegen Temperaturerhöhungen, daß man sie ohne Schädigung auf 60° erwärmen kann.

Die Weiterverarbeitung geschieht in der für Kupferoxydammoniakzelluloselösungen bekannten Weise.

Beispiel: Zu 162 kg Baumwolle (schwach gebleicht) wird basisches Kupfersulfat in Pastenform in einer Menge gebracht, die einer Zugabe von 90 kg Kupfer entspricht. Nachdem man noch 2000 l 20⁰/iges Ammoniak zugefügt hat, rührt oder schüttelt man um. Nach einer halben Stunde ist alles gelöst. Durch Verdünnen der so erhaltenen Lösung mit etwa 1000 l Wasser erhält man eine brauchbare, spinnfähige Kupferoxydammoniakzelluloselösung.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen unter Benutzung von basischem Kupfersulfat, dadurch gekennzeichnet, daß man letzteres in der Form benutzt, die der Formel



entspricht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man 5 Mol. Zellulose und 7 Mol. des genannten Sulfats mit einer solchen Menge von Ammoniak versetzt, die nicht hinreicht, um das Kupfersulfat allein zu lösen.

Fällen von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen durch hauptsächlich saure Mittel.

Das Fällen von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen mit hauptsächlich sauren Mitteln behandeln besonders die nachfolgenden Verfahren.

Nach Bronnert, Fremery und Urban.

181. 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. 125 310 Kl. 29b vom 19. X. 1900, brit. P. 4303¹⁹⁰¹, österr. P. 6150, amer. P. 698 254.

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, wengleich 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.

Nach Foltzer und Weiss.

182. J. Foltzer und E. Weiss in Basel. Einrichtung zur Herstellung von Fäden aus koagulierter Zellulose. Schweiz. P. 37 584.

Die Spinnöffnung für die Kupferoxydammoniakzelluloselösung befindet sich in einem Fällbade aus Säure mindestens 250 mm unter dem Flüssigkeitsspiegel, um mit einem Bade eine ausreichende Fällung zu erzielen. Der Faden wird über einen V förmigen Führer, der die Säure zurückhält, und eine Glaswalze in ein heraushebbares Sieb gebracht, welches sich in einem Bade aus konzentrierter Kalilauge befindet. Hier wird die Fällung beendet. In dem Kalilaugebade bleibt der Faden etwa eine Stunde, er wird dann mit verdünnter Oxalsäure gewaschen, aufgespult und unter starker Spannung getrocknet. Das Produkt soll biegsam und elastisch sein. (1 Zeichnung.)

Nach Société anonyme „La soie nouvelle“.

183. Société anonyme „La soie nouvelle“. Verfahren zur Herstellung glänzender Gespinnstfasern aus Lösungen von Zellulose in Kupferoxydammoniak. Franz. P. 365 057, brit. P. 9254¹⁹⁰⁶ (J. A. M. J. Vermeesch), amer. P. 836 620.

Als Fällmittel dient eine durch vorsichtiges Vermischen von Glycerin mit konzentrierter Schwefelsäure und Zusatz weiteren

Glyzerins erhaltene Mischung von Glyzerinschwefelsäure (37,5 %), Wasser (37,5 %) und Glyzerin (25 %). Dies Gemisch fällt sehr rasch und energisch, das Glyzerin macht den Faden weich, löst Kupferoxyd gut auf und hindert das Zusammenkleben der Fäden auf der Bobine. Die Fäden werden zur Entfernung der Schwefelsäure mit Lösungen neutraler Salze nachbehandelt. Auch alkalisch gemachtes Glyzerin wird vorgeschlagen.

Nach Boucquey.

184. G. Boucquey. Verfahren zur Herstellung glänzender Kunstseidefäden.

Franz. P. 368 706.

Das bekannte Fällen von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen durch Säuren bewirkt eine Entfernung von Kupfer und Ammoniak und dadurch eine gewisse Korrosion des Fadens. Ein festerer und besserer Faden wird erzielt, wenn mit sehr verdünnten Säuren gefällt wird, denen eine gewisse Menge Zucker, Melasse oder Glukose zugesetzt ist. Verdünnte Säuren von 20 bis 30° ohne Zucker fällen die Zellulose unvollständig und es findet immer eine gewisse Zersetzung der ausgefallten Zellulose statt. Zuckerzusatz gibt eine vollständige Fällung, vermeidet jede Zersetzung der gefällten Zellulose und jede schädliche Einwirkung der Säuren. Die damit erhaltenen Fäden sind weicher und fester als die bekannten. Nach der Fällung werden die Fäden auf eine Walze aufgewickelt, die sich in verdünnter Säure dreht. Dadurch wird das noch anhängende Kupfer und Ammoniak entfernt. Dann wird gewaschen und gebleicht, z. B. mit Natriumbisulfit.

Nach Lecoëur.

185. A. Lecoëur. Herstellung künstlicher Seide.

Franz. P. 381 939, brit. P. 18 936 ¹⁹⁰⁷, amer. P. 967 397.

Lösungen von Zellulose in kolloidalem Kupferoxydammoniak werden durch Lösungen von Alkalibisulfaten gefällt. Die Fällbäder werden so stark angewendet, daß sofortige Fällung eintritt. Die aus dem ersten Fällbad kommenden Fäden werden auf eine Spule aufgewickelt, die in ein zweites, verdünnteres Bisulfatbad taucht. Man erhält weiche, elastische und sehr widerstandsfähige Fäden.

Das amer. P. erwähnt als zweites Bad auch Ätzalkalilauge für die Herstellung künstlichen Roßhaares.

Nach Friedrich.

186. Ph. Friedrich. Verfahren zur Herstellung von Zellulosegebilden.

Franz. P. 403 427, schweiz. P. 48 335, brit. P.
11 700 ¹⁹⁰⁹.

Gewisse Chloride von Erdalkalimetallen, z. B. Chlorcalcium, oder von Metallen der Magnesiumgruppe, z. B. Chlormagnesium, oder die Chloride der Erdmetalle wie Chloraluminium können mit Vorteil zum Fällern von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen benutzt werden. Man erhält besonders elastische und vollkommen durchsichtige Fäden, welche sogleich nach ihrer Fällung eine Festigkeit besitzen, die man bei Verwendung von Ätzalkalilösungen als Fällmittel nicht erzielt. Vorteilhaft wendet man die Fällbäder schwach sauer, und zwar salzsauer, an und hält sie während des Fällens schwach sauer. Man benutzt konzentrierte Lösungen der genannten Chloride, die kalt oder warm sein können. Die Erstarrung tritt augenblicklich ein, so daß die Arbeit sehr schnell vor sich geht. Den Zelluloselösungen oder den Fällbädern können Alkohole, Kohlehydrate, Gummiarten usw. zugesetzt werden.

Nach Hanauer Kunstseidefabrik G. m. b. H.

187. Hanauer Kunstseidefabrik G. m. b. H. in Groß-Auheim b. Hanau. Verfahren zur Herstellung glänzender Fäden aus Kupferoxydammoniakzelluloselösungen.

D.R.P. 221 041 Kl. 29b vom 6. IX. 1908.

Die bekannten Fällmittel für Kupferoxydammoniakzelluloselösungen, die Säuren und Laugen erweisen sich insofern als nachteilig, als sie wegen ihrer ätzenden Eigenschaften das darin nötige Hantieren erschweren. Ferner koagulieren diese Chemikalien dicke Fäden nie sofort ganz durch. Deshalb ist es auch in der Regel nicht angängig, den Faden sofort nach dem Entstehen zu waschen, vielmehr ist zumeist erst nach einer Nachkoagulation der Faden fest genug, um einer weiteren Behandlung durch Wasser usw. unterworfen werden zu können. Schließlich können durch Laugen

nicht ganz feine und feinste Fädchen erzielt werden, wenn man nicht das Streckspinnverfahren anwendet.

Es wurde gefunden, daß die sauren schwefligsauren Salze als Fällmittel die obigen Nachteile nicht zeigen. Die Anwendung der Bisulfite ermöglicht ein bequemes Arbeiten, ein sofortiges Durchkoagulieren und die Herstellung dünnster Fäden. Die Bisulfite als schwachsaure Salze wirken wie eine schwache Säure, ohne die Nachteile der häufig angewandten Schwefelsäure zu haben, die wahrscheinlich infolge von Bildung von Hydrozellulose ein sprödes und zu künstlichem Roßhaar unbrauchbares Produkt aus der Lösung der Zellulose ausscheidet.

Als Säure haben die Bisulfite noch den besonderen Vorteil, daß alles Ammoniak der Kupferoxydammoniakzellulose durch die Bisulfite neutralisiert wird, daß also keine Belästigung des Arbeiters durch Ammoniak entsteht, ferner die Vorteile, daß die Wiedergewinnung des an schweflige Säure gebundenen Ammoniaks sehr leicht ist, und daß das Auswaschen des Kupfers, das zum größten Teil als Kupfertetraminsulfit in wäßrige Lösung geht, leicht ist. Schließlich ist das Bisulfit billiger als Natron.

Zur Herstellung von Fäden läßt man Kupferoxydammoniakzelluloselösung in bekannter Weise in eine kalte oder warme gesättigte Lösung von Bisulfit, z. B. Natriumbisulfit, eintreten. Den erstarrten Faden wickelt man auf eine in Wasser rotierende Walze auf. Nach dem Waschen wird der hellgrüne Faden von den letzten Spuren des Kupfers durch Waschen mit schwacher Säure befreit. Nach einem nochmaligen Waschen mit Wasser ist der Faden fertig zum Trocknen.

Einem schnellen Erschöpfen des Koagulierungsbades wird dadurch wirksam begegnet, daß man Schwefligsäuregas in das Bad leitet, wodurch entweder das vorhandene neutrale Sulfit zum Bisulfit regeneriert wird oder die schweflige Säure mit dem Ammoniak aus der Kupferoxydammoniakzellulose Ammonbisulfit bildet.

Um dem mit dem Bisulfit gefällten Faden noch erhöhte Festigkeit zu verleihen, wird er in seinem entkupferten, gallertartigen Zustande einer Nachbehandlung mit Natronlauge unterworfen. Als besonders vorteilhaft erwies sich die Behandlung des Fadens mit konzentrierter, auf etwa 70° C. erwärmter Natronlauge.

Von den sauren Salzen ist bereits aus der Literatur Bisulfat

als Fällmittel für Kupferoxydammoniakzelluloselösung bekannt geworden, allein diesem kommen keineswegs die Wirkungen des nach dem vorliegenden Verfahren verwendeten Bisulfits zu. Vor allem hat dieses zum Unterschied von Bisulfat reduzierende Eigenschaften und bleicht infolgedessen gleichzeitig mit der Koagulation den Faden, so daß bei diesem Fällmittel ein erheblich weißeres Produkt erzielt wird als bei sonstigen Fällmitteln, insbesondere auch bei Bisulfat. Außerdem fällt Bisulfit so schnell und kräftig, daß die bei dem Sulfat vorgeschriebene Fertigkoagulation in einem zweiten Fällbad hier wegfällt und der Faden sofort gewaschen werden kann, eine nicht zu unterschätzende Vereinfachung der ganzen Arbeitsmethode.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung glänzender Fäden aus Kupferoxydammoniakzelluloselösungen, dadurch gekennzeichnet, daß man als Fällmittel konzentrierte kalte oder warme Lösungen schwefligsaurer Salze anwendet.

2. Bei dem Verfahren nach Anspruch 1 die Regenerierung des Fällbades, dadurch gekennzeichnet, daß man diesem während des Fällprozesses gasförmige schweflige Säure zuführt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die nach der Koagulierung unmittelbar entkupferten und gewaschenen Fäden einer Nachbehandlung mit Natronlauge unterworfen werden.

Saure Fällmittel verwenden noch die S. 190 und S. 562 behandelten Verfahren.

Fällung von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen durch hauptsächlich alkalische Mittel.

Auf die Verwendung hauptsächlich alkalischer Fällmittel für Kupferoxydammoniakzelluloselösungen sind die nachstehend verzeichneten Patente gerichtet:

Nach Linkmeyer.

188. Rudolf Linkmeyer. Herstellung glänzender Zellosefäden.

Franz. P. 347 960.

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 Zustande 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.

189. Société générale de la soie artificielle Linkmeyer. Verfahren zur Herstellung glänzender Fäden aus künstlicher Seide durch Fällen von Zelluloselösungen mittels Alkali.

Franz. P. 361 061, brit. P. 3549¹⁹⁰⁶, amer. P. 857 640.

Bei der Herstellung künstlicher Seide durch Fällen 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. 347 960 (vgl. S. 268) 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 durchlochete Rollen aufgewundenen Fäden angewendet.

Nach Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning.

190. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. Main, übertragen auf Vereinigte Glanzstoff-Fabriken Akt.-Ges. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung glänzender Fäden aus einer Lösung von Zellulose in Kupferoxydammoniak.

D.R.P. 186 387 Kl. 29 b vom 14. IX. 1904, österr. P. 28 151, brit. P. 21 988¹⁹⁰⁴, amer. P. 779 175, franz. P. 350 220.

Es sind Verfahren bekannt geworden, die es ermöglichen, aus Zellulose glänzende Fäden herzustellen. So die Verfahren von Despaissis und von Pauly, die chemisch darauf beruhen, daß die Lösungen von Zellulose in Kupferoxydammoniak durch Säuren gefällt werden.

Demgegenüber wurde nun gefunden, daß die Lösung der Zellulose in Kupferoxydammoniak auch zu glänzenden Fäden verarbeitet werden kann, indem man sie durch feine und feinste kapillare Öffnungen in konzentrierte Ätzalkalilösungen austreten läßt. Der Faden wird sofort aufgewunden, nacheinander mit Säuren und Wasser gewaschen und schließlich getrocknet.

Durch dieses Verfahren wird die Zelluloselösung oder richtiger die Lösung des in der Kupferoxydammoniaklösung enthaltenen Hydrationsproduktes der Zellulose durch die konzentrierte Alkalilauge gefällt, und zwar in Form einer Kupferzelluloseverbindung.

Die Tatsache einer Fällung der Kupferoxydammoniaklösung der Zellulose durch Alkali wird bereits nach einem bekannten Verfahren zur Herstellung eines filzartigen Stoffes benutzt und das gefällte Produkt als gallertartige verklebende Masse beschrieben ¹⁾. Nach dem neuen Verfahren entsteht demgegenüber die Kupferzelluloseverbindung in Form eines zusammenhängenden, nicht verklebenden Fadens, und dieser Kupferzellulosefaden ist — im Gegensatz zu dem durch Säure abgeschiedenen Zellulosefaden — durch eine große Elastizität ausgezeichnet, welche die Herstellung eines ununterbrochenen Fadens sehr sicher macht. Der Kupferzellulosefaden kann dann weiter durch Säuren entkupfert werden, ohne daß seine Festigkeit leidet, und ohne daß er milchig oder

¹⁾ Siehe D.R.P. 106 043 Kl. 29 b.

trübe wird. Der mit Wasser gewaschene und dann getrocknete Faden zeichnet sich durch Glanz und Feinheit aus, er kommt den bekannten Handelsprodukten in diesen Eigenschaften mindestens gleich und besitzt diesen gegenüber noch eine größere Festigkeit auch im feuchten Zustand.

Die Herstellung der glänzenden Fäden erfolgt dadurch, daß man eine in üblicher Weise hergestellte Kupferoxydammoniakzelluloselösung unter Druck durch möglichst feine kapillare Öffnungen hindurch in konzentrierte Natronlauge von z. B. 40 % eintreten läßt. Es bildet sich ein Faden, der sofort auf eine Trommel aufgewunden wird. Die anhaftende Alkalilauge kann zunächst mit Wasser abgespült werden, dann wird zur Entfernung des Kupfers mit Säure, z. B. 10%iger Schwefelsäure oder 12%iger Essigsäure, dann mit Wasser gewaschen und schließlich getrocknet.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung glänzender Fäden aus einer Lösung von Zellulose in Kupferoxydammoniak, dadurch gekennzeichnet, daß man diese Lösung aus feinen kapillaren Öffnungen in konzentrierte Ätzalkalilauge austreten läßt, den entstehenden Faden aufwickelt, nacheinander mit Säuren und Wasser wäscht und schließlich trocknet.

Nach Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.

191. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung glänzender Fäden aus einer Lösung von Zellulose in Kupferoxydammoniak.

D.R.P. 190 217 Kl. 29 b vom 29. IX. 1904, Zus. z. P. 186 387 vom 14. IX. 1904.

Durch das Patent 186 387 (s. vorstehend) ist ein Verfahren zur Darstellung glänzender Fäden geschützt, das darauf beruht, daß beim Austreten von Kupferoxydammoniaklösungen der Zellulose bzw. ihrer Hydrationsprodukte durch kapillare Öffnungen in konzentrierte Alkalilösungen eine Fällung in Form von Fäden entsteht, die aufgewunden, nacheinander mit Säuren und Wasser gewaschen und schließlich getrocknet seidenähnlich sind und sich durch Festigkeit und Glanz auszeichnen.

Es wurde nun gefunden, daß an Stelle der konzentrierten Alkalilauge auch verdünnte Alkalilauge verwendet werden kann.

Das Verfahren bzw. das erhaltliche Produkt bleibt im übrigen identisch mit dem in dem Hauptpatent beschriebenen. Alkalilaugen, die weniger als 5 % Alkali enthalten, sind für vorliegenden Zweck nicht brauchbar. Durch eine 3⁰/₀ige Alkalilauge wird allerdings auch sofort ein Faden gebildet, jedoch ist seine Festigkeit gering, praktisch nicht befriedigend.

Beispiel: Eine bei gewöhnlicher Temperatur hergestellte Lösung von Zellulose in Kupferoxydammoniak, die etwa 5 % Zellulose enthält, läßt man unter geringem Druck durch eine feine Öffnung austreten, an der eine etwa 8⁰/₀ige Natronlauge vorbeifließt. Der entstehende Faden wird aufgehaspelt, mit Schwefelsäure und dann mit Wasser gewaschen und schließlich getrocknet. Man erhält so glänzende feste Fäden.

Patentanspruch: Ausführungsform des Verfahrens zur Darstellung glänzender Fäden nach Patent 186 387, dadurch gekennzeichnet, daß an Stelle von konzentrierten Alkalilaugen verdünnte Alkalilaugen verwendet werden, die jedoch mindestens 5 % Alkali enthalten.

192. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung kupferarmer, nach dem Waschen in bekannter Weise unmittelbar trockenbarer Kupferzelluloseverbindungen in Form von feinen oder gröberen Fäden oder Films.

D.R.P. 208 472 Kl. 29 b vom 23. IV. 1907, österr. P. 35 275, franz. P. 385 083 (Société anonyme française la soie artificielle), schweiz. P. 41 554, brit. P. 27 707¹⁹⁰⁷.

Durch die Patente 186 387 und 186 766 (s. S. 270 und 558) der Klasse 29 b sind Verfahren geschützt, mittels konzentrierter Natronlauge Kupferzellulosefäden herzustellen, denen nach zur Entfernung der anhaftenden Natronlauge und des Ammoniaks erfolgtem Waschen das Kupfer mit Säuren entzogen wird. Die verbleibenden Zellulosefäden werden dann unter Spannung in üblicher Weise getrocknet. Für einzelne Verwendungszwecke können zwar die zunächst erhaltenen Kupferzellulosefäden auch unmittelbar getrocknet werden, doch ist dabei immer eine gewisse Vorsicht nötig, um Zersetzung des Zelluloseanteils und Schädigung der Festigkeit der Fäden zu vermeiden. Die so gewonnenen Kupferzellulose-

fäden enthalten Zellulose und Kupfer im Verhältnis von 1 Mol. Zellulose zu 1 At. Kupfer.

Es hat sich nun gezeigt, daß wesentlich kupferärmere, auf 1 Mol. Zellulose nur $\frac{2}{3}$ oder gar nur $\frac{1}{2}$ At. Kupfer enthaltende Gebilde mit neuen wertvollen Eigenschaften hergestellt werden können, wenn der als Koagulationsflüssigkeit dienenden konzentrierten Natronlauge gewisse Stoffe, wie Glukose, Saccharose, Laktose, Glycerin, zugesetzt werden.

Diese Stoffe sind zwar teilweise als Fällmittel für Kupferzelluloseammoniaklösungen bekannt, können aber nicht als eigentliche Koagulationsmittel gelten, da es mit ihrer Hilfe nicht allein gelingt, technisch brauchbare künstliche Fäden zu erzeugen. Bei dem vorliegenden Verfahren scheinen sie mit in das Molekül der ausfallenden Kupfernatronzellulose einzutreten. Sie äußern außerdem ihre Wirkung dahin, daß beim Waschen der Fäden mit Wasser behufs Entfernung der Natronlauge ein erheblicher Teil des Kupfers in kolloidaler Lösung mit weggeführt wird, und zwar ohne Schädigung der Festigkeit und besonders auch der Wasserfestigkeit der Fäden. Diese kupferarmen Fäden sind malachitgrün, schön durchsichtig glänzend. Sie können ohne Nachteil auch bei Temperaturen von etwa 100° unmittelbar und schnell getrocknet werden. Aus den trockenen Fäden kann der Rest des Kupfers jederzeit mit Leichtigkeit, z. B. mit Säure, entfernt werden, ohne daß dadurch den guten Eigenschaften der Fäden Abbruch getan würde. Es ergibt sich hierdurch gegenüber der früheren Arbeitsmethode eine recht wesentliche Zeitersparnis.

Beispiel. Nach einer der bekannten Methoden hergestellte Kupferzelluloseammoniaklösung wird durch feine oder gröbere Kapillarröhrchen einlaufen gelassen in ein Gemisch von 32 Teilen Ätznatron, 8 Teilen Saccharose und 100 Teilen Wasser. Die Fällflüssigkeit färbt sich durch suspendiertes Kupferoxydul rasch ziegelrot, wodurch etwa abreißende Fädchen leicht sichtbar werden. Die gebildeten Fädchen werden in üblicher Weise gewaschen und unmittelbar unter Spannung getrocknet. Den trockenen Fäden wird durch Waschen mit verdünnter, z. B. 2%iger Schwefelsäure das Kupfer entzogen.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung kupferarmer, nach dem Waschen in bekannter Weise unmittelbar trockenbarer Kupferzelluloseverbindungen in Form von feineren oder gröberen

Fäden oder Films, darin bestehend, daß überschüssiger, zur Koagulation von Kupferzelluloseammoniaklösungen in bekannter Weise dienender konzentrierter Natronlauge Glukose, Saccharose, Laktose oder Glycerin zugesetzt werden.

193. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung kupferarmer, nach dem Waschen unmittelbar trockenbarer Kupferzellulosegebilde in Form von feinen oder gröberen Fäden oder Films. D.R.P. 218 490 Kl. 29 b vom 23. IV. 1907, Zus. z. P. 208 472 vom 23. IV. 1907.

Bei der im Hauptpatent (s. vorstehend) beschriebenen Erfindung werden die erhaltenen Gebilde zu Befreiung von Natronlauge und überschüssigem Fällmittel vor dem Trocknen mit Wasser gewaschen.

Es hat sich nun gezeigt, daß die Waschung und die darauf folgende Trocknung viel rascher beendet werden können, wenn die eben geformten Gebilde durch ein Bad von Magnesiumsulfat oder Aluminiumsulfat oder ähnlichen Salzen, die eine in Wasser unlösliche, für die Zellulosegebilde unschädliche Base enthalten, gezogen werden.

Man hat zwar bereits bei der Herstellung von Kunstfäden aus Nitrozellulose vorgeschlagen, dem Denitrierungsbad Magnesiumsulfat zuzusetzen, und zwar zu dem Zweck, die schädliche Wirkung des freien Natrons in dem Denitrierungsbad zu beseitigen.

Im vorliegenden Falle wird dagegen beabsichtigt, durch die Salze des Magnesiums usw. auf die chemische Verbindung von wesentlich reiner Zellulose mit Alkali, Kupfer und ev. Zucker, aus der der Faden besteht, so einzuwirken, daß das Waschen und das Trocknen der Fäden beschleunigt werden können, ohne daß eine Schädigung der Fäden hervorgerufen wird. Auf diese Weise werden auch die letzten Spuren von Natron, die sonst von schädlichem Einfluß auf die Gebilde beim Trockenprozeß sind, entfernt, während etwa abgeschiedenes Magnesium- oder Aluminiumhydroxyd völlig unschädlich ist.

Das Magnesium- oder Aluminiumsulfat kann immer wieder regeneriert werden, indem das abgeschiedene Hydrat mit Schwefelsäure wieder in Lösung gebracht wird. Zweckmäßig wird dabei

stets so viel Schwefelsäure dem Bade zugesetzt, daß es durch Hydroxyd gerade noch milchig getrübt bleibt.

Die völlige Entkupferung der so gewonnenen Gebilde erfolgt bei feinen Fäden zweckmäßig erst nach der Verzwirnung und ev. weiteren Verarbeitung, wodurch eine wesentliche Beschleunigung der Fabrikation und eine wirtschaftlich vorteilhaftere Wiedergewinnung des Kupfers ermöglicht wird, als wenn, wie üblich, die Entkupferung an den nassen frischgefällten Fäden auf der Walze vorgenommen wird.

Patentanspruch: Weitere Ausbildung des Verfahrens zur Herstellung kupferarmer, nach dem Waschen unmittelbar trockenbarer Kupferzellulosegebilde in Form von feinen oder größeren Fäden oder Films nach Patent 208 472, dadurch gekennzeichnet, daß die nach dem Verfahren des Hauptpatentes koagulierten kupferhaltigen Gebilde vor dem Trocknen durch ein Bad von Magnesiumsulfat, Tonerdesulfat oder einem ähnlichen Salz, das eine die Zellulose beim Trocknen nicht schädigende Base enthält, gezogen und dann erst in üblicher Weise getrocknet werden.

194. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung kupferarmer Kupferzelluloseverbindungen.

D.R.P. 229 863 Kl. 29 b vom 1. X. 1907, Zus. z. P. 208 472 vom 23. IV. 1907, österr. P. 35 275, franz. P. 9253, Zus. z. P. 385 083 (Société anonyme „La soie artificielle“), brit. P. 9268¹⁹⁰⁸.

Bei dem Verfahren des Hauptpatentes (s. S. 272) wird konzentrierte Natronlauge unter Zusatz von Glukose, Saccharose, Laktose oder Glycerin als Fällmittel verwendet, wobei das beim Spinnen in der alkalischen Zuckerlösung in Lösung gehende Kupferhydroxyd unter Rotfärbung der Fällflüssigkeit reduziert wird und als Oxydul zu Boden sinkt. Es hat sich nun gezeigt, daß, wenn die Reduktion durch Erwärmen der Fällflüssigkeit, und zwar je nach dem Kaliber der kapillaren Spindüsen, aus denen die Zelluloselösung herausgepreßt wird, auf Temperaturen von etwa 45—85° beschleunigt wird, das Spinnen ganz bedeutend erleichtert wird. Das Kupfer wird rascher ausgeschieden, das Ammoniak energischer ausgetrieben, wobei jenes als Oxydulschlamm abgelassen, dieses unter Absaugen zur Kondensation

gebracht und beide in den Kreislauf der Fabrikation zurückgebracht werden können. Weiter aber kann infolge der energischen Koagulation, ähnlich wie bei der Verwendung von zuckerfreier, reiner, erwärmter, konzentrierter Natronlauge, ohne daß ein Reißen der Fäden eintritt, eine mehr als doppelt so große Abzugsgeschwindigkeit erreicht werden, wodurch die Rentabilität der Fabrikation ganz erheblich gesteigert wird. Gegenüber der bekannten Anwendung von warmer Natronlauge ohne Zucker als Koagulierungsbad weist das vorliegende Verfahren den Vorteil auf, daß schon die kupferhaltigen Fäden, nachdem sie getrocknet sind, einen schönen Glanz besitzen, und daß die nach dem Trocknen entkupferten Fäden ebenso glänzend sind wie solche, die ohne vorheriges Trocknen von Kupfer befreit wurden, so daß also die Fabrikation ohne Nachteil für das Endprodukt vor der Entkupferung unterbrochen werden kann.

Patentanspruch: Ausführungsform des Verfahrens zur Herstellung kupferarmer Kupferzelluloseverbindungen gemäß Patent 208 472, dadurch gekennzeichnet, daß die mit Glukose, Saccharose, Laktose oder Glyzerin versetzte, als Fällflüssigkeit dienende konzentrierte Alkalilauge auf einer Temperatur von 45—75° gehalten wird.

195. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von Zelluloseprodukten aus Kupferoxydammoniakzelluloselösungen.

Österr. P. 35 272, brit. P. 22 092¹⁹⁰⁷.

Es ist bekannt, künstliche Seide, künstliches Roßhaar, Bändchen, Films u. dgl. durch Fällen von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen mit Natronlauge und nachträgliches Entkupfern der Gebilde mit Säure herzustellen. Bekannt ist auch der günstige Einfluß einer Nachbehandlung der gefällten kupferhaltigen Gebilde mit Natronlauge in Bezug auf Glanz und Festigkeit. Schließlich ist auch ein Verfahren bekannt, demzufolge auf etwa 40° C. erwärmte Lauge zur Fällung benutzt wird. Bei diesem Verfahren soll zunächst keine völlige Trennung der Kupferzellulose von ihrem Lösungsmittel bewirkt, sondern lediglich eine dünne, elastische Haut gebildet werden, die den flüssig bleibenden Inhalt umschließt. Die vollständige Koagulation geht erst langsam an der Luft vor

sich, wobei die Gegenwart des Kupferoxydammoniaks das natürliche Koagulationsbestreben der Gebilde unterstützt. Die glanzlos gewordenen Gebilde müssen dann behufs Wiederherstellung des Glanzes nochmals mit Natronlauge behandelt und endlich mit Säure entkupfert werden.

Es hat sich nun ergeben, daß es vorteilhaft ist, die Temperatur der Fäll-Lauge noch weiter zu steigern, und zwar auf 45—65° C., und die Koagulation der entstandenen Gebilde sofort in der Fällflüssigkeit selbst zu vollenden. Es können dabei Laugen von 10 bis 40 % und mehr Verwendung finden. Der Zerfall der Kupferoxydammoniakzelluloselösung ist dabei ein fast augenblicklicher. Der erzielte technische Fortschritt besteht dabei darin, daß ohne Fadenbruch eine mit der Temperatur in den angegebenen Grenzen stetig steigende Abzugsgeschwindigkeit erzielt wird, und daß das ausgetriebene Ammoniak leicht entfernt und wiedergewonnen werden kann.

Auch nehmen die bei 45—65° C. entstandenen Gebilde Farbstoffe stärker auf als die bei 40° C. erhaltenen. Eine Nachbehandlung mit Natronlauge ist nicht nötig. Die aus der warmen Lauge kommenden Gebilde können sofort in bekannter Weise mit Wasser von Natronlauge und mit Säure von Kupfer befreit werden, ohne daß Glanz, Festigkeit und Elastizität eine Einbuße erleiden.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Zelluloseprodukten aus Kupferoxydammoniakzelluloselösungen mittels erwärmter Ätzalkalilauge als Fällmittel, dadurch gekennzeichnet, daß die Ätzalkalilauge auf einer Temperatur von 45—65° C. gehalten wird und die entstandenen Gebilde in bekannter Weise sofort in der Fällflüssigkeit selbst vollständig koaguliert werden.

196. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken Akt.-Ges. Verfahren zur kontinuierlichen oder fast kontinuierlichen Herstellung von Zellulosefäden.

Franz. P. 424 419, brit. P. 29 046 ¹⁹¹⁰.

Das D.R.P. 229 863 (s. S. 275) beschreibt die Herstellung kupferarmer Zelluloseprodukte. Diese Produkte haben in Form von Fäden außer anderen den Vorteil, einer direkten mechanischen Nachbehandlung besser zu widerstehen als die kupferfreien Zellulosehydratfäden. Das vorliegende Verfahren bezieht sich nun auf

die Nachbehandlung kupferhaltiger oder kupferarmer Zellulosefäden. Die aus dem Fällbad kommenden, mit Alkalilauge beladenen Fäden werden auf einen Zylinder gewickelt, mit starker Kreuzung bei Fadenbündeln, mit schwacher Kreuzung bei Einzelfäden. Um nun auf einem und demselben Träger die Entfernung der Lauge durch Waschen mit Wasser, das Entkupfern mit Hilfe von Säure, das abermalige Waschen und das Trocknen unter Spannung vornehmen zu können, mußte man bisher Glaszylinder verwenden. Für das vorliegende Verfahren ist die Benutzung von eisernen Zylindern vorteilhaft. Es genügt, durch warmes Wasser die den Fäden anhängende Lauge zu beseitigen, und man kann den kupferhaltigen Faden in der angegebenen Weise ohne Schaden trocknen. Die Behandlung mit Säure, die bisher die Verwendung von Glaszylindern nötig machte, findet bei diesem Verfahren erst statt, wenn die Fäden bereits in Strängen sind. Die von der ersten Waschung herrührende Lauge wird durch Zusatz von festem Ätznatron und z. B. Zucker regeneriert. Die Verschiebung der bewickelten Eisenzylinder für das Waschen und Spülen geschieht durch eine geeignete mechanische Vorrichtung. Handelt es sich um Fadenbündel (Seide u. dgl.), so gibt man dem Zylinder z. B. durch Friktionsrollen eine Drehung in entgegengesetztem Sinne, und es ist wesentlich, daß der Zylinder sich in einem 50° warmen Wasserbade dreht, wodurch das Ablösen der Fäden erleichtert wird. Der Faden wird dann über eine erhitzte Trockentrommel geleitet, passiert ein Seifenwasserbad und gelangt zu einer geeigneten Zwirnvorrichtung. Bei Einzelfäden, bei denen ein Zwirnen nicht notwendig ist, wird der Faden ohne Passieren des Seifenbades zu einer Spule oder einem Haspel geführt.

Nach Müller.

197. C. F. Müller. Verfahren zur Herstellung glänzender Zelluloseprodukte.

Franz. P. 373 429.

Das Fälln von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen mit Ätzalkali- oder Sodalösung ist kostspielig. Auf billigerem Wege erhält man gleichwertige Fäden, wenn man als Fällflüssigkeit ein Gemisch von Kalkmilch und Natronlauge nimmt. Auch analoge Stoffe können verwendet werden. Vorteilhaft ist die Anwesenheit

von Natriumkarbonat in der Zelluloselösung. Je nach der Konzentration des Fällbades findet die Koagulierung schnell oder langsam statt. In schwachen Bädern kann man die Fäden feiner ausziehen, stärkere Fäden fällt man mit konzentriertem Fällbade, in dem man die Fäden noch einige Zeit läßt. Dann wäscht man sie mit Wasser, Säure und wieder mit Wasser und trocknet unter Vermeidung von Formveränderung.

Nach Société dite „La soie artificielle“.

198. Société dite „La soie artificielle“. Verfahren zur Herstellung von Zelluloseprodukten, -fäden, -häutchen usw. mittels Lösungen von Zellulose in Kupferoxydammoniak.

Franz. P. 379 000.

Es werden ätzalkalische Fällbäder von 40—60° C. angewendet, denen lösliche Salze, z. B. Kochsalz, zugesetzt sein können. Bei dieser Temperatur wird das Ammoniak energischer ausgetrieben, es bleibt infolgedessen auch weniger Kupfer gelöst, und man hat keine so intensiv gefärbten Bäder. Der Gehalt der Bäder an Ätzalkali kann 10 % betragen, der Salzzusatz dient zur Erhöhung der Dichte des Bades und zur leichteren Abscheidung des Kupfers. Die warm gefällten Fäden geben beim Färben tiefere Töne als die kalt gefällten.

Nach Cuntz.

199. L. Cuntz. Verfahren zur Herstellung von Zellulosegebilden durch direkte Fällung mit Salzlösungen.

Franz. P. 383 413.

Das Verfahren bezieht sich auf das Füllen von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen mittels Lösungen von Alkali- oder Erdalkalimetallchloriden, die mit den Hydroxyden dieser Metalle versetzt sind. Die Fällbäder bestehen z. B. aus 30 kg Kochsalz, 100 l Wasser und 3 kg Ätznatron oder aus 100 l Wasser, 6 kg kalzinierter Soda, 3 kg Ätzkalk, die man zusammen kocht, dazu gibt man 30 kg Chlorcalcium und verwendet das Bad nach völligem Klären. Die Fällbäder werden warm oder kalt angewendet. Die Fäden werden vollkommen von Ammoniak und Salzen befreit und zur Erzielung von Glanz unter Spannung getrocknet.

Nach Lecoëur.

200. A. Lecoëur. Verfahren zur Herstellung von Grège-seidenfäden.

Franz. P. 392 869, brit. P. 21 191¹⁹⁰⁸ (Soc. anon. Le Crinoid).

Um Fäden von 30, 25 und 20 Deniers zu erzielen, wird eine ammoniakalische Kupferoxydhydratlösung verwendet, die alles Kupfer als aktives Kupfer ¹⁾ enthält und hinreichend flüssige Zelluloselösungen gibt, welche unter schwachem Druck von etwa 1 kg und nicht über 1,5 kg auf den Quadratcentimeter versponnen werden können. Als Fällbad dient ein Gemisch gleicher Teile Ätznatronlösung von 44—49 % und von Sodalösung mit 23 bis 28 % wasserfreiem Natriumkarbonat bei einer Temperatur von 27—35° C. Der Faden wird auf eine Spule aufgewickelt, die in ein zweites Bad taucht, das ein Gemisch bei 25° C. konzentrierter Natriumkarbonatlösung und 18—20 %iger Natronlauge enthält. Danach wird der Faden in einem sehr verdünnten Bade von Natriumbisulfat, das 1—2 % freie Säure enthält, von Ammoniak und Kupfer befreit, gewaschen, geseift und unter Spannung getrocknet.

Nach dem Franz. P. 9752, Zus. z. franz. P. 392 869 wird die Spule in dem zweiten Fällbade eine halbe Stunde und mehr gelassen, erst dann wird sie herausgenommen und in einem sehr verdünnten Natriumbisulfatbade gewaschen.

Nach Dreaper.

201. W. Porter Dreaper in Felixstowe. Verbesserungen in der Herstellung künstlicher Fäden u. dgl. aus Zellulose.

Brit. P. 20 316¹⁹⁰⁸.

Die als Zusätze zu Kupferoxydammoniakzelluloselösungen bekannten Alkohole (außer Äthylalkohol), Ketone, Aldehyde, Glycerin und anderen Stoffe, die wie z. B. Zucker die Viskosität der Lösung erhöhen, werden vorteilhaft auch bei Fällbädern angewendet, die Ätzkalkalien oder Natriumbisulfat enthalten. Eine 10—12 % Zellulose enthaltende Lösung von Kupferkarbonat in

¹⁾ Dieser Ausdruck ist in der Patentschrift nicht näher erläutert.

Ammoniak oder von Chlorzink wird z. B. mit einer Lösung gef llt, die 10 % Glukose und 10 % Ätznatron enthält. Das Fällbad wird bei 70 Å C und höherer Temperatur angewendet, auch kann die Temperatur des Bades an einzelnen Stellen erhöht werden. Die höhere Temperatur des Bades erleichtert die Wiedergewinnung des Ammoniaks unter vermindertem Druck.

Nach Société anonyme „Le Crinoid“.

202. Société anonyme Le Crinoid in Rouen. Verbesserung an alkalischen Fällbädern für Zellulosefäden.

Brit. P. 22 413¹⁹⁰⁹, franz. P. 410 827, amer. P. 980 294 (auch A. Lecoeur und P. Rudolf).

Lässt man Kupferoxydammoniakzellulosel sungen aus Spinnöffnungen in alkalische Fällbäder treten, so färben sich die Bäder allmählich blau durch vorhandenes Kupfersalz. Nach kurzer Zeit ist das Bad so gefärbt, daß die blauen Fäden nicht mehr erkannt werden können und es für den überwachenden Arbeiter schwer wird, Fadenbruch festzustellen. Er ist dann gezwungen, das Bad, noch ehe es erschöpft ist, durch frisches zu ersetzen. Zur Behebung dieser Schwierigkeit hat man bereits dem alkalischen Fällbad Glukose, Saccharose oder analoge Stoffe zugesetzt, die bei höherer Temperatur das blaue Kupfersalz zu metallischem Kupfer oder rotem Kupferoxydul reduzieren und so einen rötlichbraunen Niederschlag bilden, von dem sich die blauen Fäden leicht abheben.  konomischer und bei niedrigerer Temperatur lässt sich nun diese Reduktion durch eine verdünnte Formaldehydlösung erreichen, von der bereits eine sehr kleine Menge bei verhältnismässig niedriger Temperatur das in dem alkalischen Bade gelöste Kupfersalz vollkommen reduziert, während ein Überschuß an Formaldehyd den Faden fester macht, als es alkalische Glukoseb der tun. In einem alkalischen Fällbad aus Ätznatron und Natriumkarbonat von etwa 40 Å C. genügt 1,5 % der 40  igen Formaldehydlösung zur sofortigen Reduktion des gelösten Kupfersalzes. 5 % Formaldehydlösung verbessert die Koagulierung des Fadens wesentlich, und nach dem Waschen und Trocknen ist der Faden zugfester und weniger empfindlich gegen Feuchtigkeit als ein ohne Formaldehyd hergestellter Faden.

Nach Friedrich.

203. Ph. Friedrich in Charlottenburg. Verfahren zur Herstellung von Zellulosegebilden mittels Kupferoxydammoniakzelluloselösungen.

D.R.P. 206 883 Kl. 29 b vom 27. VIII. 1907, österr. P. 38 809, schweiz. P. 40 972, brit. P. 17 967¹⁹⁰⁸, amer. P. 962 769 (R. Linkmeyer).

Es ist bekannt, aus Lösungen von Zellulose in Kupferoxydammoniak seidenglänzende Fadengebilde unmittelbar zur Abscheidung zu bringen, indem man die Lösungen durch Kapillaren in Ätzalkalilaugen eintreten läßt. Dabei wird zumeist konzentrierte und erwärmte Natronlauge angewandt, weil verdünnte Lauge zu langsam wirkt und, falls sie weniger als 5 % Ätzalkali enthält, haltbare und praktisch verwertbare Gebilde, z. B. glänzende Fäden, überhaupt nicht mehr liefert.

Ferner ist es nicht neu, Lösungen neutral oder alkalisch reagierender Salze, wie Chlornatrium oder Natriumkarbonat, als Koagulierungsmittel bei der Herstellung von Fäden aus Kupferoxydammoniakzelluloselösungen zu verwenden. Aber auch diese wirken nur langsam fällend und sind deshalb nur unter besonderen Bedingungen brauchbar.

Demgegenüber wurde nun gefunden, daß wäßrige Lösungen der Alkalichloride die in Betracht kommenden Zelluloselösungen schnell koagulieren, wenn man ihnen Alkalihydroxyd zusetzt, wovon in der Regel schon geringe Mengen genügen.

Die mittels derartiger Lösungen hergestellten Zellulosegebilde besitzen ohne weiteres eine ausgezeichnete Elastizität und bereits vor dem Trocknen eine hohe Festigkeit, sie sind außerdem glasartig durchsichtig und von hohem Glanz. Dieses Ergebnis ist um so überraschender, als z. B. mittels Chlornatriumlösungen gleicher Konzentration allein zunächst nur milchig getrübt und wenig widerstandsfähige Produkte erhalten werden, und andererseits verdünnte Alkalilaugen für sich kaum fällend wirken. Versetzt man aber Kochsalzlösung auch nur mit 1 % Ätzalkali, so wird ihre Koagulierungsfähigkeit so erhöht, daß beim Verspinnen der Zelluloselösungen die Fäden mit ziemlicher Geschwindigkeit abgezogen werden können.

Eine in üblicher Weise hergestellte Kupferoxydammoniakzelluloselösung von 6 % Zellulosegehalt wird durch eine geeignete

Vorrichtung in feinem Strahle in das Fällbad eingeführt. Man kann dabei z. B. in der Weise verfahren, daß man die unter Druck stehende Lösung aus einer Kapillare, die sich ein wenig über dem Flüssigkeitsspiegel des Fällbades befindet, in die Fällflüssigkeit eintreten läßt. Die Lösung legt dabei einen kurzen Weg von der Spitze der Kapillare bis zum Fällbad durch die Luft zurück, wodurch besonders bei zähen Lösungen Fadenbrüche fast vollständig vermieden werden.

Das Fällbad selbst kann aus 100 l Wasser, 25 kg Chlornatrium und 4,5 kg Natriumhydrat hergestellt sein. Es wird zweckmäßig erwärmt. Der Zellulosestrahl beginnt nach seinem Eintritt in das Bad sofort zu erstarren. Dabei koagulieren dünne Fäden wie künstliche Seide sofort vollständig, dickere benötigen wie gewöhnlich eine ihrem Durchmesser entsprechende längere Einwirkung; doch kann man in allen Fällen mit großer Abzugsgeschwindigkeit arbeiten. Die Fäden können sofort aufgewickelt, gewaschen, gesäuert, nochmals gewaschen und dann getrocknet werden. Sie können außerdem schon vor dem ersten Trocknen gefärbt und gebleicht werden, ohne daß ihr Wert beeinträchtigt wird.

Um ihnen einen möglichst hohen Seidenglanz zu verleihen, muß man, wie immer in ähnlichen Fällen, dafür Sorge tragen, daß mindestens ihre ursprüngliche Länge bis nach dem ersten Trocknen erhalten bleibt.

Das neue Verfahren bietet wesentliche technische Vorteile gegenüber den bekannten Ätzalkaliverfahren; denn die gewonnenen Produkte sind von besonderem Wert; außerdem sind schwach alkalische Salzlösungen erheblich bequemer zu handhaben als starke Ätzlaugen, von denen sie sich außerdem durch ihren niedrigeren Preis auszeichnen.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Zellulosegebilden mittels Kupferoxydammoniakzelluloselösungen, dadurch gekennzeichnet, daß diese Lösungen nach entsprechender Formung in mit Ätzalkalien versetzten Alkalichloridbädern koaguliert werden, worauf sie in üblicher Weise gewaschen und nach eventuellem vorherigen Bleichen und Färben unter Spannung getrocknet werden.

Das österr. P. erwähnt auch ätzalkalische Erdalkalichloridbäder und als Mittel zum Alkalischemachen auch die Hydroxyde von Lithium, Rubidium und Caesium.

Nach Hanauer Kunstseidefabrik G. m. b. H.

204. Hanauer Kunstseidefabrik G. m. b. H. in Hanau. Verfahren zur Herstellung von Zelluloseprodukten aus in Kupferoxydammoniak gelöster Zellulose.

D.R.P. 187 696 Kl. 29b vom 3. V. 1906, franz. P. 377 325, brit. P. 10 165¹⁹⁰⁷, amer. P. 839 825 (E. Eck und E. Bechtel).

Das vorliegende Verfahren bezweckt die Nutzbarmachung der bekannten Eigenschaft der Zellulose, sich in Kupferammoniaklösung zu lösen und nach dem Koagulieren feste, mehr oder weniger haltbare Produkte zu liefern. Bisher hat man diese Eigenschaft meistens dazu verwendet, um aus einer solchen Zelluloselösung Fäden darzustellen, die je nach ihrem Verwendungszweck mehr oder weniger fein waren; nach dem vorliegenden Verfahren sollen aber nicht allein Fäden, sondern auch noch andere Gegenstände, wie Stäbe, Stangen, Bänder oder Platten aus eben dieser Lösung hergestellt werden, die alsdann sehr wohl als Ersatz für Zelluloid und dgl. dienen können.

Das Verfahren beruht auf der bisher nicht gemachten Beobachtung, daß Zelluloseprodukte, seien es Fäden oder andere Gegenstände, sich wesentlich mehr auf Zug und sonstige äußere Einwirkungen beanspruchen lassen, wenn man im Gegensatz zu allen bisherigen Verfahren den sich bildenden Faden oder dgl. in der koagulierenden Flüssigkeit nur so lange beläßt, als nötig ist, um der durch die Strangpresse ausgetretenen Lösung die ihr gegebene Form äußerlich zu erhalten, im übrigen aber die Koagulation in der freien Luft vor sich gehen läßt.

Das Verfahren besteht demgemäß in folgendem:

Man läßt die in der Gestalt eines Fadens oder dgl. austretende Zelluloselösung in eine Alkalilauge von etwa 30° Bé fließen, mit der wichtigen Maßgabe, daß diese Lauge auf einer Temperatur von etwa 40° C. gehalten wird.

Durch Einleitung in diese Lauge bildet sich auf dem ausgetretenen Zellulosestrang eine Haut, die aber nur so stark sein soll, um gerade zu verhindern, daß das Gebilde seine Form verliert. Die Erwärmung der Lauge ist deshalb notwendig, weil sie der Haut eine gewisse Geschmeidigkeit erteilt, die durch kalte Lauge nicht erzielt werden kann. Diese würde vielmehr die Haut spröde

machen und zu Sprüngen Veranlassung geben, durch die der noch flüssige Inhalt des Gebildes ausfließen würde.

Man spult das Gebilde mit flüssiger Seele auf, wenn dies seine Natur zuläßt; dickere Stäbe, Bänder und dgl. läßt man auf Tafeln (die vorteilhaft aus Glas sind) aufgleiten und überläßt sie alsdann mindestens eine Stunde sich selbst, wobei an der Luft zuletzt auch die flüssige Seele in feste Form übergeht. Bei dem Durchgang durch die Natronlauge wird zwar die innige Verbindung zwischen der Zellulose und dem sie lösenden Kupferoxydammoniak gelockert, jedoch nicht so weit, daß eine wesentliche Scheidung stattfindet. Diese darf auch nicht eintreten, da die Gegenwart des Kupferoxydammoniaks die selbsttätige, durch ein äußeres Bad nicht beeinflusste Koagulation der Zellulose wesentlich unterstützt. Das feste Gebilde wird hierauf von der Spule bzw. der Tafel abgenommen und ungefähr $\frac{1}{4}$ Stunde in an sich bekannter Weise nochmals in Natronlauge gebracht, in der es den bei der Koagulation an der Luft etwas verloren gegangenen Glanz wiedererhält.

Das aus der Lauge herausgenommene, noch vollständig blau gefärbte Gebilde wird endlich in ebenfalls bekannter Weise in angesäuertes Wasser gebracht und nach einem Aufenthalt von etwa 10 Minuten vollständig entfärbt. Kommt es aus dem angesäuerten Wasser heraus, so hat es ein glänzendes, glashelles Aussehen. Nach dem neuen Verfahren gewonnene Fäden und dgl. weisen zudem eine wesentlich höhere Festigkeit auf als die nach den bisherigen Verfahren hergestellten Fäden.

Durch das beschriebene Verfahren wird der wesentliche Vorteil erzielt, daß die Wanne, in der das Gebilde durch die Lauge gezogen wird, nur sehr kurz zu sein braucht, so daß wesentlich an Lauge und auch an Raum gespart wird; auch ist der sich bildende Faden nur eine geringe Strecke weit dem Zug der Spule ausgesetzt, so daß die Gefahr eines Brechens und einer hierdurch bewirkten Betriebsstörung wesentlich verringert wird. Außerdem wird der Faden dadurch, daß er ohne weitere Hilfsmittel seinem natürlichen Koagulationsbestreben überlassen wird, fester, verliert während des Koagulierens an der Luft viel von dem ihm inwohnenden Wasser und trocknet später umso leichter. Endlich kann man auf dem beschriebenen Wege in wirtschaftlich vorteilhafter Weise Fäden, Stäbe und Platten von wesentlich größerem Querschnitt herstellen als bisher, da es nicht nötig ist, diese Gegen-

stände länger als bis zur Hautbildung in der Lauge zu belassen, worauf diese für die vollständige Koagulierung durch die nichts kostende Luft ersetzt wird.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Zelluloseprodukten aus in Kupferoxydammoniak gelöster Zellulose, dadurch gekennzeichnet, daß man die Zelluloselösung in erwärmte Natronlauge leitet, das entstandene Gebilde sofort nach der Entstehung einer das noch flüssig gebliebene Innere einhüllenden Haut aus dem Bad entfernt und es längere Zeit an der Luft sich selbst überläßt, bis es durchaus fest geworden ist, worauf man es zum Zwecke der Wiederherstellung des bei der Koagulation an der Luft teilweise verloren gegangenen Glanzes in an sich bekannter Weise in ein Bad von Natronlauge bringt und es schließlich zwecks Entfärbung der ebenfalls an sich bekannten Einwirkung von gesäuertem Wasser aussetzt.

Nach Hömberg.

205. Dr. Rudolf Hömberg in Charlottenburg. Verfahren zur Herstellung von künstlichen Fäden und anderen Gebilden aus Kupferoxydammoniakzelluloselösung durch Fällen mit Ätzalkalilauge.

D.R.P. 235 366 Kl, 29 b vom 23. VII. 1910.

Ein bekanntes Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden besteht darin, daß man Kupferammoniakzelluloselösung in kalte oder warme Natronlauge durch feine Kapillaren preßt.

Es hat sich nun gezeigt, daß man besonders wertvolle Produkte dann erhält, wenn man der ätzalkalischen Fällflüssigkeit noch Kolloide hinzufügt, die durch die Fällflüssigkeit selbst nicht gefällt werden. Solche Kolloide sind z. B. Albumine, Eiweißstoffe, Leim u. dgl., die zweckmäßig durch Behandlung mit Fermenten derart abgebaut sind, daß durch die Fällflüssigkeiten keine oder nur teilweise Fällung erfolgt.

Es wird z. B. eine 10—20 %ige Lösung von Kasein mit Bauchspeicheldrüse in bekannter Weise so weit abgebaut, bis sie mit der Fällflüssigkeit nicht oder nur teilweise niedergeschlagen wird. Die Fällflüssigkeit wird nun derart zusammengesetzt, daß sie z. B. aus gleichen Teilen einer konzentrierten Natronlauge (39 bis 40° Bé) und einer 10—20 %igen Kaseinlösung besteht

In diese Fällflüssigkeit, die am besten auf 50—60° C. erwärmt ist, wird Kupferhydratammoniakzelluloselösung durch Kapillaren wie üblich eingepreßt, und die entstandenen Fäden werden dann wie üblich weiter behandelt.

Hervorgehoben sei, daß die Zusatzmittel zur Fällauge, z. B. das abgebaute Kasein, selbst Fällmittel sind. Gibt man in eine Lösung von solchem Kasein Kupferoxydammoniakzelluloselösung, so entsteht sofort eine dicke Ausscheidung, die sich bei der in der Kunstseidenfabrikation üblichen Weiterbehandlung, wie Spülen und Säuern, in Zellulosehydrat umsetzt.

Durch die Eigenschaft der Kolloide selbst, als Fällmittel zu wirken, ist man in den Stand gesetzt, die übliche Dichte der Natronlauge wesentlich zu verringern.

Die nach dem Verfahren hergestellte Kunstseide zeichnet sich durch besonders weichen Griff gegenüber der bisher hergestellten aus.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von künstlichen Fäden und anderen Gebilden aus Kupferoxydammoniakzelluloselösung durch Fällern mit Ätzalkalilauge, dadurch gekennzeichnet, daß man der Fällflüssigkeit Kolloide, wie Albumine, Eiweißstoffe, Leim u. dgl., hinzufügt, die zweckmäßig noch mit Fermenten, z. B. Bauchspeicheldrüse, abgebaut sind.

Nach Eck.

206. *Theodor Eck in Lodz.* Verfahren zur Herstellung von künstlichen Fäden, Films usw. mit erhöhter Festigkeit in trockenem und besonders in nassem Zustande.

D.R.P. 236 297 Kl. 29 b vom 17. VII. 1909.

Bekanntlich ist das Verwendungsgebiet der zurzeit hergestellten künstlichen Seide beschränkt infolge ihrer geringen Festigkeit in trockenem, besonders aber in nassem Zustande. Namentlich für Webstoffe ist sie dadurch ungeeignet. Die Ursache der geringen Festigkeit des künstlichen Fadens namentlich in angefeuchtetem Zustande ist darin zu suchen, daß die Zellulose aus ihren wässerigen Lösungen durch die üblichen Fällungsmittel als Zellulosehydrat gefällt wird, welches in Wasser stark aufquillt.

Nach vorliegendem Verfahren läßt sich nun ein künstlicher Faden herstellen, welcher in nassem und trockenem Zustande bedeutend höhere Festigkeit besitzt als die nach bekannten Verfahren hergestellten. Es hat sich erwiesen, daß es möglich ist, dem Zellulosehydrat gleich bei der Koagulation das Hydratwasser zu entziehen, wenn man als Fällungsbad Natron- oder Kalilauge in gewisser Stärke anwendet und dieser wasserentziehende Mittel zusetzt. Man erzielt damit nicht nur höhere Festigkeit, sondern auch höheren Glanz und bessere Gleichmäßigkeit des Fadens als mit Natronlauge als Koagulationsbad allein. Es hat sich erwiesen, daß nur Methylalkohol bei Gegenwart von Natronhydrat imstande ist, dem Zellulosehydrat das Hydratwasser zu entziehen, und zwar in einer Mischung von 10 Teilen Natronlauge 30 bis 40° Bé und 1½ bis 2 Teilen Methylalkohol 99%; zur Erhöhung des Glanzes genügen schon 5 % Methylalkohol zur Lauge. Äthylalkohol allein in Gegenwart von Alkalilauge übt auf den Faden gar keine Wirkung aus. Es hängt dies mit der geringen Löslichkeit des Äthylalkohols in starken Laugen zusammen. In Mischung mit Methylalkohol ist Äthylalkohol in starker Natronlauge löslich, doch bleibt seine Wirkung auf den koagulierenden Faden dem Methylalkohol gegenüber zurück. Als wasserentziehendes Mittel hat sich weiter noch Formaldehyd in Mischung mit Natronlauge erwiesen. Die Koagulation erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr gut, was bei Koagulation mit reiner Lauge nicht der Fall ist; die Temperatur kann aber bis auf 45° C. erhöht werden.

Nach Behandlung der gesponnenen Fäden mit Schwefelsäure zur Entfernung des Kupfers und der Lauge und nachträglichem Waschen wird der Faden getrocknet. Der Faden wird dann wie üblich weiter behandelt. Bei Herstellung starker dicker Fäden (künstliches Roßhaar) kann die Elastizität und Festigkeit noch erhöht werden, wenn man den von Kupfer befreiten und gewaschenen Faden noch in 20 bis 40° Bé starke Natronlauge taucht, welche mit Kochsalz oder anderen Salzen gesättigt ist. Durch Säuern und Waschen wird die Lauge entfernt und der Faden, wie oben angegeben, weiter behandelt.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von künstlichen Fäden, Films usw. mit erhöhter Festigkeit in trockenem und besonders in nassem Zustande, dadurch gekennzeichnet, daß

man Kupferoxydammoniakzelluloselösung oder eine solche Lösung mit Kupferoxydulgehalt aus geeigneten Öffnungen in Natron- oder Kalilauge einspritzt, der man Methylalkohol oder ein Gemisch von Methylalkohol mit Äthylalkohol oder Formaldehyd zugesetzt hat, wonach man die Fäden nach dem Säuern und Waschen unter Umständen nochmals einer Behandlung mit konzentrierter Natronlauge, welche mit Kochsalz oder anderen Salzen gesättigt ist, unterwirft.

Nach Compagnie Française des Applications de la Cellulose.

207. Compagnie Française des Applications de la Cellulose. Verfahren zur Herstellung glänzender Zellulose- produkte.

Franz. P. 422 565.

Als Fällbad für Kupferoxydammoniakzelluloselösungen dient ein Gemisch von Erdalkalisaccharat und Natronlauge, z. B. 100 Teile 30 %ige Natronlauge und 10 Teile Calciumsaccharat von 100 % bei 50—60°. Temperatur und Stärke der Lösung können je nach der Zusammensetzung der zu fällenden Lösung schwanken.

Vgl. zu der alkalischen Fällung noch D.R.-P. 173 628, S. 177 und Berl. Zeitschr. f. angew. Chem. 1910, S. 987, l. Sp. unten.

Nachbehandlung aus Kupferoxydammoniakzelluloselösungen gefällter Fäden, Waschen, Trocknen, Zwirnen.

Für die weitere Behandlung aus kupferoxydammoniakalischer Zelluloselösung gefällter Fäden, das Entkupfern, Waschen, Trocknen u. a. m. sind folgende Patente von Interesse:

Nach Crumière.

208. Emile Crumière in Paris. Verfahren zur Entkupferung von mittels ammoniakalischer Kupferoxydzelluloselösungen erzeugten künstlichen Gebilden.

D.R.P. 228 504 Kl. 29 b vom 9. VI. 1907, franz. P. 375 827, brit. P. 2794¹⁹⁰⁵, amer. P. 904 684.

Bei der Herstellung künstlicher Seide, künstlichen Haares oder ähnlicher Gebilde aus in Kupferoxydammoniak gelöster

Zellulose ist es notwendig, aus den koagulierten Produkten die in ihnen enthaltenen Kupfersalze zu entfernen. Dies geschieht in bekannter Weise durch Anwendung von Säure. Es war aber auf diese Weise nicht möglich, die Kupfersalze rasch und ohne Aufwand großer Säuremengen vollständig zu entfernen; denn die frisch gebildeten Fäden müssen wegen ihrer geringen Widerstandskraft vorher auf Bobinen gewickelt und in diesem Zustande entkupfert werden, wobei die Säure nur schwierig mit den einzelnen Fäden in Berührung kommt. Andererseits wird die lösende Kraft der Bäder bald erschöpft, so daß eine häufige Erneuerung erfolgen muß. Die Entkupferung vollzieht sich daher nicht nur langsam und unvollkommen, sondern auch nur unter einem großen Aufwand an Lösungsmittel. Den Gegenstand der Erfindung bildet nun ein Verfahren, das eine schnelle und vollkommene Entkupferung der Zellulosegebilde ermöglicht und dabei den Vorteil aufweist, daß man eine sehr geringe Menge des Lösungsmittels benötigt, und daß außerdem dieses Lösungsmittel dauernd brauchbar bleibt, während das bei der Herstellung der Kupferoxydammoniakzellulose verbrauchte Kupfer als metallisches Kupfer gleichzeitig wiedergewonnen wird. Das neue Verfahren besteht darin, daß man künstliche Seide, künstliches Haar oder irgendwelche aus der ausgefallten kupferhaltigen Zellulosemasse hergestellten Gegenstände in ein eine mit Wasser verdünnte Säure, z. B. Schwefelsäure, enthaltendes Gefäß bringt, und daß man darauf durch die Flüssigkeit einen elektrischen Strom leitet. Hierbei tritt schnell Entfärbung der Zellulosegebilde ein, das Kupfer wird durch die Säure gelöst und wandert zur Kathode, wo es niedergeschlagen wird, während die verbrauchte Säure sich kontinuierlich regeneriert. Die Wahl der Elektroden ist beliebig; man kann das Gefäß selbst als Elektrode ausbilden. Die entkupferte künstliche Seide wird in Wasser gewaschen und darauf getrocknet. Sie ist von schöner weißer Farbe und besitzt hohen Glanz.

Patentanspruch: Verfahren zur Entkupferung von mittels ammoniakalischer Kupferoxydzelluloselösungen erzeugten künstlichen Gebilden, dadurch gekennzeichnet, daß man die zu entkupfernden Gebilde in einer sauren Löseflüssigkeit der Wirkung des elektrischen Stromes aussetzt.

Nach Fremery und Urban.

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

D.R.P. 111 409 Kl. 29 vom 11. III. 1899, brit. P. 6641 ¹⁸⁹⁹,
österreich. P. 6843, amer. P. 661 214.

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 und dergl. dadurch gekennzeichnet, daß man die oben eintretende, zum Auswaschen dienende Flüssigkeit die übereinander gelagerten Walzen oder Spulen, auf welche die Fäden oder Häutchen aufgespult oder aufgewickelt sind, nacheinander berieseln läßt.

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

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

D.R.P. 111 790 Kl. 29 vom 5. XII. 1899, Zus. z. P. 111 409 vom 11. III. 1899, brit. P. 24 101 ¹⁸⁹⁹, amer. P. 705 748.

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 könne. 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 111 409 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.

Waschmaschine nach Foltzer.

211. Josef Foltzer in Loewen (Belg.). Waschmaschine für auf Spulen gewickelte Kunstfäden.

D.R.P. 165 577 Kl. 29 a vom 9. IV. 1905, franz. P. 353 973.

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

Die Figuren 109 und 110 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,

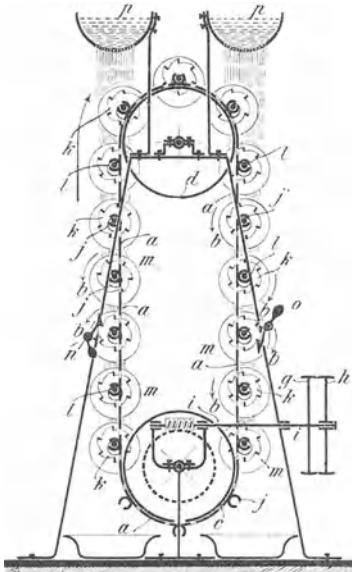


Fig. 109.

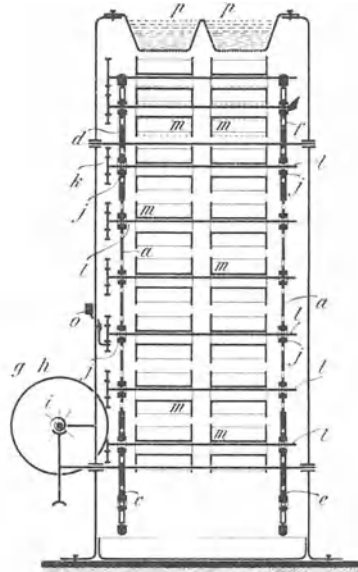


Fig. 110.

die zur Aufnahme von mit Schalträdern *k* versehenen Stäben *l* 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.

Eine ähnliche Waschvorrichtung beschreibt E. Mertz in dem franz. P. 364 913 und dem schweiz. P. 34 854. Da werden die Walzen während des Berieselns dadurch gedreht, daß ihre vorstehenden Ränder an Leisten vorbeigehen und sich daran reiben.

Nach Bernstein.

212. Henry Bernstein in Philadelphia. Herstellung künstlicher Seide.

Amer. P. 960 791.

Um das Auswaschen von Zellulosefäden, die aus Kupferoxydammoniakzelluloselösungen durch Säuren gefällt sind und von dem Lösungsmittel befreit werden müssen, zu beschleunigen, werden die Zylinder, auf die die Fäden aufgewunden sind, in einem Wasserbade von 25—50° C. bewegt oder gedreht, wodurch die Gebilde so geöffnet werden, daß ein nachfolgendes Waschen mit angesäuertem Wasser unnötig wird. Das Wasser wird auch als Dampf oder versprüht zur Einwirkung gebracht.

Nach Fremery und Urban.

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

D.R.P. 121 429 Kl. 29 b vom 10. III. 1899, brit. P. 6735¹⁸⁹⁹, amer. P. 691 257, franz. P. 286 692.

In der Patentschrift 98 642 (s. S. 161) 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 98 642 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° 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 Anfeuchten 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 Zellosedervaten außer Nitrozellulose aus ihren Lösungsmitteln mittels 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 entgegenwirkt 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.

214. Dr. M. Fremery und J. Urban in Oberbruch. Verfahren zur Herstellung fester und glänzender Zelluloseprodukte. D.R.P. 121 430 Kl. 29 b vom 13. VIII. 1899, Zus. z. P. 121 429 vom 10. III. 1899, brit. P. 20 630 ¹⁸⁹⁹, österr. P. 11 879, amer. P. 650 715.

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 121 429 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 121 429 gekennzeichnete Verfahren in der Weise ausgeführt, daß die auf die 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 niederer Temperatur vor sich gehen läßt.

Nach Linkmeyer und Pollak.

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

Franz. P. 350 889.

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 soleher Streckung trocknet. Hierfür besonders geeignet sind Fäden, die durch Lauge aus Zelluloselösungen gefällt sind.

Nach Linkmeyer.

216. Rudolf Linkmeyer. Herstellung künstlicher Seidenfäden.

Franz. P. 357 837.

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.

217. Rudolf Linkmeyer in Herford. Verbesserungen in der Herstellung glänzender Zellulosefäden.

Brit. P. 4765 ¹⁹⁰⁵, franz. P. 361 061, amer. P. 842 568.

Die aus Kupferoxydammoniakzelluloselösungen gefällten und durch Waschen mit Säuren von Salzen befreiten Fäden sind besonders 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.

218. Dr. Edmund Thiele in Barmen. Verfahren zur Erhöhung der Festigkeit von Zellulosefäden.

D.R.P. 134 312 Kl. 29b vom 27. I. 1901.

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 (vgl. S. 294—297), so wird wohl der nachfolgende Trockenprozeß etwas gekürzt, dagegen die Festigkeit nicht erhöht, sondern eher herabgesetzt. Theoretisch dürftedies 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° 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° 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 wir-

kende Agentien von ihrem chemisch gebundenen Wasser befreit werden.

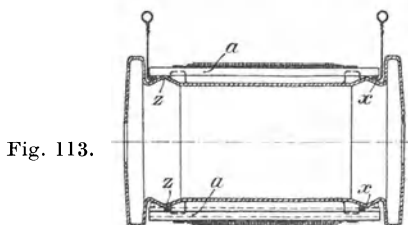
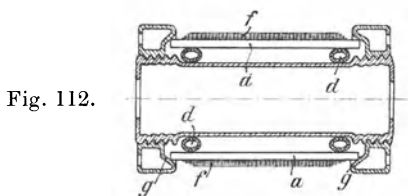
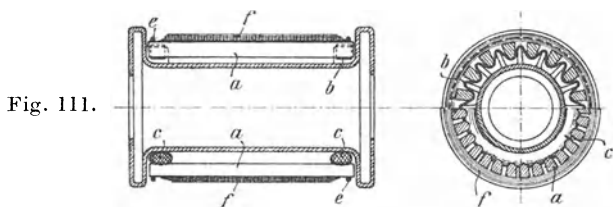
2. Eine Ausführungsform des unter 1. beanspruchten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß die Zellulosefäden nach dem Trocknen mit wasserentziehenden Mitteln (Chlorcalciumlauge, Alkohol und dergl.) behandelt werden.

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.

Nach Pawlikowski.

219. Rudolf Pawlikowski. Spule mit Einrichtung, um die aufgespulte Kunstseide nachträglich zu spannen.
Franz. P. 417 851, D.R.P. 235 325 Kl. 29a, brit. P. 16 629¹⁹¹⁰.



Die Spulen des Patentes dienen dazu, die aufgespulte und durch Säuren von Kupfer befreite Kunstseide beim Trocknen zu spannen. Es ruhen z. B. die den Spulenumfang bildenden Stäbe a auf einem elastischen Bande b (Fig. 111) oder einem Kautschukkranz c auf und werden zunächst durch umgelegte Bänder e dem Spulennern genähert. Ist die Fadenschicht f aufgebracht, so werden die Bänder e gelöst, und die Stäbe a werden nach außen gedrückt, wodurch die Seide unter Spannung gesetzt wird. Oder die Stäbe a ruhen auf Gummiringen d (Fig. 112) auf, die mit komprimierter Luft gefüllt sind. Durch sie und die konischen, aufschraubbaren Kappen g werden die Stäbe a in größerer oder geringerer Entfernung von dem Spulennern gehalten. Die sich ausdehnenden Ringe d spannen die aufgewickelte Seide f. Endlich kann der Spulenzylinder Erhöhungen z (Fig. 113) haben, auf denen die Stäbe a ruhen. Nach Bewicklung mit der Kunstseide werden die Ringe x in die im unteren Teil von Fig. 113 gezeichnete Lage gebracht und dadurch die Stäbe a nach außen gedrängt.

220. Rudolf Pawlikowski in Görlitz. Verfahren zur Herstellung von Kunstseidefäden.

D.R.P. 237 200 Kl. 29a vom 12. XII. 1909.

Es ist bekannt, den Kunstseidefaden noch naß von der Spinnspule abzuziehen und zu zwirnen, wobei indes der Faden erst auf der Zwirnweife gesäuert, gewaschen und getrocknet wurde. Dieses langwierige Nachbehandeln bedingt ein vielfaches Hin- und Hertransportieren der Zwirnweifen mit der unvermeidlichen Gefahr, die im übrigen mechanisch schon fertig gezwirnten Fäden zu beschädigen und auf der Weife durch das nasse Nachbehandeln durcheinander zu verwirren. Beim Abhaspeln der Fäden nach dem Nachbehandeln und Trocknen reißen nämlich die Fäden sehr oft; das Anknöten der fertiggedrehten Fäden wird aber als störender Mißstand von den Weiterverarbeitern der Seide deshalb empfunden, weil die Knotenenden (im Gegensatz zum Knoten ungezwirnter Seide mit nachfolgendem Zwirnen) ohne Verzwirnung abstehen und den Faden zum Hängenbleiben in den Maschinenösen bringen. Dieses Verfahren hat sich infolgedessen auch nicht einführen können.

Um diese fühlbaren Übelstände zu vermeiden, wird gemäß

vorliegender Erfindung folgender Weg eingeschlagen. Die Seide wird in bekannter Weise auf der Spinnwalze gesäuert, gewaschen und im Naßprozeß vollständig fertiggemacht. Dann wird sie unter Abziehen von der drehbar aufgestellten Walze in einem Gang gezwirnt und sofort durch Umleiten um eine geheizte Trommel fertiggetrocknet. Sie kommt also sofort von der Spinnwalze in einem Arbeitsgang fertig auf dem Haspel oder der Spule an.

Das Trocknen von Kunstseidefäden im Einzellauf durch Überleiten über eine Trockentrommel ist an und für sich bekannt, und zwar am Schlusse der Einzelnäßbehandlung des Fadens, wobei indes erst nach dem Trocknen von der Sammelwalze gezwirnt wurde. Der Faden ging dabei also in ungezwirntem Zustand über die Trockentrommel. Nun hat aber die Erfahrung gelehrt, daß die gallertartigen nassen Einzelfäden beim Trocknen sehr leicht und oft auf dem glatten heißen Trommelumfang ankleben und reißen, dann fortlaufend auf der Heizztrommel sich aufspulen und verloren gegeben werden müssen, noch dazu unter erheblicher Störung der übrigen richtig ablaufenden. Diesen Übelstand beseitigt das neue Verfahren dadurch, daß der Faden vor dem Auflaufen auf die Trockentrommel gezwirnt wird. Durch die vorherige Verzwirnung wird der praktisch sehr große Vorteil erreicht, daß ein durch Ankleben auf der Heizztrommel abreißender Einzelfaden wieder selbsttätig von den anderen Fäden mit aufgenommen und dem Gesamtfaden von selbst wieder einverleibt wird. Erst durch die neue Kombination der zwei einzelnen an sich bekannten, im übrigen aber unter anderen Verhältnissen angewendeten Verfahren zu dem neuen Verfahren wird der technische Fortschritt erreicht, in einem Arbeitsgang die vorher beliebig lange vorbehandelten nassen Kunstseidefäden gezwirnt trocken fertigzustellen.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Kunstseidefäden, dadurch gekennzeichnet, daß das vorher in bekannter Weise auf der Spinnspule naß vorbehandelte Garn in dem gleichen Arbeitsgang gezwirnt, auf einer Trockentrommel getrocknet und aufgespult oder aufgehaspelt wird, wobei der richtige Fadenlauf durch Reinigungswalzen hinter der Einführungs- und Abnehmerwalze gesichert werden kann. (1 Zeichnung.)

Nach Linkmeyer.

221. R. Linkmeyer. Verbesserungen an Vorrichtungen zum Zwirnen und Aufwinden künstlicher Fäden.

Brit. P. 6357 ¹⁹⁰⁵, franz. P. 352 530, schweiz. P. 35 435.

Die zu verzwirnenden Fäden befinden sich in einem Spinnkopf, der in einem Behälter am oberen Ende einer senkrechten Welle sitzt. Die Welle und mit ihr der Spinnkopf werden in Umdrehung versetzt, und die Fäden werden durch Führungsöffnungen nach oben geleitet und dabei durch die Drehung des Spinnkopfes verzwirnt. Der gezwirnte Faden wird auf Haspel zu Strängen aufgewickelt, die dann der weiteren Behandlung unterworfen werden. (1 Zeichnung.)

Wiedergewinnung der bei der Herstellung künstlicher Seide aus Kupferoxydammoniakzelluloselösungen verwendeten Chemikalien.

Zum Schluß sind die Vorschläge zu erwähnen, die für die Wiedergewinnung der bei der Herstellung der Kupferseide benutzten Chemikalien gemacht worden sind.

Nach Société générale de la soie artificielle Linkmeyer.

222. Société générale de la soie artificielle Linkmeyer, Société anonyme in Brüssel. Verfahren zur Wiedergewinnung von Kupferoxyd bei der Herstellung von künstlichen Gespinnstfasern.

D.R.P. 184 150 Kl. 29b vom 8. IV. 1905, österr. P. 35 268, franz. P. 353 187, schweiz. P. 40 614 (R. Linkmeyer u. M. Pollak), brit. P. 3566 ¹⁹⁰⁶, amer. P. 866 371.

Wendet man bei der Erzeugung von Kunstseidefäden aus Kupferoxydammoniakzelluloselösung Alkalilauge als Fällungsmittel an, so wird die Lauge blau gefärbt. Diese Färbung rührt daher, daß bei der Fadenbildung aus Kupferoxydammoniakzelluloselösung den Fäden ein Teil des Kupfers entzogen wird und in die Lauge übergeht.

Es ist nun ohne weiteres ersichtlich, daß es für die wirtschaftliche Herstellung der Kunstseide von Wichtigkeit ist, diese Kupfermengen in einfacher Weise wiederzugewinnen, und zwar ist es von wesentlichem Vorteil, das Kupfer gleich so auszuscheiden, daß es im Arbeitsverfahren direkt weiter verarbeitet werden kann.

Ein solches Verfahren zur Wiedergewinnung des Kupfers bildet den Gegenstand vorliegender Erfindung. Es besteht darin, daß das Kupfer aus der alkalischen Lösung mittels Zellulose entfernt wird. Zu diesem Zwecke wird die Zellulose einfach in die Lösung eingelegt; das Kupfer schlägt sich dann vollständig auf der Zellulose nieder, und die auf diese Weise mit Kupfer beladene Faser löst sich nach Auswaschen mit Wasser sehr schnell in Ammoniak, wobei etwa fehlende Mengen Kupfer in Form von Kupferoxydammoniak dem Auflösungsbad beigegeben werden können. Infolge der vorher entstandenen Verbindung der Zellulose mit dem Kupfer des Alkalis geht die Auflösung später sehr schnell, sicher und vollständig vonstatten. Es ergibt sich ohne weiteres, daß durch dies Verfahren ein beständiger Kreislauf des Kupfers bewirkt wird, so daß nur die in den Fäden bleibenden Mengen ersetzt werden müssen.

Patentanspruch: Verfahren zur Wiedergewinnung des Kupferoxyds in Form von Kupferoxydalkalizellulose aus den alkalischen Fällungsmitteln, welche bei der Herstellung von Kunstseidefäden aus Kupferoxydammoniakzelluloselösungen verwendet werden, dadurch gekennzeichnet, daß man in diese kupferhaltigen Fällflüssigkeiten Zellulosefasern einlegt.

Das schweiz. P. erwähnt das Erwärmen der Alkalilauge, wodurch das Ammoniak ausgetrieben und die Lauge sofort wieder benutzbar wird.

Nach Cuntz.

223. L. Cuntz. Verfahren zum Wiederbrauchbarmachen der bei der Herstellung von Zellulosegebilden verwendeten Flüssigkeiten.

Franz. P. 383 412.

Bei der Verarbeitung von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen reichern sich die Fällbäder nach und nach stark mit

Kupfer an. Dies Kupfer wird dadurch wiedergewonnen, daß die Bäder mit Stärke oder stärkehaltigen Samen und Früchten behandelt werden. Es können z. B. verwendet werden Samen, die von ihrem Ölgehalt befreit sind, z. B. Palmkerne und Baumwollsamensamen, ferner Getreide und Getreidehülsen, frische und trockene stärkehaltige Feldfrüchte. Auf 100 Liter Fällbad setzt man 1 oder mehrere Kilogramm der genannten Stoffe in gemahlenem Zustande zu und rührt mehrmals gut durch. Das Kupfer wird durch die stärkehaltigen Stoffe aufgenommen. Das in den Fällbädern noch verbliebene Ammoniak wird durch Kochen ausgetrieben und wiedergewonnen.

Nach Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.

224. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G. Verbessertes Verfahren zur Ausnutzung der bei der Herstellung von Zelluloseprodukten nach dem Kupferverfahren sich ergebenden Waschwässer.

Brit. P. 27 539 ¹⁹¹⁰, franz. P. 423 064, D.R.P. 239 214 Kl. 29 b vom 19. XI. 1910.

Das bei der alkalischen Fällung freiwerdende Ammoniak wird nicht wie bisher in Schwefelsäure aufgefangen, sondern in den beim Auswaschen der Produkte sich ergebenden Waschwässern. Waschwässer von der sauren Fällung nehmen das Ammoniak auf unter Bildung von Kupferammoniumsulfat. Aus der tiefblauen Flüssigkeit wird beim Erhitzen ein Teil des Ammoniaks ausgetrieben, der andere nach Zusatz eines Alkalis oder Erdalkalis. Durch Zusatz eines ammoniakbindenden Salzes, z. B. Chlorcalcium, kann die Bindekraft der Laugen erhöht werden. Hat man mit z. B. Natronlauge und Zucker gefällt, so wird ein Teil des Kupfers beim Waschen entfernt und bleibt in der Waschflüssigkeit suspendiert. Führt man solche Waschwässer in einem Turme ammoniakhaltiger Luft entgegen, so wird das Ammoniak als Cuprammonium gebunden. Wird diese Flüssigkeit dann in einer Destillationskolonne einem Dampfstrom entgegengeleitet, so wird das Ammoniak ausgetrieben und das gelöste Kupferhydroxyd als Kupferoxydul gefällt. Die vom Kupfer abfiltrierte alkalische Flüssigkeit kann, falls nötig nach Verstärkung durch weiteres Alkali, zur Zersetzung der Kupferammoniumsulfatlaugen benutzt werden.

225. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G. in Elberfeld. Verfahren zur Wiedergewinnung des Kupfers aus den Waschwässern bei der Herstellung von künstlichen Zellulosegebilden aus Kupferoxydammoniakzelluloselösungen.

D.R.P. 235 476 Kl. 29 b vom 19. VI. 1910, franz. P. 423 104, brit. P. 27 600 ¹⁹¹⁰.

Wird aus alkalischer Kupferoxydammoniaklösung, wie solche z. B. bei der Absorption ammoniakhaltiger Gase in Waschwässern aus der Fabrikation von Zellulosegebilden aus Kupferoxydammoniakzelluloselösungen durch Fällen mit alkalischen Mitteln, z. B. alkalischer Zuckerlösung, und nachfolgendes Waschen mit Wasser entsteht, das Ammoniak durch einen Dampfstrom ausgetrieben, der in einer geeigneten Apparatur herabrieselnden Flüssigkeit entgegengeführt wird, so reduziert sich das darin enthaltene Kupfer zu braunem Kupferoxydul, zum Teil sogar zu Kupfer. Dieses kann indessen durch Absetzen von der überstehenden Flüssigkeit nur unvollkommen getrennt werden. Es hat sich nun gezeigt, daß das Kupferoxydul bzw. Kupfer mit Leichtigkeit praktisch quantitativ aus den relativ großen Wassermengen gewonnen werden kann, wenn in die den Destillationsapparaten entströmenden heißen Flüssigkeiten kleine Mengen gewisser Kolloide als solche oder mit Wasser vorher angerührt eingerührt werden. Hierdurch wird das Kupferoxydul bzw. Kupfer zusammengeballt. Als am billigsten und praktischsten hat sich Stärke irgendwelcher Art erwiesen.

Die Wiedergewinnung des Kupfers geschieht am einfachsten so, daß die mit der Stärke versetzte Flüssigkeit durch mehrere Gruben in Kaskadenanordnung durchgeführt wird, wobei der größte Teil des Schlammes sich schon in der ersten Grube als kompakte schwammige Masse zu Boden setzt und die Flüssigkeit am Ende der weiteren Gruben klar abläuft.

In die heiße, schwach alkalische, der Ammoniakdestillationskolonne entströmende Brühe, welche das Kupferoxydul in feinsten Suspension enthält, wird so viel mit kaltem Wasser zu einer Milch angerührte Stärke zufließen gelassen, daß auf etwa 10 cbm Brühe etwa 1 kg Stärke kommt. Die Mischung geschieht automatisch, indem ein Strahl in den anderen fließt. Je nach der Alkalinität

der Wässer wird die Menge Stärke um ein geringes erhöht oder vermindert. Als Stärke kann Marktware geringster Qualität und irgendwelcher pflanzlichen Herkunft (z. B. Weizen-, Reis-, Palm- usw. Stärke) verwendet werden. Man läßt die Verkleisterung am besten in der angegebenen Weise in der heißen Flüssigkeit selbst vor sich gehen, da das Zusammenballen des Kupferoxyduls dann am besten und raschesten vor sich geht. Man erkennt die richtige Bemessung des Zusatzes am besten daran, daß bei einer entnommenen Probe sich der Schlamm sofort zu Boden setzt und die überstehende Flüssigkeit vollständig klar ist.

Patentanspruch: Verfahren zur Wiedergewinnung des Kupfers aus den Waschwässern bei der Herstellung von künstlichen Zellulosegebilden aus Kupferoxydammoniakzelluloselösungen, darin bestehend, daß die Waschwässer nach Abdestillation des Ammoniaks und genügender Verdünnung mit kleinen Mengen eines Kolloides, wie Stärke, versetzt werden, wonach das zusammengeballte Kupferoxydmagma durch einfaches Dekantieren von der alkalischen Flüssigkeit getrennt werden kann.

Aus Lösungen von Zellulose in Chlorzinklösung.

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

Nach Bronnert.

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

D.R.P. 118 836 Kl. 29 b vom 8. VIII. 1899, brit. P. 18 260¹⁸⁹⁹, österr. P. 11 066, amer. P. 646 799, franz. P. 292 988.

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. 16 805¹⁸⁹⁴) 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. 17 901 ¹⁸⁹⁷, s. S. 311) 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 tiefergreifende Zersetzung erfährt.

Es ist auch vorgeschlagen worden (D.R.P. 111 313, s. S. 213), 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 Wärmezufuhr nötig ist, so treten auch hier die obengenannten 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 neuerlichen 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.

Patentanspruch: 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.

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

D.R.P. 118 837 Kl. 29b vom 15. V. 1900, Zus. z. P. 118 836, österr. P. 11 066.

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 Hauptpatents 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 Wasserstoffsuperoxyd, andere Superoxyde 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 118 836, 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 Ätzkalkalilösung 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.

228. 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. 113 786 Kl. 29 b vom 3. V. 1898, brit. P. 17 901 ¹⁸⁹⁷,
amer. P. 625 033.

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 Baryum-, Strontium- oder Calciumsalzes versetzt, zu dem Zweck, die Auflösung der Zellulose zu regeln und die Stärke der hinterher ausgefallten 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 Faser-

formung 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 irgendeiner bekannten Weise, 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 Perrücken 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 Flüssig-

keit 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.

229. H. K. Tompkins und W. A. E. Crombie in London. Herstellung von Fäden aus Zelluloselösungen.

Brit. P. 28 712 ¹⁹⁰⁴.

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 verfeinernd¹⁾, und der nur mit Dämpfen erfüllte Raum zwischen Spinnöffnung und Flüssigkeitsspiegel verhindert Beschädigungen des Fadens, die bei Bewegungen des Fällbades eintreten könnten.

¹⁾ Vgl. das Streckspinnverfahren von Thiele, S. 172 u. f.

Nach Werner.

230. W. A. P. Werner in London. Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Fäden.

Brit. P. 1850 ¹⁹⁰¹, amer. P. 697 580.

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 Flüssigkeitsfäden fallen in darunter liegende Behälter mit der Koagulierungsflüssigkeit, die in kreisende Bewegung versetzt sind, so daß sich die Fäden um die in den Behältern stehenden Spulen herumlegen.

Die Patentschrift enthält mehrere Zeichnungen.

Nach Dreaper.

231. W. Porter Dreaper in Felixstowe. Verbesserung in der Herstellung von Fäden aus Zellulose.

Brit. P. 858 ¹⁹⁰⁸.

Es handelt sich um die Herstellung von Fäden aus Lösungen von Hydrozellulose in Chlorzinklösung. Zellulose wird in Hydrozellulose übergeführt durch Behandlung mit Natronlauge der bei der Mercerisierung üblichen Stärke. Um eine Oxydation zu vermeiden, wird nicht gebleicht. Die Hydrozellulose wird möglichst

von Wasser befreit oder bei geeigneter Temperatur getrocknet. Zur Herstellung der Hydrozellulose kann auch Chlorzinklösung von etwa 10⁰ Tw. verwendet werden, der Säure zugesetzt ist, und die warm zur Einwirkung gelangt. Vorher oder nachher kann gebleicht werden. Die Lösung der Hydrozellulose in Chlorzink wird im Vakuum bei geeigneten Temperaturen behandelt, um Luftblasen zu entfernen, und filtriert. Gefällt wird mit Kali- oder Natronlauge, der Ammoniumchlorid und Ammoniak oder andere die Fällung von Zink verhindernde Stoffe zugesetzt sein können. Auch Lösungen von Salzen können benutzt werden, z. B. angesäuerte Natriumsulfatlösung oder Alkohol und Wasser. Nach der Fällung werden die Fäden mit einer mercerisierend wirkenden Lösung behandelt, z. B. Natronlauge von 30 Bé, wobei sie in geeigneter Weise gehalten oder auch gestreckt werden. Danach wird gewaschen und getrocknet, vorteilhaft unter vermindertem Druck im teilweisen Vakuum. Die Chlorzinklösung wird während des AuflöSENS deutlich sauer gehalten und vor dem Verspinnen durch Zusatz von z. B. Zinkoxyd basisch gemacht.

Aus Viskose.

An die Herstellung künstlicher Seide aus Lösungen von Zellulose in Kupferoxydammoniak- oder Chlorzinklösungen schließt sich die Herstellung aus dem als „Viskose“ bezeichneten wasserlöslichen Zellulosexanthogenat an. Es seien zunächst die auf die Darstellung dieses Produktes, seine Reinigung und Haltbarmachung bezüglichen Patente angeführt.

Herstellung und Behandlung der zur Erzeugung künstlicher Seide dienenden Viskose.

Nach Cross, Bevan und Beadle.

232. Charles Frederick Cross, Edward John Bevan und Clayton Beadle in London. Herstellung eines in Wasser löslichen Derivats der Zellulose, genannt „Viskoid“.

D.R.P. 70 999 Kl. 8 vom 13. I. 1893, brit. P. 8700¹⁸⁹².

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 Wieder-

abscheidung 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 wohlbekannte 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 Schwefelkohlenstoff 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 irgendeiner 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 Gewichtes 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 irgendwelcher Art, Drahtgeflechte, Papier u. a. m. mit einer zusammenhängenden Schicht von Zellulose überzogen werden.

Wenn es für irgendwelche 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 irgendeiner 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 irgendwelche 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.

Nach Cross.

233. Charles Frederick Cross in London. Herstellung eines in Wasser löslichen Derivates der Zellulose, genannt „Viskoid“, gemäß Patent Nr. 70 999.

D.R.P. 92 590 Kl. 12 vom 21. XI. 1896, brit. P. 4713¹⁸⁹⁶.

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 Mol. Zellulose 2 Mol. Natriumhydroxyd erforderlich sind, entsprechend $C_6H_{10}O_5 : 2 NaOH : CS_2$.

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: $2 \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 : 2 \text{NaOH} : \text{CS}_2$.

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 Thiokarbonats nach dem Patente 70 999 kann in folgender Weise ausgeführt werden.

1. Die faserige Zellulose (Halbstoff, Ganzstoff, Lumpen, Papier usw.) wird mit verdünnten Säuren (2 % HCl oder H_2SO_4) 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.

3. 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_2SO_4 oder 0,5 % HCl) bei hoher Temperatur (120—140°) kurze Zeit digeriert.

Das Produkt wird ausgewaschen, um es so von zurückbleibender Säure zu befreien, und so lange gepreßt, bis der Wassergehalt auf 40—50 % gesunken ist. Die Masse wird dann auf Alkalizellulose verarbeitet. Hierbei ist zu beachten, daß die

Zusammensetzung 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 Konzentration 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 Zellulosethiokarbonat gemäß dem durch das Patent 70 999 geschützten Verfahren, dadurch gekennzeichnet, daß die Zellulose zunächst mit verdünnten Säuren bei Temperaturen bis 140° behandelt wird, daß nur die Hälfte der nach dem Patent 70 999 notwendigen Menge Natriumhydroxyd und Schwefelkohlenstoff zur so 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).

Nach Société française de la Viscose.

234. Société française de la Viscose in Paris. Verfahren zum Entfernen von Luft und Schwefelkohlenstoff aus Viskose unter Anwendung eines luftverdünnten Raumes. D.R.P. 163 661 Kl. 29 b vom 2. III. 1904, brit. P. 5286¹⁹⁰⁴, franz. P. 340 690, österr. P. 19 041, schweiz. P. 30 768, amer. P. 767 421.

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 Spinn-

düse beim Austritt von Luftblasen oder Blasen von sulfokohlen-saurem Gas in dem Fixierbad 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 (brit. P. 1020 ¹⁸⁹⁸, s. S. 342). 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 enthaltene Luft nicht ohne weiteres herausgesaugt werden kann. Die Entfernung aller Gase gelingt aber dann in vollkommener Weise, wenn man die Viskosen 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. 114 ist ein Querschnitt des Apparates, Fig. 115 ein Schnitt nach der Linie A-A der Fig. 114 und Fig. 116 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.

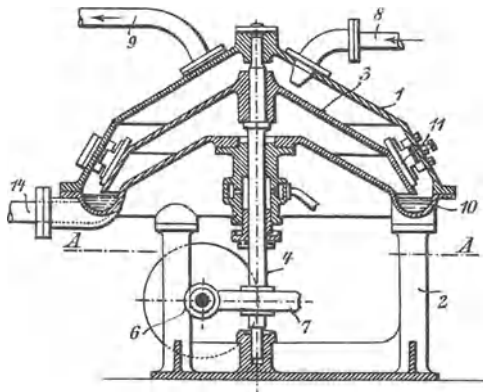


Fig. 114.

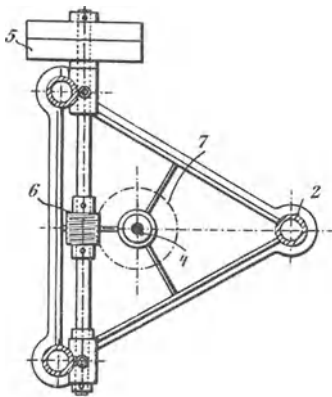


Fig. 115.

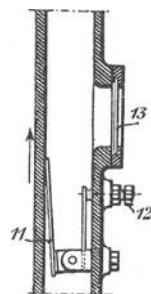


Fig. 116.

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. 116) 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 Abflußrohr 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.

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 kneten- den Einwirkung von Spateln aussetzt.

235. Société française de la Viscose. Kocher für die Behandlung von Viskose.

Franz. P. 339 564.

Der Kocher besteht aus einem offenen, halbkugelförmigen Kessel, der in einem Wasserbade erhitzt wird. Das Wasserbad hat eine Einrichtung, das Wasser stets in Umlauf zu halten, und einen Temperaturregler. Um eine möglichst gleichmäßige Temperatur in der erhitzten Masse zu erhalten und sie gut zu zerkleinern, bewegt sich in dem Kessel an einer senkrechten Welle ein Rührwerk mit drei übereinander angeordneten, zwischen sich Winkel von 120° lassenden Schabern, deren Enden der Kesselwandung entsprechend geformt sind (2 Zeichnungen).

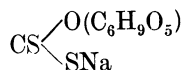
236. Société française de la Viscose in Paris. Verfahren zur Herstellung gereinigter Viskoselösungen.

D.R.P. 187 369 Kl. 29 b vom 13. VIII. 1904, franz. P. 334 636.

Bekanntlich ist die Viskose ein Produkt, das erhalten wird, wenn man Zellulose $C_6H_{10}O_5$ mit einem Alkali, z. B. Natronlauge

behandelt und auf das entstandene Produkt Schwefelkohlenstoff einwirken läßt.

Die in dieser Weise erhaltene Viskose ist eine Flüssigkeit, die Zellulosexanthogenat der Formel

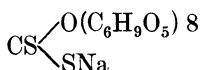
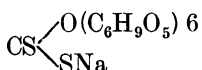
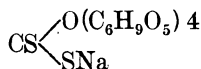
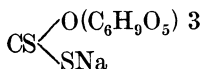
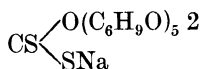


und verschiedene Verunreinigungen enthält, und zwar

1. die in der Natronlauge oder in dem Schwefelkohlenstoff, die man für die Darstellung benutzt hat, enthaltenen Verunreinigungen,
2. den Überschuß der angewendeten Natronlauge und des Schwefelkohlenstoffs,
3. die durch das Aufeinanderwirken dieser verschiedenen Stoffe erhaltenen Reaktionsprodukte,
4. die durch die Wirkung des Luftsauerstoffes auf die verschiedenen Stoffe entstandenen Produkte.

Alle diese Verunreinigungen sind in Wasser und in Alkalilösungen löslich.

Unter der Einwirkung der Zeit oder einfach der Wärme wandelt sich das Zellulosexanthogenat um und durchgeht nacheinander die folgenden Zwischenstufen:



Die drei ersten Stoffe, nämlich die Xanthogenate C_6 , C_{12} , C_{18} sind in Wasser löslich und in Salzlösungen unlöslich. Die beiden folgenden, die Xanthogenate C_{24} und C_{36} , sind in Wasser und Salzlösungen unlöslich oder sehr wenig löslich. Wenn das Xanthogenat die Stufe C_{48} erreicht, zersetzt es sich und bildet Zellulose zurück. Das Xanthogenat hat in Gegenwart der Verunreinigungen, die in der in der oben beschriebenen Weise erhaltenen Viskose enthalten sind, die Neigung, sehr rasch in die Verbindung C_{48} überzugehen, d. h. als Zellulose auszufallen und infolgedessen unwerthbar zu werden.

Um der Viskose hinreichende Beständigkeit zu verleihen,

ist es infolgedessen unerlässlich, sie von allen Verunreinigungen, die sie enthält, zu befreien.

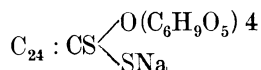
Außerdem muß man bekanntlich die Flüssigkeit beim Spinnen der Viskose durch eine Spinndüse in eine die Gerinnung hervorrufende Lösung, z. B. in schwefelsaures Ammoniak, eintreten lassen. Das Xanthogenat gerinnt, und der erhaltene Faden wird mit einer Säure behandelt, die ihn unter Zersetzung des Xanthogenats in den Zellulosefaden umwandelt.

Wenn man diese Behandlung mit unreiner Viskose ausführt, lösen sich alle Verunreinigungen in dem Bad von schwefelsaurem Ammoniak auf, das rasch nicht mehr benutzt werden kann. Nun ist dieses Bad sehr teuer; es ist daher sehr wichtig, um den Herstellungspreis zu vermindern, die Verunreinigungen in dem Bad zu vermeiden.

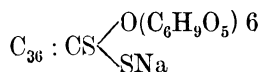
Außerdem bleibt bei der Gerinnung des Xanthogenats in dem Bad von schwefelsaurem Ammoniak eine große Zahl von Verunreinigungen in dem Faden eingeschlossen, was diesem die für die verschiedenen Behandlungen beim Spinnen und Abhaspeln der Spulen erforderliche Festigkeit nimmt.

Die Erfindung besteht nun darin, die Viskose zu reinigen, um die erwähnten Nachteile zu beseitigen. Das Reinigungsverfahren beruht auf den an sich bekannten Eigenschaften des Xanthogenats, d. h. auf der Löslichkeit der Xanthogenate C_{12} und C_{18} in Wasser und auf der fast vollkommenen Unlöslichkeit der höheren Xanthogenate C_{24} und C_{36} ; ferner auf der Unlöslichkeit aller Xanthogenate in Salzlösungen. Das Verfahren beruht gleichfalls auf der bekannten raschen stufenweisen Umwandlung des Xanthogenats C_6 in die Xanthogenate C_{12} , C_{18} , C_{24} und C_{36} durch die Einwirkung der Wärme.

Gemäß dem Verfahren nimmt man unreine Viskose und erhitzt sie auf eine Temperatur von 45—50° C.; hierbei erfolgt die beschriebene Umwandlung. Man läßt die Temperatur ungefähr 15 Minuten lang einwirken, bis fast das gesamte Xanthogenat in das Xanthogenat

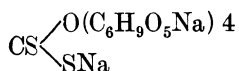


oder in

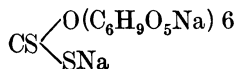


übergegangen ist. Diese beiden Stufen sind übrigens die günstigsten zum Spinnen.

Das Gerinnel wird dann in dünnem Strahl in eine Salzlösung einfließen gelassen. Die Verunreinigungen lösen sich auf, während die Xanthogenate ungelöst bleiben. Man läßt das unlösliche Produkt eine gewisse Zeit lang in der Salzlösung, damit alle Verunreinigungen sich durch Dialyse auflösen; man trennt dann das Xanthogenat von der Flüssigkeit und wäscht mit Wasser. Da das Produkt sich fast einzig und allein aus den fast unlöslichen Xanthogenaten C_{24} und C_{36} zusammensetzt, entstehen nur sehr geringe Verluste. Das Produkt wird nun in einer Lösung von Natronlauge wieder aufgelöst, in der es bekanntlich löslich ist, und es entsteht dann eine Lösung der Stoffe



oder



Die auf diese Weise erhaltene Flüssigkeit ist eine Auflösung von reinem Xanthogenat, die man nun in bekannter Weise durch die Spinndüsen treten läßt, durch schwefelsaures Ammoniak zum Gerinnen bringt und dann mit einer Säure zersetzt, um Zellulosefäden zu erhalten.

Von der aus der amerikanischen Patentschrift 716 778 (s. S. 345) bekannten Herstellung von C_{24} -Xanthogenat unterscheidet sich das vorliegende Verfahren dadurch, daß infolge der Abwesenheit von freiem Alkali vor der Behandlung mit Salzlösungen schon die Gerinnung der Viskose erfolgt; dies ist aber erforderlich, um eine brauchbare Lösung der von Verunreinigungen befreiten Viskose in Alkalien erzeugen zu können.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung gereinigter Viskoselösungen, dadurch gekennzeichnet, daß man durch Erwärmen von roher Viskoselösung bis zu 50° gewonnene, wasserunlösliche Viskose mit wäßrigen Salzlösungen behandelt und nach dem Auswaschen in Alkalilauge auflöst.

237. Société française de la Viscose in Paris. Verfahren zum Anreichern und Reifmachen von Viskoselösungen.

D.R.P. 223 736 Kl. 29 b vom 1. II. 1907, österr. P. 35 267, franz. P. 374 123, brit. P. 8179¹⁹⁰⁷, amer. P. 986 306 (L. Naudin).

Bekanntlich verlangt die Verwendung von Viskose zur Herstellung von Fäden, dünnen Häutchen u. dgl. einen besonderen Reifezustand. Um diesen zu erzielen, hat man verschiedene Mittel vorgeschlagen, unter anderem: Erhitzen der Rohviskose auf 70 bis 90° bei großem Alkaliüberschuß ¹⁾ oder deren längeres Aufbewahren in auf 15—18° erwärmten Gefäßen ²⁾. Bei diesen beiden Verfahren verbleiben in der Viskose große Mengen von Nebenprodukten, wie Karbonate, Sulfokarbonate u. dgl.

Auch hat man die Viskose bis zur Gerinnung bei Gegenwart von kohlen säure- und schwefelhaltigen Stoffen erhitzt, sie dann gewaschen, um die genannten Nebenprodukte zu entfernen, und schließlich den Rückstand in Alkali gelöst, um die Viskose zurückzubilden. Der Gehalt der so gewonnenen Lösungen an Zellulose steigt jedoch auch im besten Falle nicht über 10 %. Ihre gewerbliche Verwertung wird dadurch stark beschränkt.

Um den Gehalt von Viskoselösungen an Zellulose anzureichern, würde ein einfaches Verdampfen des als Lösungsmittel dienenden Wassers nicht zum Ziele führen, denn durch andauerndes Erhitzen auf die Siedetemperatur des Wassers würde das Xanthogenat völlig zersetzt werden.

Dieser Übelstand wird nun gemäß vorliegender Erfindung durch Zuhilfenahme der Luftleere vermieden, wodurch sich der Siedepunkt des Wassers bekanntlich wesentlich herabsetzen läßt.

Auf diese Weise gelingt es, Viskoselösungen bis auf einen Gehalt von 12—15 % Zellulose anzureichern und sie gleichzeitig zur Reife zu bringen.

Die Ausführung des Verfahrens geschieht folgendermaßen:

Die Viskose wird nach dem Filtrieren in ein Gefäß befördert, das man auspumpen und nach Bedarf auch unter Druck setzen kann, und das im Innern eine Rührvorrichtung enthält, die es ermöglicht, das Gemisch während der Verdampfung kräftig durch-

¹⁾ Franz. P. 323 373.

²⁾ Franz. P. 330 753.

zurühren. Das Gefäß ist mit doppelten Wandungen versehen, zwischen denen man nach Belieben heißes Wasser oder eine andere Heizflüssigkeit kreisen lassen kann. Man regelt Temperatur und Luftverdünnung so, daß die Verdampfung des Wassers bei 32 bis 35° C. stattfindet, und setzt das Rührwerk in Bewegung. Die Viskose gerät ins Kochen; durch den entweichenden Wasserdampf werden Luft und flüchtige schwefelhaltige Produkte fortgeführt. Hierbei konzentriert sich die Masse, um gleichzeitig zu reifen. Nach 1—2 Stunden, je nach dem Grade der gewünschten Konzentration, ist die Eindickung beendet und die Viskose zu weiterer Verarbeitung geeignet. Bis zu 50 % des in der Viskose enthaltenen Wassers können auf diese Weise als Dampf von der Luftpumpe abgesaugt werden.

Unterbricht man nach Entfernung der Luft und der flüchtigen schwefelhaltigen Produkte die Verbindung des Verdampfers mit der Luftpumpe, so kann erforderlichenfalls das Vakuum aufrecht erhalten werden, um das Ausreifen der Viskose zu beenden, ohne daß eine weitere Eindickung erfolgt.

Patentanspruch: Verfahren zum Anreichern und Reifmachen von Viskoselösungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verdampfung des darin enthaltenen Wassers im luftverdünnten Raum unter entsprechender Wärmezufuhr bei möglichst niedriger Temperatur bewirkt und nach genügender Konzentrierung die Destillation unterbricht, wobei man nach Absperrung des Verdampfers von der Luftpumpe erforderlichenfalls die Masse zwecks vollständigen Ausreifens unter Minderdruck hält und sie schließlich unter diesem erkalten läßt.

Das amer. P. 986 306 enthält 1 Zeichnung.

Nach Continentale Viscose Compagnie G. m. b. H.

238. *Continentale Viscose Compagnie, G. m. b. H. in Breslau.*

Verfahren zur Gewinnung gereinigter Viskose mittels Abscheidung der höheren Zellulosexanthogenate aus gereiften, unreinen Viskoselösungen in wasserunlöslicher Form.

D.R.P. 209 161 Kl. 29b vom 20. X. 1903.

Durch das Patent 187 369 (s. S. 323) ist ein Verfahren zur Reinigung von roher Viskose geschützt, das darin besteht, daß

Rohviskose nach dem Erwärmen bis auf 50° mit wäßrigen Salzlösungen behandelt und das ausgefällte reine Xanthogenat nach dem Auswaschen in Alkalilauge wieder aufgelöst wird.

Demgegenüber beruht die vorliegende Erfindung auf der überraschenden Beobachtung, daß aus reifen Rohviskoselösungen die höheren Xanthogenatformen bereits durch gasförmige Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur ausgefällt werden können, so daß sie sehr leicht mit reinem Wasser oder ganz verdünnten Salzlösungen ausgewaschen, von den färbenden oder sonstigen störenden Nebenprodukten befreit und darauf mit großer Leichtigkeit in schwacher Alkalilauge gelöst werden können, ohne an wertvollen Eigenschaften einzubüßen.

Zur Ausführung des Verfahrens wird die durch einfaches Stehenlassen oder auf eine der sonst bekannten Weisen gereifte Viskose eventuell unter Rühren mit einem Strom gasförmiger Kohlensäure behandelt. Die dabei niedergeschlagene, schwach grünlich gefärbte Gallerte wird darauf durch Waschen von den Nebenprodukten befreit und in verdünnter Alkalilauge wieder gelöst. Bei dem neuen Verfahren erfolgt die Ausscheidung der wasserunlöslichen Xanthogenate durch Kohlensäure umso schneller, je reifer die Viskose ist. Da sich aber das Verfahren im allgemeinen durch große Einfachheit und Schnelligkeit auszeichnet, so ist es möglich, das Xanthogenat fast genau in dem Reifegrad zur Ausscheidung zu bringen, der für den jeweiligen Verwendungszweck der gereinigten Viskose am geeignetsten erscheint. Es braucht nicht, wie bei den bisher geübten Verfahren, mit einem merklichen Fortschreiten des Reifeprozesses während der Ausfällung, Waschung und Wiederauflösung des gereinigten Xanthogenates gerechnet zu werden. Durch die bisher erforderliche Rücksichtnahme auf dieses Nachreifen während des Reinigungsprozesses wurde praktisch der Erfolg der Reinigung wieder in Frage gestellt, weil die Viskose in einem früheren als dem zur jeweiligen Verwendung geeigneten Reifezustand gereinigt werden mußte und die mit dem erforderlichen Nachreifen wieder einsetzenden Zersetzungs- und Oxydationsprozesse neue Dunkelfärbung und Verunreinigung durch Nebenprodukte bewirkten.

Patentanspruch: Verfahren zur Gewinnung gereinigter Viskose mittels Abscheidung der höheren Zellulosexanthogenate

aus gereiften, unreinen Viskoselösungen in wasserunlöslicher Form, dadurch gekennzeichnet, daß die Abscheidung durch Einwirkung von gasförmiger Kohlensäure erfolgt, worauf die gebildete Gallerte durch Waschen von den Nebenprodukten befreit und darauf von neuem in verdünntem Alkali gelöst wird.

Nach Vereinigte Kunstseide-Fabriken Akt.-Ges.

239. Vereinigte Kunstseide-Fabriken Akt.-Ges. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Herstellung reifer Viskoselösungen. D.R.P. 183 623 Kl. 29 b vom 21. VI. 1902, brit. P. 17 502¹⁹⁰², franz. P. 323 473.

Die Lösungen des Zellulosethiokarbonats, der Viskose, in Wasser lassen sich bekanntlich in der Technik verschieden anwenden, z. B. zum Aufdruck auf Gewebe, wodurch bei nachherigem Dämpfen Zellulosehydrat sich abscheidet und glänzende Effekte auf dem Gewebe entstehen, oder als Appret, ferner zur Erzeugung von Films oder glänzenden Fäden, indem man die Lösung aus enger Öffnung in Chlorammoniumlösung einfließen läßt.

Bei der unmittelbaren Verarbeitung der Rohviskoselösung zeigt sich nun der Mißstand, daß die sich mitausscheidenden schwefelhaltigen Nebenprodukte störend wirken, indem die erzeugten Fabrikate eine weißgelbliche, glanzlose Mißfarbe besitzen, weshalb ein vorheriges Ausfällen und Wiederauflösen des Zellulosethiokarbonats zwecks Reinigung notwendig ist.

Ferner besitzen die wäßrigen Lösungen der Viskose die unangenehme Eigenschaft, sich sehr rasch von selbst zu zersetzen. Das sich ausscheidende Zellulosehydrat bildet eine feste Gallerte, wodurch eine vorteilhafte Verarbeitung im Großbetrieb ungemein erschwert wird.

Größere Haltbarkeit der Viskoselösung und direkt farblose Zellulosehydratausscheidung werden bei Anwendung des nachstehend beschriebenen Verfahrens erreicht:

100 Gewichtsteile Zellulose, nach den bekannten Angaben von Cross und Bevan auf Viskose verarbeitet, werden in etwa 1800 Gewichtsteilen Kali- oder Natronlauge von 1,22 spez. Gew. aufgelöst. Die Lösung erfolgt leichter als mit Wasser allein; sie

ist auch dünnflüssiger, würde jedoch, auf Zellulosehydrat unmittelbar weiter verarbeitet, bei dessen Ausscheidung ein weißgelbliches, nicht farbloses Produkt liefern. Es wird deshalb die erhaltene alkalische, gallertartige Lösung unter stetem Rühren auf 60—80° C. erhitzt. Dabei treten Umsetzungen ein; das Alkali scheint auf die Schwefelverbindungen einzuwirken, die Lösung färbt sich dunkler, bleibt jedoch klar, ein charakteristischer Leimgeruch tritt auf, die Lösung koaguliert jedoch weder jetzt noch beim Erkalten.

Für die spätere Verwendung ist es wichtig, so lange und so hoch zu erwärmen, bis eine vollständige Umsetzung stattgefunden hat. Dies wird auf einfache Weise dadurch festgestellt, daß ein Tropfen der heißen Lösung auf eine Glasplatte verstrichen und in konzentrierte, wäßrige Chlorammoniumlösung eingetaucht, sogleich ein vollständig farbloses, klares, festes Häutchen gibt. Solange dies noch trüb, weißlich erscheint, ist die Umsetzung unvollständig. Bei weniger hohem Erhitzen, z. B. auf nur 50—60° C. dauert die Umsetzung mehrere Stunden, während sie bei höherer Temperatur, 70—90° C., rasch erfolgt.

Die nachherige Haltbarkeit der Lösung ist bedingt durch ihren Gehalt an Alkali. Eine Alkalimenge in der Lösung, entsprechend dem Gewichte der zur Viskoseherstellung verwendeten Zellulose, wirkt schon sehr verzögernd auf eine spätere Koagulierung. Am vorteilhaftesten hat sich die Anwendung einer drei- bis vierfachen Gewichtsmenge Ätzkali oder Ätznatron auf 1 Teil Zellulose erwiesen.

Die Verwendung dieser Lösung ist die gleiche wie die der Viskoselösung, nur ist der vorhandene Überschuß an Alkali nachher zu neutralisieren, was jedoch keine weiteren Schwierigkeiten bietet. Das ausgeschiedene Zellulosehydrat zeigt sich klar und farblos.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung reifer Viskoselösungen aus Lösungen von Rohviskose in Kali- oder Natronlauge, dadurch gekennzeichnet, daß man die Rohviskoselösungen auf über 40° C. liegende Temperaturen erwärmt

240. Vereinigte Kunstseide-Fabriken, A.-G. in Kelsterbach a.M.

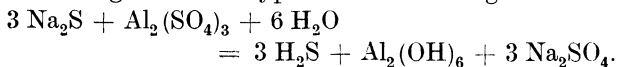
Verfahren zur Herstellung von in Mineralsäuren zu glänzenden Fäden, Häutchen u. dgl. verarbeitbaren, von Sulfidverbindungen freien Zelluloselösungen mit Hilfe von Aluminium- oder Chromsalzen aus Viskoselösungen.

D.R.P. 200 023 Kl. 29b vom 23. IV. 1907, österr. P. 37 137, franz. P. 389 284, brit. P. 8742¹⁹⁰⁸.

Die Schwierigkeiten, die bei der Fadenbildung durch Ausspritzen von Viskoselösung in konzentrierte Salzlösungen zu überwinden sind, und die auf die unvollkommene Koagulierfähigkeit der Viskose durch Salzlösungen zurückzuführen sind, machen die Gewinnung einer Viskoseflüssigkeit wünschenswert, die die Abscheidung eines festen, glänzenden Fadens beim Spinnen in Mineralsäure gestattet. Die Unmöglichkeit, rohe Viskose hierzu zu verwenden, beruht auf der Anwesenheit von an Alkali gebundenen Schwefelverbindungen, die bei der Berührung mit Säuren eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel verursachen.

Es ist nun bekannt, Rohviskose dadurch von Sulfiden und anderen Verunreinigungen zu befreien, daß man sie zunächst durch Erwärmen koaguliert und darauf mit Lösungen von Salzen, wie Kochsalz, Natriumbikarbonat, Aluminiumsulfat, Natriumsulfid u. a. behandelt. Ferner wurde schon vorgeschlagen, zum Reinigen von Rohviskose schwache Säuren, wie Essigsäure, Milchsäure, Ameisensäure u. dgl., im Überschuß unmittelbar auf die noch nicht koagulierte Viskoselösung einwirken zu lassen.

Demgegenüber hat sich gezeigt, daß die Zerstörung der Sulfidverbindungen in verdünnten Viskoselösungen besonders vorteilhaft und ohne schädliche Beeinflussung des Zelluloseexanthogenats erfolgt, wenn man Aluminium- oder Chromsalze unmittelbar auf die nicht koagulierte Viskoselösung einwirken läßt. Man erhält dadurch ein Produkt, das für die Herstellung künstlicher glänzender Fäden, Häutchen usw. ebenso geeignet ist wie das nach den bekannten Verfahren gereinigte. Die dabei stattfindende Reaktion vollzieht sich gemäß der typischen Umsetzung:



Um diese Umsetzung für den angegebenen Zweck anzuwenden, verfährt man folgendermaßen:

Rohviskoselösung, die nach einer der bekannten Methoden bereitet ist, und zwar derart, daß möglichst wenig Ätznatron zur Anwendung gelangt, wird zunächst mit einer gewissen Menge Schwefelsäure versetzt, die dazu dienen soll, einen Teil überschüssigen Natronhydrats abzustumpfen. Gießt man die Säure in Lösungen, von höchstens 1 ‰ zu, so wird eine Abscheidung von Zellulose vermieden. Hierauf fügt man zu der Lösung, die zweckmäßig auf eine Verdünnung von etwa 1 % Zellulosegehalt gebracht ist, gerade so viel Aluminiumsalz hinzu, als zur Zersetzung der Sulfide nötig ist, was man am Aufhören der Bildung von Schwefelwasserstoffblasen oder an der neutralen Reaktion der Flüssigkeit erkennt. Auf 1 kg Zellulose, die mit der doppelten Menge Natronlauge von 1.2 spez. Gew. (ungefähr 18 % NaOH) durchtränkt war und mit der nötigen Quantität Schwefelkohlenstoff in Viskose übergeführt ist, kommen z. B. 300 g Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.84 und 800 g technischer Alaun. Aus der so entstandenen sehr verdünnten neutralen Lösung, die vollständig von allen verunreinigenden Sulfiden befreit ist, scheidet sich freiwillig beim Stehen unter zeitweiligem Umrühren eine relativ reine Zelluloseverbindung aus, und zwar als flockiger oder breiförmiger Niederschlag, der sich nach dem Schleudern oder Auspressen als ein mehr oder weniger trockenes Pulver darstellt. Dieses enthält als fremde Beimischung stets eine gewisse Menge Aluminiumhydrat, ferner eine geringe Menge von der trotz des Schleuderns noch anhaftenden Mutterlauge. Da diese aber sehr verdünnt ist, so kann von einem Auswaschen des Niederschlages nach dem Schleudern Abstand genommen werden.

Es ist augenscheinlich, daß bei dieser Abscheidung der von den Sulfiden gänzlich befreiten Zelluloseverbindung aus der verdünnten, neutralen Lösung die wasserentziehende Wirkung der zugefügten Salzlösung nicht in Betracht kommt. Die Ausfällung erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur in der Regel in etwa 24 Stunden. Erwärmt man aber nach der beschriebenen Umsetzung auf 40 bis 50° C., so tritt sie schon nach 3—6 Stunden ein. Gelindes Erwärmen ist zweckmäßig zum Austreiben etwaiger Reste von Schwefelkohlenstoff, die, aus der angewandten frischen Rohviskoselösung stammend, etwa noch beigemischt sind.

Zum Unterschied von frischgefälltem Zellulosexanthogenat, das auf andere bekannte Weise aus Rohviskose dargestellt wird, ist das gewonnene Zelluloseprodukt in Wasser nicht löslich. Es löst sich jedoch leicht und vollständig in Natronlauge.

Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß bei der beschriebenen Behandlung nicht allein die verunreinigenden Sulfide zerstört werden, sondern daß auch die Zusammensetzung des Zellulosexanthogenats eine Veränderung erleidet, vermutlich im Sinne der Bildung einer hydratisierten Zellulose. Darauf weist auch die Tatsache hin, daß aus der mit dem Aluminiumsalz behandelten Viskoselösung sich rasch unlösliches Zellulosehydrat niederschlägt, falls man vor der beginnenden Fällung die Temperatur auf über 50° C. steigert.

Der Übergang der bei gewöhnlicher Temperatur ausgeschiedenen Verbindung in eine unlösliche Modifikation erfolgt auch, wenn man die Masse nach vollendeter Ausfällung noch verhältnismäßig kurze Zeit, z. B. über Nacht, sich selbst überläßt.

Das auf beschriebene Art gewonnene pulverige Produkt gibt mit mäßig konzentrierter Natronlauge Lösungen von beliebiger Konzentration, die durch geeignete Koagulierung mit Mineralsäurenich zu glänzenden Fäden, Häutchen usw. verarbeiten lassen. Die damit gewonnenen Gespinste weisen die besondere wertvolle Eigenschaft auf, ungleich den aus anderen Xanthogenatlösungen gefällten frischen Zellulosefäden nach dem Auswaschen mit Wasser beim Trocknen verhältnismäßig wenig einzuschumpfen, was den Vorteil bedingt, daß bei der Trocknung in gespanntem Zustand weder ein Reißen der Fäden noch auch nur eine Beeinträchtigung ihrer Festigkeit infolge zu starker Dehnung eintreten kann.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung von in Mineralsäuren zu glänzenden Fäden, Häutchen u. dgl. verarbeitbaren, von Sulfidverbindungen freien Zelluloselösungen mit Hilfe von Aluminium- oder Chromsalzen aus Viskoselösungen, dadurch gekennzeichnet, daß man diese Salze unmittelbar auf die nicht koagulierten Viskoselösungen einwirken läßt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß aus den von Sulfidverbindungen gemäß Anspruch 1 befreiten Viskoselösungen zweckmäßig in verdünntem Zustande durch Stehenlassen ein Zellulosederivat in flockiger oder breiartiger Form langsam, eventuell unter Erwärmen, abgeschieden

und der erhaltene Niederschlag durch Schleudern oder Pressen von der wäßrigen Flüssigkeit befreit, in fester Form gewonnen und in Alkalilauge aufgelöst wird.

Nach J. P. Bemberg, A.-G.

241. J. P. Bemberg, A.-G. in Barmen-Rittershausen. Verfahren zur Reinigung von Rohviskose.

D.R.P. 197 086 Kl. 29 b vom 29. III. 1907.

Behandelt man Rohviskose mit wenig schwefliger Säure oder Bisulfit, so erfolgt keine vollständige Zersetzung der lästigen Nebenprodukte. Wendet man dagegen überschüssige Säure an, so findet zwar eine vollkommene Zersetzung dieser Produkte statt, das erhaltene saure Viskoseprodukt ist jedoch wenig haltbar und daher an sich für viele Zwecke unbrauchbar. Es muß vielmehr durch umständliche Behandlung mit einem neutralen, wasserentziehenden Mittel, Waschen und Abpressen gereinigt werden, Maßnahmen, die durch die zähe, lederartige Beschaffenheit des ausgefällten Produktes sehr erschwert werden.

Die vorliegende Erfindung beruht nun auf der Beobachtung, daß sich diese umständliche und schwierige Nachbehandlung der sauren Viskose in einfachster Weise umgehen läßt, wenn man die Behandlung mit der sauren Lösung so lange fortsetzt, bis die Viskose zusammenschrumpft und hart wird. Sie kann dann leicht abgepreßt und durch einfaches Auswaschen mit ganz verdünnter Bisulfitlösung gereinigt werden. Das so erhaltene, in schwacher Natronlauge lösliche Produkt ist sehr haltbar.

Das z. B. aus 100 g Zellulose erhaltene rohe Einwirkungsprodukt von Schwefelkohlenstoff und Alkalizellulose wird, ohne erst in Wasser gelöst zu werden, mit etwa 1 l einer Natriumbisulfitlösung von etwa 25° Bé übergossen und 5—6 Stunden sich selbst überlassen. Die anfangs stark aufgequollene Viskose schrumpft nach einiger Zeit zusammen und ist nach Verlauf der angegebenen Zeit so hart, daß sie sehr leicht abgepreßt werden kann. Nach dem Abpressen wird sie noch mehrmals mit einer dünnen Bisulfitlösung von etwa 1 % gewaschen, bis sie völlig weiß geworden ist. Die so erhaltene Viskose löst sich nicht in Wasser, sie quillt darin nur stark auf und löst sich leicht und vollkommen bei Zusatz von Natronlauge.

Wesentlich bei diesem Reinigungsprozeß ist, daß Bisulfit stets im Überschuß vorhanden ist; die erste Bisulfitlösung muß also nach dem Abfiltrieren noch sauer reagieren. Statt 25^o starker Bisulfitlauge kann auch stärkere und entsprechend weniger genommen werden, der Prozeß geht dann etwas schneller vor sich.

Patentanspruch: Verfahren zur Reinigung von Rohviskose mit einer überschüssigen Lösung von schwefliger Säure oder Bisulfit ohne vorherige Auflösung der Rohviskose, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung der Rohviskose mit dem Reinigungsmittel so lange fortgesetzt wird, bis die Viskose zusammenschrumpft und hart wird, worauf sie durch Abpressen und Waschen von den Verunreinigungen befreit werden kann.

Nach Leclair.

242. Ch. C. Leclair. Vervollkommnungen in der Herstellung der Viskose.

Franz. P. 402 804.

Ein kugelig oder ellipsoidaler Kessel ist am oberen Ende einer schräg stehenden Welle so angeordnet, daß er außer der Drehbewegung eine Bewegung nach aufwärts und abwärts ausführen kann. Die Welle, an der der Kessel befestigt ist, hat im Innern Leitungen, durch die die Chemikalien eingeführt werden und der Kessel unter Druck oder Vakuum gesetzt werden kann. An dem Kessel ist eine Öffnung zum Einbringen des zu bearbeitenden Papierstoffs und eine Öffnung zur Abführung der Viskose angebracht. An diese zweite Öffnung kann beim Entleeren ein biegsamer Schlauch angeschlossen werden. Der Kessel ist mit Heiz- und Kühleinrichtung versehen und hat im Innern Kugeln zur Zerkleinerung und Durchmischung des Inhalts. (3 Zeichnungen).

243. Ch. C. Leclair in Paris. Verfahren zur Herstellung von Viskose und ähnlichen Verbindungen.

Brit. P. 20 593 ¹⁹⁰⁹.

Die verschiedenen bei der Herstellung von Viskose notwendigen Operationen werden in einem und demselben drehbaren, luftdicht verschließbaren Kessel vorgenommen, in den die flüssigen oder gasförmigen Reagentien unter Druck eingeführt werden, und aus

dem die während der Reaktion entstehenden Gase oder Dämpfe durch Absaugen entfernt werden. Der Kessel hat einen Mantel, durch den Heiz- und Kühlflüssigkeit strömt, und enthält Kugeln zur Zerkleinerung und Durchmischung seines Inhalts. Innen kann er durch elektrische Lampen erleuchtet werden, Die Zuführung für die Reagentien kann mit einem Zerstäuber verbunden sein. (1 Zeichnung.)

Eine ähnliche Einrichtung beschreibt das franz. P. 419 852 desselben Erfinders. (4 Zeichnungen.)

Nach Lyncke.

244. H. Lyncke in Berlin. Herstellung löslichen gepulverten Alkalizellulosexanthogenats.

Brit. P. 8023¹⁹⁰⁸, D.R.P. 237 261 Kl. 12^o vom 22. IX. 1907.

Das rohe Alkalizellulosexanthogenat, das durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Alkalizellulose erhalten wird, wird, ohne in Wasser gelöst zu werden, mit etwa dem dreifachen Gemisch Äthylalkohol von 96 % in einer Knetmaschine durchgearbeitet. Das Produkt zerfällt in kleine krümelige Stücken, die bei 70—80^o oder niedrigeren Temperaturen getrocknet werden, worauf sie noch weiter zerkleinert werden können. Auch Methylalkohol kann benutzt werden, es kann ferner etwas Äther oder Aceton den Alkoholen zugesetzt werden. Die Anwesenheit von etwas Säure erleichtert die Reinigung.

Nach Pellerin.

245. A. Pellerin. Verfahren zur Herstellung von Zellulosexanthogenatlösungen.

Franz. P. 417 568, brit. P. 15 752 ¹⁹¹⁰.

Den zur Herstellung von Kunstfäden, Häutchen, plastischen Massen usw. dienenden Zellulosexanthogenatlösungen werden Glycerin, Glukose oder andere Körper mit alkoholischen Funktionen zugesetzt, um den Produkten größere Weichheit und Elastizität zu verleihen. Es werden z. B. 162 g trockene Zellulose mit 98 g reinem oder der doppelten Menge 50%igem Glycerin versetzt. Dazu gibt man 120 g Ätznatron, die in so viel Wasser aufgelöst sind, daß eine Lösung von 40^o Bé entsteht. Man mischt das ganze

gut durch und gibt dann 156 g Schwefelkohlenstoff dazu. Das Gemisch wird in geschlossenem Gefäß durchgearbeitet und dann einige Stunden stehen gelassen. Man versetzt mit Wasser oder schwacher Natronlauge, bis die Masse einen Gehalt von 6—7 % Zellulose hat, läßt reifen und verwendet die Lösung zur Erzeugung von Kunstfäden. Statt das Glycerin oder die Glykose am Anfang des Arbeitsganges zuzusetzen, kann man auch das Xanthogenat in der üblichen Weise herstellen und dann Glycerin oder Glykose am Ende, vor dem Verspinnen, zusetzen. Man stellt z. B. aus 100 g trockenem Holzstoff, 300 g Natronlauge 25° B \acute{e} und 60—70 g Schwefelkohlenstoff das Xanthogenat her und gibt dann die nötige Menge Glycerin oder Glykose zu. Theoretisch können sich aus dem Glycerin oder den anderen Alkoholen Xanthogenate bilden, die mit dem Zellulosexanthogenat gemischte Xanthogenate liefern. Die erhaltenen Fäden usw. sind um so weicher und elastischer, je mehr die zugesetzten Stoffe geeignet sind, Weichheit und Elastizität zu verleihen.

Nach Lilienfeld.

246. Dr. Leon Lilienfeld in Wien. Verfahren zur Darstellung von im trockenen Zustande haltbaren, in Alkalien, Ammoniak und eventuell in Wasser, insbesondere beim Erwärmen, löslichen Celluloseabkömmlingen aus Viskose.

D.R.P. 228 836 Kl. 12o vom 28. X. 1906, amerik. P. 980 648.

Die in bekannter Weise durch Einwirkung von Alkali und Schwefelkohlenstoff auf Zellulose hergestellte Viskose (Zellulosexanthogenat bzw. Alkalizellulosexanthogenat) ist ein Produkt, welches bekanntlich nur geringe Haltbarkeit besitzt. Auch die nach den verschiedenen bekannt gewordenen Verfahren gereinigte Viskose zersetzt sich sowohl in Form der zwecks Reinigung gewonnenen Niederschläge wie ihrer Lösungen in verhältnismäßig kurzer Zeit. Dasselbe gilt von den Derivaten der gereinigten oder ungereinigten Viskose, z. B. denjenigen, welche bei der Behandlung mit Salzen schwerer Metalle (Zink usw.) erhalten werden.

Es wurde nun gefunden, daß aus Viskose (Zellulosexanthogenat) und ihren Derivaten durch Behandlung mit den oxydierende Eigenschaften besitzenden Manganaten, Permanganaten

oder mit diesen ähnlich wirkenden Oxydationsmitteln Produkte entstehen, welche in trockenem Zustande haltbar sind und welche sich in verdünnten Alkalien und bei Einhaltung entsprechender Arbeitsbedingungen bei ihrer Herstellung auch in Ammoniak und gegebenenfalls auch im warmen Wasser lösen.

Bei der in den Werken „Cellulose“ von Cross und Bevan, 2. Auflage (1903), Seite 26, Zeile 12 und ff. sowie „Researches on Cellulose“ (1901) derselben Autoren Seite 32 und 33 unten beschriebenen Behandlung von Zellulosexanthogenat mit Jod oder mit Hypochloriten erhält man nicht die gemäß vorliegendem Verfahren darstellbaren Produkte. Jod und Hypochlorite gehören deshalb nicht zu den erwähnten Oxydationsmitteln.

Die vorliegenden Produkte und deren Derivate sowie die Lösungen der Produkte und ihrer Derivate eignen sich zu allen Zwecken, für welche gelöste Zellulose oder lösliche Zellulose-derivate Eignung besitzen; sie können für sich oder im Gemisch mit anderen hierfür geeigneten Körpern (Eiweiß, Leim, Kohlehydrate usw.) zur Verwendung gelangen.

Das Wasserunlöslichmachen der mit Hilfe der vorliegenden Produkte erzeugten Schichten, Häute, Fäden, Massen usw. kann je nach Bedarf entweder durch geeignete Fällungsmittel (Säuren, Metallsalze usw.) oder Dampf oder trockene Hitze oder Ablagern bzw. längere Berührung mit der Luft geschehen.

Beispiele: 1. 10 kg eines in 3- bis 15%iger Natronlauge gelösten, in bekannter Weise dargestellten Zinksalzes der Viskose, welche etwa 300 bis 360 g Zellulose enthalten, werden, wenn nötig, durch Filtrieren oder Kolieren geklärt und unter gutem Schütteln sukzessive mit einer Lösung, enthaltend etwa 2 bis 3 l Wasser und 50 bis 180 g Kaliumpermanganat oder die äquivalente Menge Kaliummanganat, versetzt. Das Reaktionsgemisch bekommt vorübergehend eine gallertartige Beschaffenheit, wird aber schließlich leicht beweglich.

2. Rohe Viskose wird in bekannter Weise durch Fällen mit Kochsalz oder Salmiak oder Ammoniumsulfat usw. gereinigt. Der gewonnene Niederschlag wird ohne weiteres oder nach Auswaschen mit Kochsalzlösung auf einem Filter gesammelt oder in einer Presse abgepreßt und in verdünnter Natronlauge aufgelöst. 20 Gewichtsteile einer solchen Lösung, entsprechend etwa einem Gewichtsteil Zellulose, werden mit $\frac{1}{4}$ bis $\frac{3}{4}$ Gewichtsteil Kalium-

permanganat oder der äquivalenten Menge Kaliummanganat unter Schütteln oder Rühren versetzt.

In beiden Fällen wird nach längerem Stehen (z. B. 12 bis 24 Stunden) das Reaktionsgemisch zweckmäßig von den ungelösten Bestandteilen (Braunstein usw.) durch Kolieren, Zentrifugieren, Filtrieren oder dergl. befreit (man kann auch direkt fällen und den Braunstein durch geeignete Lösungsmittel, z. B. Bisulfitlauge usw., in Lösung bringen) und mit einer Säure, z. B. mit verdünnter Salzsäure oder mit Essigsäure versetzt; man kann dann vorteilhaft etwas Natriumbisulfitlösung oder etwas schwefelige Säure zusetzen oder den durch Manganverbindungen dunkelgefärbten Niederschlag mit Wasser waschen und dann durch Behandlung mit Bisulfitlauge in zweckmäßig saurer Lösung entfärben. Der Niederschlag wird dann zweckmäßig mit Wasser oder mit Wasser und Alkohol usw. ausgewaschen und im Vakuum oder an freier Luft getrocknet. Will man die Trocknung beschleunigen, so kann man den eventuell mit Alkohol gewaschenen Niederschlag noch mit Äther erschöpfen.

Durch Wiederauflösen in Lauge oder Ammoniak und Wiederausfällen mit Säuren kann man den Körper, wenn man will, einer weiteren Reinigung unterziehen.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von im trockenen Zustande haltbaren, in Alkalien, Ammoniak und eventuell in Wasser, insbesondere beim Erwärmen, löslichen Zelluloseabkömmlingen aus Viskose, dadurch gekennzeichnet, daß man rohe oder gereinigte Zelluloseoxanthogenate in Lösung mit Oxydationsmitteln, wie Kaliumpermanganat, Kaliummanganat, behandelt und das Reaktionsprodukt aus dem Reaktionsgemisch durch entsprechende Fällungsmittel ausfällt.

Nach Becker.

247. Dr. Franz Becker in Dessau. Verfahren zur Herstellung gereinigter Viskose.

D.R.P. 234 861 Kl. 29b vom 16. VIII. 1910.

Nach vorliegendem Verfahren erhält man eine gereinigte Viskose, ohne Zusätze oder Erhitzen und ohne kostspieliges Bearbeiten der Rohviskose, indem man letztere einem Dialysierprozeß unterwirft und auf diese Weise die Nebenprodukte ent-

fernt. Die Ausführung des Verfahrens ist sehr einfach und gestaltet sich beispielsweise folgendermaßen:

Das durch Wechselwirkung von Alkalizellulose und Schwefelkohlenstoff entstandene Produkt, das Rohzellulosexanthogenat, wird in eine möglichst hochprozentige, dickflüssige Viskose verwandelt und in unreifem Zustand in beliebigen, geeigneten Dialysierapparaten gegen Wasser oder verdünnte Alkalilauge dialysiert. Diese Apparate sind am besten so eingerichtet, daß sie die Rohviskose ruhend oder in Bewegung in dünner Schicht mit möglichst großer Oberfläche der Einwirkung des dialysierenden Mittels aussetzen. So kann man z. B. den Osmoseapparat, wie er in der Zuckerindustrie zur Reinigung der Melasse durch Dialyse gebraucht wird, benutzen.

Die Wirkung der Dialyse auf die Rohviskose besteht darin, daß letzterer bei genügend langer Dauer der Dialyse alle kristalloiden Schwefelverbindungen entzogen werden. Ist reines Wasser zum Dialysieren verwendet worden, so erhält man eine reine wässrige Lösung von Natriumzellulosexanthogenat, welche auch frei ist von überschüssigem Alkali. Sie zeigt jedoch große Neigung zur Abscheidung der Zelluloseverbindung, weshalb man ihr zweckmäßig einen Zusatz von Natronlauge gibt, um sie haltbarer zu machen. Die gereinigte Viskose ist nach dem Filtrieren und eventuell Reifen zu jeder beliebigen Verwendung geeignet.

Man kann die Viskose auch im Zustand der Reife z. B. gegen Natronlauge dialysieren, so daß man sie sofort nach der Reinigung und Filtrierung verbrauchen kann. Die Verwendung von frisch bereiteter Rohviskose hat indessen den Vorteil, daß man die Dialyse gleichzeitig mit der Reifung ausführen kann, so daß die Reinigung auch mit keinem Zeitverlust verbunden ist.

Die neue gereinigte Viskose soll als Ersatz der Rohviskose bei der Herstellung von künstlicher Seide, künstlichem Roßhaar, Films oder Apprêts Verwendung finden.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung gereinigter Viskose, dadurch gekennzeichnet, daß man Rohviskose in jedem beliebigen Konzentrations- und Reifegrad der Dialyse gegen Wasser oder Alkalilauge unterwirft.

Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide aus Zellulosexanthogenat (Viskose) im allgemeinen.

Für die Darstellung künstlicher Fäden aus Viskose kommen folgende Verfahren in Betracht.

Nach Stearn.

248. Charles Henry Stearn. Verfahren zur Herstellung von Fäden, Bogen, Films u. dgl. aus Viskose.

D.R.P. 108 511 Kl. 29 vom 18. X. 1898, brit P. 1020 ¹⁸⁹⁸, schweiz. P. 19 135, amer. P. 622 087.

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 Bogen 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 70 999 (s. S. 315) 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 bzw. 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 Viskoselösungen 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 bzw. 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 bzw. 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 bzw. der Film im Bade aufgespult oder aufgebäumt, oder man läßt das Gebilde sich lose auf dem Boden des Bades anhäufen.

Zur Herstellung längerer Bahnen bzw. 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 bzw. 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.

249. Ch. H. Stearn in Westminster und F. T. Woodley in Plumstead. Herstellung von Fäden, Blättern oder Films aus Zellulose.

Brit. P. 2529 ¹⁹⁰², amer. P. 725 016.

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.

250. Ch. H. Stearn in Westminster. Herstellung von Fäden aus Zellulose.

Brit. P. 7023 ¹⁹⁰³, amer. P. 716 778, franz. P. 330 753.

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 Umwand-

lung 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 C₂₄-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 % 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.

251. Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G. in Frankfurt a. M.
Herstellung farbloser Zellulosefäden.

Brit. P. 17 503 ¹⁹⁰², franz. P. 323 474, amer. P. 724 020.

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 % iger Schwefelsäure gefällte Faden mit entschwefelnden Mitteln nachbehandelt wird. Geeignet hierzu sind Sulphydrate, Sulfide, Sulfito und Bisulfito 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 % 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.

252. Fürst Guido Henckel von Donnersmarck in Neudeck, O.-S. Verfahren zur Herstellung von künstlichen Fäden aus Viskose.

D.R.P. 152 743 Kl. 29 b vom 2. VII. 1903, brit P. 16 604 ¹⁹⁰³,
österreich. P. 16 112, franz. P. 334 515.

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 724 020 (s. vorstehend) 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 bzw. 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.

253. Fürst Guido Henckel von Donnersmarck in Neudeck, O.-S. Verfahren zur Herstellung von künstlichen Fäden aus Viskose.

D.R.P. 153 817 Kl. 29b vom 28. I. 1904, Zus. z. D.R.P. 152 743 vom 2. VII. 1903.

Es wurde gefunden, daß das durch das Patent 152 743 (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 Ammonsalzlösung bis zu 10 % 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 152 743 geschützten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metallsalze unmittelbar dem Ammoniumsalzbade hinzufügt.

Nach Ernst.

254. Ch. A. Ernst in Lansdowne. Herstellung von Fäden aus Viskose.

Amer. P. 792 888.

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.

255. Ch. A. Ernst in Lansdowne. Herstellung von Fäden aus Viskose.

Amer. P. 798 027.

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 Viskoselösung wird durch die Kohlensäure der Bikarbonate gebunden, und das Ammoniumsulfat wirkt koagulierend. Die Umwandlung der Fäden in Zellulose geschieht durch Ammoniumsulfat.

256. Ch. A. Ernst in Lansdowne. Erzeugung von Fäden aus Viskose oder ähnlichen viskosen Stoffen.

Amer. P. 863 793.

Um das „Reifenlassen“ der Viskose zu umgehen und die weitere Einwirkung des Schwefelkohlenstoffes auf die Zellulose zu vermeiden, die zu störenden Ausscheidungen führt, wird das Zellulosexanthogenat in schwacher Natronlauge gelöst, der eine geeignete Menge Natriumsulfit zugesetzt ist. Als Fällbad dient Natriumbisulfitlösung, und mit Natriumbisulfitlösung wird der gefällte Faden nachbehandelt, bis die Umwandlung in Zellulose vollkommen ist.

257. Ch. A. Ernst in Lansdowne (S. W. Pettit). Herstellung von Fäden aus Viskose.

Amer. P. 896 715.

Zellulosexanthogenat wird in Natronlauge von 5 % oder mehr gelöst und mit einer Säure oder einem sauren Salze wird ein Teil des Alkalis neutralisiert. So behandelte Viskose bleibt einen Tag und länger vollkommen klar gelöst und gleichmäßig; sie ist jedoch unbeständiger als vor dem Säurezusatz. Gefällt wird mit einem schwachen Säurebad, worauf die Fäden sofort aufgespult werden. Auf den Spulen werden sie dann mit einem Fixierungsmittel, z. B. Natriumbisulfitlösung, nachbehandelt.

Nach Pissarev.

258. S. Pissarev. Herstellung von Fäden oder Häutchen aus Viskose.

Franz. P. 357 056, brit. P. 16 583 ¹⁹⁰⁵, österr. P. 29 835.

Zur Fällung 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 Fällung die Färbung der Fäden mit z. B. Anilinschwarz durch Oxydieren in der bekannten Weise verbunden werden kann.

Nach Société française de la Viscose.

259. Société française de la Viscose. Verbesserung im Spinnen von Viskosefäden.

Franz. P. 361 319, brit. P. 8045 ¹⁹⁰⁶.

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.

260. Société française de la Viscose. Herstellung von Fäden, Bändern und Films aus Zellulose.

Franz. P. 394 586, amer. P. 970 589 (L. Ph. Wilson), schweiz. P. 43 016, brit. P. 21 405¹⁹⁰⁷ (auch S. Courtauld & Co. Ltd.) und 5595¹⁹⁰⁸.

Die Erfindung bezieht sich auf die Fällung von Gebilden aus Viskoselösungen. In dem Fällbad werden organische Stoffe benutzt, die in wässriger Lösung Viskose koagulieren, aber nicht zersetzen. Es sind dies Glukose oder andere Zucker, Glycerin oder andere Alkohole, oder Mischungen davon, oder Fettsäuren wie Essigsäure. Daneben enthalten die Fällbäder die üblichen Säuren, wie Mineralsäuren mit oder ohne Salze, wie Magnesiumsulfat oder Ammoniumsulfat. Die Fällbäder können z. B. enthalten: 10 Gewichtsteile Schwefelsäure und 30 Gewichtsteile Glukose in 100 Gewichtsteilen Fällbad, oder 9 Gewichtsteile Salzsäure und 10 Gewichtsteile Glycerin in 100 Gewichtsteilen Bad, oder 8 Teile Schwefelsäure, 17,5 Teile Ammoniumsulfat und 7,5 Teile Glukose in 100 Teilen Bad, oder 8 Teile Schwefelsäure, 6 Teile Magnesiumsulfat und 7,5 Teile Glukose in 100 Teilen Bad. Die genannten Zusätze sollen geschmeidigere Produkte liefern.

Nach Müller.

261. Dr. Max Müller in Altdamm. Verfahren zur Herstellung glänzender Fäden, Bänder, Films, Platten aus Viskose.

D.R.P. 187 947 Kl. 29b vom 2. V. 1905, österr. P. 33 678, franz. P. 365 776, schweiz. P. 42 306, brit. P. 10 094¹⁹⁰⁶, amer. P. 836 452.

Es ist bekannt, daß man glänzende Fäden, Films, Bänder oder dergl. aus Viskose erzeugen kann, wenn man deren Lösungen aus geeignet geformten Querschnitten in Ammoniumsulfatlösung oder in Säuren treten läßt.

Bei Verwendung von Schwefelsäure für den angegebenen Zweck zeigt es sich, daß verdünnte Säure nur langsam einwirkt und das vorhandene Wasser dem Faden oder Film eine schleimige Beschaffenheit verleiht, die bei der weiteren Verarbeitung großen Materialverlust hervorbringt. Unterstützt man die Wirkung verdünnter Säure durch Wärme, so ist der Faden zwar fester und

leichter zu bearbeiten; da aber die gasförmigen Zersetzungsprodukte der Viskoselösung, z. B. Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, in warmer Flüssigkeit nahezu unlöslich oder doch schwer löslich sind, so entweichen sie als Gase und treten gelegentlich als Bläschen durch die Wandungen des die erste Stufe der Fadenbildung darstellenden Schlauches von Zellulosehydrat hindurch. Eine große Reihe von Versuchen, bei denen Schwefelsäure verschiedener Konzentration (von 5 bis 40 % Schwefelsäuregehalt) verwendet wurde, zeigte, daß alle erhaltenen Fäden bei mikroskopischer Betrachtung nicht mehr die Form eines glatten, mit einigen Längsstreifen versehenen Gebildes haben, sondern daß sie entfernte Ähnlichkeit aufweisen mit einem Faden, der mit feinen Schuppen dicht besetzt ist. In ganz ähnlicher Weise wirkt konzentrierte Schwefelsäure auf die Viskoselösung ein. Hier entweichen die gasförmigen Produkte in Ermangelung eines Lösungsmittels, und die Bildung eines glänzenden Fadens, Bandes oder dergl. wird völlig vereitelt. Verdünnt man aber die Schwefelsäure so weit, daß die störende Gasentwicklung vermieden wird, und arbeitet man zu gleicher Zeit der erweichenden Einwirkung des Verdünnungswassers auf den eben entstehenden Faden dadurch entgegen, daß man eine angemessene Menge eines Salzes hinzufügt, so erhält man ein Erzeugnis von hervorragenden Eigenschaften hinsichtlich Stärke, Glanz und Elastizität. Es eignen sich dazu alle löslichen Sulfate, auch die der Schwermetalle, und naturgemäß auch alle diejenigen Salze und Oxyde, überhaupt alle Stoffe, die sich in Berührung mit Schwefelsäure in Sulfate verwandeln.

Ein sehr geeignetes Fällungsbad erhält man z. B., wenn man 40 kg Natriumbisulfat in 60 kg Wasser auflöst und 7 kg Schwefelsäure von 66 % hinzufügt. Die Säurekonzentration entspricht etwa 20 %.

Die Sulfate an sich, ohne Zusatz von Säure, sind zur Erzeugung glänzender Gebilde von Zellulosehydrat aus Viskoselösung ungeeignet, ausgenommen allein das Ammoniumsulfat. Dieses verwandelt die Viskose zunächst in zellulosexanthogensaures Ammonium, das sich sofort weiter unter Abscheidung von Zellulosehydrat zersetzt. Da die Viskoselösungen einen hohen Gehalt an freiem Natron besitzen, so ist es unausbleiblich, daß fast das gesamte Ammoniak in Gasform entweicht, zumal die Fällösungen bei

erhöhter Temperatur angewendet werden müssen. Das Verfahren wird daher bei dem hohen Handelswert des Ammoniaks durch die Verluste oder durch die kostspielige Apparatur zu dessen Wiedergewinnung erheblich verteuert.

Andere Sulfate sind für sich allein für den vorliegenden Zweck ungeeignet; denn die einen, z.B. Zinksulfat oder Magnesiumsulfat geben mit Viskoselösung durch Wechselzersetzung unlösliche Salze der Zellulosethiokarbonsäure, aus denen erst durch weitere geeignete Einwirkung Zellulosehydrat abgeschieden werden kann. Die anderen, z. B. Kalium- oder Natriumsulfat, fällen einfach Viskose, die in Salzlösung unlöslich ist, aus, und erst die weitere Behandlung der „ausgesalzenen“ Viskose durch chemische Mittel und Wärme kann die Bildung von Zellulosehydrat herbeiführen. Es gelingt z. B. mit konzentriertester Glaubersalzlösung nicht, glänzende Fäden aus Viskoselösung herzustellen; dagegen ist das eben beschriebene, aus Bisulfatlösung und Schwefelsäure zusammengesetzte Fällbad schon bei Zimmertemperatur hierzu geeignet. Der geringe Handelswert der angewendeten Materialien und die Annehmlichkeit, die gesamte Ausgabe an Bisulfat, Schwefelsäure und Ätznatron mit Leichtigkeit in Form von Glaubersalz nutzbar zu machen, sind geeignet, dem Bisulfatverfahren gegenüber der Verwendung von Ammoniumsulfat den Vorrang zu sichern.

Um das nach diesem Verfahren erzielte hochglänzende Zersetzungsprodukt der Viskose in Form von Fäden, Bändern usw. zu erhalten, läßt man die genügend gereinigte und konzentrierte Viskoselösung aus geeignet geformten Querschnitten in die beschriebene Zersetzungslösung eintreten und sammelt das ausgeschiedene Zellulosehydrat durch Aufspulen, Aufhaspeln oder in anderer Weise, um es für die weitere Bearbeitung in handliche Form zu bringen.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung glänzender Fäden, Bänder, Films, Platten aus Viskose, dadurch gekennzeichnet, daß man Viskoselösung aus entsprechend geformten Öffnungen in Schwefelsäure treten läßt, in welcher ein Salz, vorzugsweise ein Sulfat, aufgelöst ist.

Nach Société Pinel frères.

262. Société Pinel frères. Koagulierungsbad für künstliche Seide.

Franz. P. 400 577.

Die bei der Fällung von Fäden aus Viskose bisher benutzten Lösungen neutraler oder angesäuertes Mineralsalze haben den Nachteil leicht zu kristallisieren. Dies wird vermieden, wenn organische, nicht kristallisierende Stoffe verwendet werden, besonders Glukose. Das Fällbad kann z. B. bestehen aus

Glukose	30 g
Schwefelsäure 66° . . .	15 -
Wasser	55 -
	100 g.

Die Zusammensetzung des Bades kann in weiten Grenzen schwanken.

Nach Waite.

263. Ch. N. Waite. Herstellung von Fäden und Films aus Viskose.

Amer. P. 816 404.

Als Fällmittel für Viskoselösungen dient gesättigte Natriumbisulfidlösung mit 11—12,5 % wirksamer schwefliger Säure, der 10 Gewichtsprocente einer gesättigten Lösung von Ammoniumsulfat oder Kochsalz zugesetzt sind. Das Natronhydrat der Viskose wird neutralisiert und der Schwefel wird in Hyposulfit übergeführt.

264. Ch. N. Waite. Herstellung von Fäden und Films aus Viskose.

Amer. P. 849 823.

Das im amer. P. 816404 (s. vorstehend) angegebene Bad wird bei etwa 60° C. angewendet, und danach werden die Fäden unter Spannung und in Gegenwart der noch in ihnen vorhandenen schwefligen Säure gedämpft. Je nach der Dicke der Fäden dauert das Dämpfen 1—2 Stunden. Danach wird gewaschen und getrocknet. Das Verfahren ist besonders wertvoll bei sehr feinen Fäden, die zu

mehreren zusammengesponnen werden und ohne Neutralisieren des in der Viskose enthaltenen Ätznatrons leicht zusammenkleben.

Nach Chavassieu.

265. H. L. J. Charassieu in Lyon. Verfahren zur Herstellung von Gegenständen aus Zellulose und Eiweißstoffen.

Schweiz. P. 47 266, brit. P. 26 155¹⁹⁰⁸, franz. P. 395 402 mit Zus.-P. 11 354, amer. P. 950 435, D.R.P. 338 843 Kl. 12 p vom 2. XII. 1808.

Zur Herstellung der Gegenstände aus Zellulose und Eiweißstoffen dienen Fibrin, Kasein, Wolle, Seide, Myosin, Därme, Pflanzeneiweiß, Keratineiweiß, Haare, Horn, Haut, Leder usw. Es werden z. B. 100 kg zerkleinertes Fibrin einige Augenblicke in eine 10 %ige Lösung von 10 kg Ätznatron getaucht, abgeschleudert und gepreßt. Das erhaltene Alkalifibrin wird nun zerkleinert und 30—40 Minuten der Einwirkung von 20—30 kg Schwefelkohlenstoff unterworfen. Hierbei färbt sich das Produkt gelb. Man entfernt nun den überschüssigen Schwefelkohlenstoff, z. B. mittels des Vakuums. Nach einigen Stunden löst sich die Masse in dem in ihr enthaltenen Wasser zu einer mehr oder weniger viskosen, wasserlöslichen Lösung von Fibrin-xanthat. Diese Lösung wird gemischt mit einer Lösung von Zellulose-xanthogenat (Viskose). Man läßt nun das Gemisch durch eine Spinndüse in ein Koagulierungsbad aus neutralem Ammoniumsulfat treten, das die Eiweißzelluloseverbindung fällt und behandelt die erhaltenen Fäden mit verdünnter Schwefelsäure. Sie werden zum Schluß in eine 2—5 %ige Chinonlösung getaucht, die ihre Festigkeit, Elastizität, Weichheit und Wasserfestigkeit erhöht und ihren Griff günstig beeinflusst. Zum Schluß werden sie gewaschen und getrocknet. Statt des Chinons kann auch Hydrochinon oder Tannin verwendet werden.

266. Nach dem

franz. Zusatzpat. 12 620, amer. P. 984 539, brit. P. 18 315¹⁹¹⁰ ist die aufeinanderfolgende Einwirkung von Ätzalkali und Schwefelkohlenstoff nicht unbedingt erforderlich. Sie kann z. B. bei Verwendung von Kaseinen durch die Benutzung von Alkalisulfokarbonaten ersetzt werden.

Besondere mechanische Einrichtungen für die Herstellung von Viskoseseide.

Zahlreich sind die mechanischen Einrichtungen, die für die Fadenbildung aus Viskoselösungen empfohlen worden sind. Auf sie beziehen sich die nachfolgenden Patente:

Nach Société française de la Viscose.

267. Société française de la Viscose in Paris. Drehbare Spinn-
düse für künstliche Seide.

D.R.P. 164 321 Kl. 29a vom 6. VIII. 1904, brit. P. 17 152¹⁹⁰⁴,
franz. P. 345 274.

Den Gegenstand der Erfindung bildet eine drehbare Spinn-
düse für künstliche Seide, bei welcher der in einer Fassung dreh-
bar 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. 117 ist der Erfindungsgegenstand im Schnitt dar-
gestellt.

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 Fest-
legung geschieht durch Anziehen der Mutter 12. An Stelle dieser
Verbindung kann auch ein Kugelgelenk treten, welches eine Be-
wegung 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 ihrem Einsenken
in das Bad kein Hindernis entgegensetzt, wobei selbst-

verständlich die Drehbewegung keine Unterbrechung erleidet. Das Rohr 8 ist auf seinem Außenmantel mit einer linksgängigen Schraubennut 14 sowie mit einer rechtsgängigen Schraubennut 15 versehen. Diese Einrichtung dient dazu, die zwischen der Fassung 10 und dem Rohr 8 nach außen zu entweichen bestrebt 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

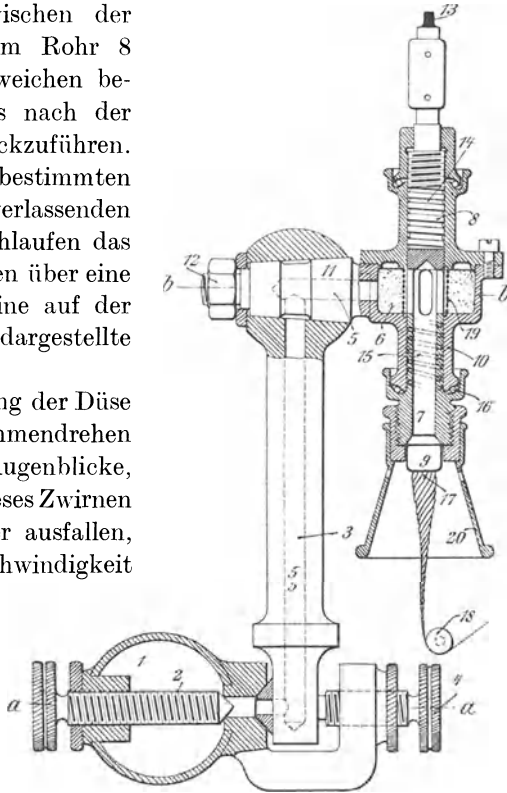


Fig. 117.

und hierzu durch die in einem Metallgewebe 19 enthaltene Watte geleitet. Um das Zerreißen der aus dem Düsenkopf austretenden Fäden zu vermeiden, ist das Rohr 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 Spinndüse 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.

268. Société française de la Viscose in Paris. Hahn zum Regeln der in Spinndüsen für künstliche Seide einfließenden Viskosemengen.

D.R.P. 163 467 Kl. 29a vom 9. VIII. 1904, franz. P. 345 293.

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. 118 ist ein senkrechter Schnitt durch den Hahn, Fig. 119 ist ein Schnitt nach der Achse des Kanales 11.

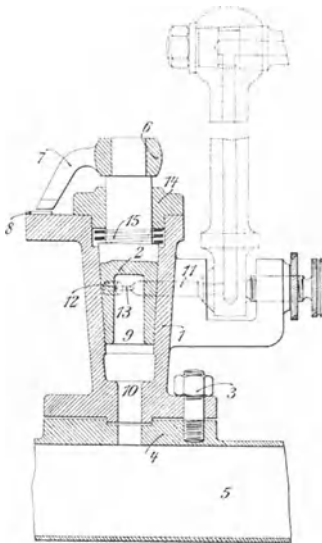


Fig. 118.

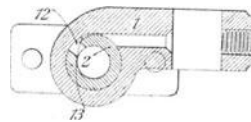


Fig. 119.

In dem aus Stahl hergestellten Hahngehäuse 1 steckt das verhältnismäßig starke Kegelkücken 2. Das Hahngehäuse 1 ist durch Schrauben 3 mit dem Flansch 4 des Viskosezuführungs-

rohres 5 verbunden. Das Kükens trägt einen Schlüssel 6, an welchem ein Zeiger 7 befestigt ist, der sich über einer Skala 8 bewegt. Das Kükens 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. In der Kükenswandung befindet sich eine Bohrung 12, 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. 118).

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 Kükenswandung 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 Kükensinnern in den Austrittskanal kein Druckverlust entsteht.

Der von der Viskose herrührende Druck pflanzt sich von unten nach oben fort. Die Viskose hat keine besonderen Schlitze zu passieren, hat aber infolge des Druckes das Bestreben, das Kükens aufwärts zu treiben, wodurch Undichtigkeiten entstehen könnten. Um diesem Übelstande zu begegnen, ist in bekannter Weise zwischen dem Deckel 14 des Gehäuses 1 und dem Kükens 2 eine Schraubenfeder 15 eingeschaltet, die gegen das Kükens drückt und so jedes Austreten von Flüssigkeit verhindert, wenn das Kükens gut eingeschliffen ist.

Patentanspruch: Hahn zum Regeln der in Spinddüsen für künstliche Seide einfließenden Viskosemenge, dadurch gekennzeichnet, daß das in bekannter Weise durch Federwirkung auf seinen Sitz gepreßte Hahnkükens einen unten offenen Hohlraum (9) enthält und der Durchgang im Kükens auf einer Seite und am

Umfang des letzteren eine kanalartige halbkegelförmige Verlängerung (13) aufweist, um ein leichtes Regeln der Durchflußmenge zu ermöglichen.

269. Société française de la Viscose. Sich drehende Spinnvorrichtung für künstliche Seide.

Franz. P. 361 877, schweiz P. 38 455.

Die zu verspinnende Viskose wird aus dem Zuführungsrohr i

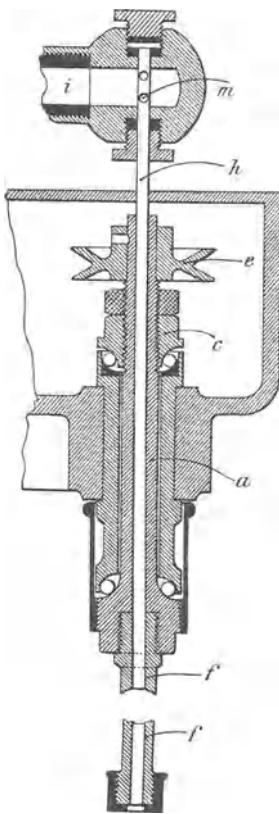


Fig. 120.

(Fig. 120) durch die Löcher m dem Rohre h zugeführt, das in die Bohrung des Stückes a hineinreicht; a ist oben und unten mit Kugellagern versehen und erhält seinen Antrieb von der Scheibe e aus. Das obere Kugellager ist durch c einstellbar. Das in den unteren Teil von a eingeschraubte Stück f trägt die (nicht gezeichnete) Spinndüse.

Als Vorteil der Vorrichtung wird geringe Reibung und der Umstand hervorgehoben, daß keine Viskose ungenutzt verloren gehen kann.

270. Société française de la Viscose in Paris. Vorrichtung zum Ausrücken der Spinntöpfe für Viskosespinnmaschinen.

D.R.P 160 244 Kl. 29a 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 Ausrücker der Spinntöpfe für Viskosespinnmaschinen, gekennzeichnet durch eine unter dem Spinntopf drehbar gelagerte, heb- und senkbare Scheibe, zum Zweck, den Spinntopf von der sich drehenden Spindel abzuheben und stillzusetzen. (3 Zeichnungen.)

271. Société française de la Viscose. Spinnkopf mit auswechselbarem Einsatz zum Verspinnen von Viskose.

Franz. P. 345 343.

In der Metallfassung 1 (Fig. 121) befindet sich der Einsatz 2 aus gehärtetem Stahl oder Glas, in den die Vertiefungen 3 eingeschnitten sind. Diese Vertiefungen, die die Spinnöffnungen bilden, sind nach der Spitze zu enger. 4 ist ein Sieb, welches gröbere Verunreinigungen zurückhält. Die Spinnöffnungen sind leicht vollkommen gleichmäßig zu schneiden und die Vorrichtung ist bequem rein zu halten.

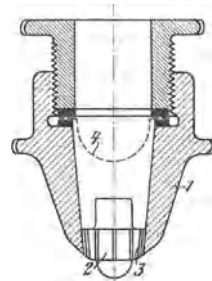


Fig. 121.

272. Société française de la Viscose in Paris. Vorrichtung zum Spinnen von künstlicher Seide aus Viskose.

D.R.P. 192 406 Kl. 29a vom 19. VII. 1906, amer. P. 923 777 (auch A. Delubac), franz. P. 377 424, österr. P. 34 101.

Die Erfindung bezieht sich auf eine Vorrichtung zum Spinnen von künstlichen Fäden aus Viskose und besteht in der Anordnung einseitig gelagerter, an ihrer Oberfläche mit Rillen versehener Rollen, über welche der aus der Spindldüse kommende Faden nach Passierung des Fällbades geleitet wird. Zur Erleichterung des Auflegens des Fadens sind hierbei eine oder mehrere der durch

die Rillen gebildeten Leisten derart verlängert, daß dadurch ein oder mehrere hervorstehende Knöpfe von 5 bis 6 mm Höhe gebildet werden, um das Auflegen der Fäden zu erleichtern.

Fig. 122 stellt schematisch die Vorrichtung dar, in der die den Gegenstand der Erfindung bildenden Rollen a Verwendung finden sollen.

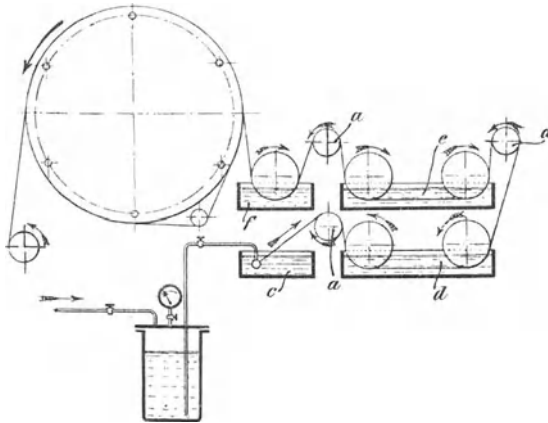


Fig. 122.

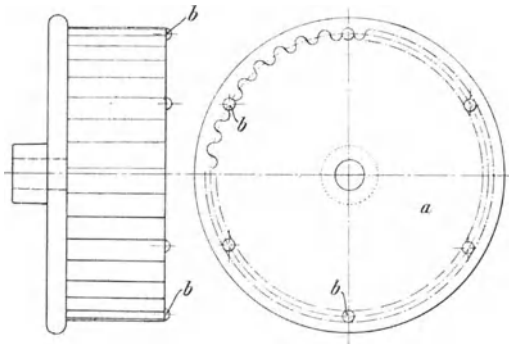


Fig. 123.

Fig. 124.

Fig. 123 und 124 zeigen eine solche Rolle mit ihren Knöpfen b im Längs- und Querschnitt.

Von der ersten hinter dem Fällbad c angeordneten Rolle a gelangt der Faden hintereinander in verschiedene Bäder d e f,

zwischen denen sich je eine Rolle a der beschriebenen Art befindet, worauf schließlich der Faden in bekannter Weise auf eine Trockentrommel aufgewickelt wird.

Der Arbeiter hält den Faden beim Auflegen auf die Rollen in der rechten Hand und führt ihn mit der linken Hand weiter, indem er nach Möglichkeit der Ausflußgeschwindigkeit folgt. Gleichzeitig nähert er den Faden der Rolle, auf welche er aufgelegt werden soll, und ohne denselben loszulassen läßt er ihn von einem der Knöpfe erfassen. Der Faden schiebt sich alsdann von selbst auf die Rollen auf, wobei der Arbeiter das Ende beständig in der Hand behält, der Ausflußbewegung weiter folgt und dann den Faden auf die nächste Rolle auflegt.

Patentanspruch. Vorrichtung zum Spinnen von künstlicher Seide aus Viskose, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen den Bädern einseitig gelagerte und an ihrer Oberfläche mit Rillen versehene Rollen (a) zum Tragen der Fäden angeordnet sind, deren Oberfläche an mehreren Stellen nach vorn verlängert und mit abgerundeten Knöpfen (b) versehen ist, um den Faden leichter auflegen zu können.

Das amer. P. erläutert das Austreiben der Viskose durch Druckluft näher. c enthält Fällflüssigkeit, d Wasser von 70 ° C. das mit 7 % Schwefelsäure versetzt ist, e reines Wasser und f ein Gemisch aus Wasser, Seife, Öl und Soda, um den Faden zu neutralisieren und sein Ankleben an der Trockentrommel zu verhindern, auf die der Faden nach Verlassen von f gewickelt wird. Die rechts unten neben der Trockentrommel angeordneten Rollen sitzen in Zwischenräumen zu mehreren auf einer Achse und dienen dazu, den Faden in Schraubenlinien um die Trommel zu führen.

Nach Ernst.

273. *Charles A. Ernst in Lansdowne.* Apparat zur Herstellung von Fäden aus Viskose und ähnlichen Stoffen.

Amer. P. 808 148 und 808 149.

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 Fällungsbad oder außerhalb liegen.

(7 Zeichnungen).

Nach Waddell und Pettit.

274. *Montgomery Waddell in New-York und Silas Wright Pettit in Philadelphia.* Vorrichtung zum Aufwickeln von künstlichen Seidenfäden bei ihrer Herstellung.

D.R.P. 204 215 Kl. 29a vom 12. III. 1907, franz. P. 375 633, amer. P. 846 879, brit. P. 5881 ¹⁹⁰⁷.

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Vorrichtung zum Aufwickeln künstlicher Seidenfäden bei ihrer Herstellung, mit welcher der Faden beim Aufwickeln weder eine merkliche Verdünnung erleiden noch durch Verleben mit den benachbarten Fadenteilen beschädigt werden kann.

Bei dieser Vorrichtung werden die aus Zellulose oder einem ähnlichen Stoffe in bekannter Weise erzeugten Fäden, anstatt, wie üblich, auf Spulen, auf Wickelringe aufgewunden. Diese Ringe erhalten ihren Antrieb am Umfange und sind von so großem Durchmesser, daß auch bei konstanter Umdrehungsgeschwindigkeit der Faden in den aufeinanderfolgenden Lagen nicht wesentlich ausgereckt, also im Durchmesser nicht verdünnt wird.

Weiter tauchen die Ringe in die Fixierflüssigkeit ein, so daß der aufgewundene Faden fortlaufend mit der Flüssigkeit in Berührung bleibt oder kommt und daher gegen Zusammenkleben mit den benachbarten und folgenden Fadenlagen geschützt ist.

Die Vorrichtung besteht aus einer Reihe bekannter Gefäße für die Fixierflüssigkeit mit Spinn- und Filtrierköpfen auf einer Seite. Am anderen Ende des oder der Gefäße sind quer dazu ein Paar Wellen a und b (Fig. 125 und 126) mit beliebigem, ge-

eigenem Antriebe angeordnet. Auf diesen Wellen ruhen die Spul- oder Wickelringe *c* und werden von ihnen im Sinne der Drehbewegung mitgenommen. Mit seinem unteren Teile ragt der Ring *c* in das Fixierbad *d* hinein, so daß der bereits aufgewickelte Faden weiter fortdauernd vom Bade *d* benäßt erhalten wird und daher selbst bei engster Bewicklung nicht verkleben kann. Die hin- und hergehende Stange *e* dient in bekannter Weise zum Führen und Ablegen des Fadens in Schichten oder Reihen auf dem Ringe *c*.

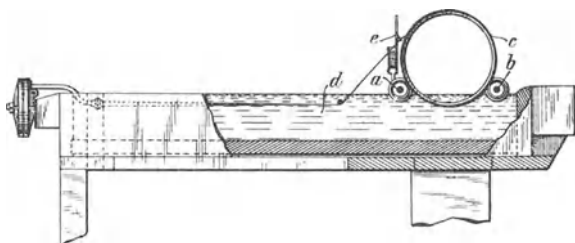


Fig. 125.

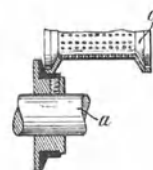


Fig. 126.

Bei dieser Einrichtung ist es von wesentlicher Bedeutung, daß die Spulenringe zur Aufnahme des Fadens von verhältnismäßig großem Durchmesser sind, so daß, obwohl sich der Ring mit konstanter Geschwindigkeit dreht, doch eine merkliche Ausreckung (Verdünnung) des Fadens der oberen Wickelschichten gegenüber dem Faden der unteren Wickelschichten nicht stattfindet, mithin auch die Fäden der äußeren Schichten gleichen Durchmesser behalten wie die der inneren Schichten.

Patentanspruch: Vorrichtung zum Aufwickeln von künstlichen Seidenfäden bei ihrer Herstellung, gekennzeichnet durch einen mit seinem Umfange in das Fixierbad eintauchenden Wickelring (*c*), der seinen Antrieb durch zwei mit gleichbleibender Wickelgeschwindigkeit umlaufende, unmittelbar auf die Ringkränze wirkende und den Faden unberührt lassende Wellen (*a*, *b*) empfängt.

Die ausländischen Patente betreffen noch die Bewegung der verschiedenen Teile der Vorrichtung, die Einrichtung, um die Flüssigkeit in Umlauf zu setzen und eine besondere Vorrichtung, um das ungleichmäßige Bewickeln der Wickelringe zu verhindern (8 Zeichnungen).

Die Filtrier- und Spinnvorrichtung des brit. P. 7690 1908

derselben Erfinder besteht aus zwei Scheiben, die Filterstoffe zwischen sich aufnehmen und zusammengepreßt werden. Der einen wird die zu filtrierende Spinnlösung zugeführt, die den Filterstoff durchdringt, an der Außenseite der anderen Scheibe austritt und nach dem Spinnkopf geht. (3 Zeichnungen).

275. M. Waddell in New-York (S. W. Pettit). Vorrichtung zur Bildung von Fäden.

Amer. P. 849 822.

Die Vorrichtung besteht aus einem drehbaren Rohre, welches die Fällflüssigkeit zuführt und einem dies Rohr umgebenden und mit ihm drehbaren Rohre, das die Viskose zuführt. Das äußere Rohr ist an dem Ende, welches in den Fälltrog eintaucht, konisch erweitert und durch eine entsprechende Verdickung des inneren Rohres verschlossen. Die Verdickung trägt am Rande, da wo sie an das äußere Rohr stößt, einen Kranz feiner Rillen, die die Austrittsöffnungen für die Viskose bilden. Ein Filter für die Viskose ist wie im amer. P. 849 870 (s. nachstehend) angeordnet. (5 Zeichnungen.)

276. M. Waddell (S. W. Pettit). Apparat zur Bildung von Fäden.

Amer. P. 849 870.

Die Vorrichtung besteht aus einem schräg in das Koagulierungsbad eintauchenden, sich drehenden Spinnkopf mit zahlreichen Öffnungen, der an einem hohlen Träger befestigt ist, durch den die Viskose zugeleitet wird. Über die ganze Länge des Trägers erstreckt sich in dessen Innern ein Filter, durch welches die Viskose geht, ehe sie nach dem Spinnkopf gelangt. In dem Koagulierungsbad dreht sich eine Walze, auf die der gezwirnte Faden aufgewickelt wird. Alle beweglichen Teile werden von einer Scheibe aus angetrieben. Die Walze zum Aufwickeln der Fäden kann auch außerhalb des Koagulierungsbades in einem anderen Bade untergebracht sein. Ehe der Faden auf die Walze kommt, legt er einen längeren wagerechten Weg ohne plötzliche Richtungsänderung zurück. (6 Zeichnungen.)

277. Spinnköpfe beschreibt derselbe Erfindër in dem amer. P. 823 009.

Ein an einem Ende geschlossener Zylinder aus Platin mit nach außen gebogenen Rändern wird durch eine Schraub-

kappe an einem Rohre befestigt. Das geschlossene Ende hat zahlreiche Öffnungen, durch die die Fäden austreten. Zwischen dem Zylinder und dem Rohre ist ein Seiher aus Platin befestigt, dessen Öffnungen feiner sind als die Öffnungen für die Fäden. Eine Verstopfung der letzteren wird dadurch verhindert. Die Viskose kommt möglichst wenig mit anderen Stoffen als Platin in Berührung, um sie vor Zersetzung zu schützen. (6 Zeichnungen.)

278. Ähnliche Einrichtungen beschreibt *Ch. A. Ernst* in dem amer. P. 858 648,

nach welchem der Seiher und die die Spinnöffnungen tragende Platte aus Hartgummi bestehen. (6 Zeichnungen.)

Nach Courtauld & Co., Tetley und Clayton.

279. *H. G. Tetley in London und J. Clayton in Braintree.* Verbesserungen an Vorrichtungen zur Herstellung künstlicher Seide und dergl.

Brit. P. 19 158 ¹⁹⁰⁸.

Die von der Welle 7 (Fig. 127) aus mittels des Zahnrades 27 angetriebene, schwenkbar gelagerte Pumpe 16 fördert Viskose aus dem Rohr 10 nach der Spinnvorrichtung 19, die in dem Teil 17 ein Filter enthält. Durch den Spinnkopf 20 tritt die Viskose in ein Fällbad 2. Der gebildete einzelne oder zusammengesetzte Faden gelangt auf Haspel 53, die von derselben Welle aus angetrieben werden wie die Pumpe 16 und auf Trägern oberhalb der Fällbäder angeordnet sind. Die (nicht vollständig gezeichneten Träger) sind T-förmig und zwischen zwei Reihen von Spinnvorrichtungen, Fällbädern und Haspeln angeordnet. Die Träger enthalten 2 Lager für die Haspel, ein niedrigeres 55 und ein höheres 54. Liegt der Haspel in dem Lager 55, so wird er von einer mit ihm in Berührung stehenden Scheibe bewegt, liegt er in dem Lager 54, so ist er in Ruhe. Von der die Haspel in Bewegung setzenden Welle werden auch die Fadenführer 62 angetrieben.

(Außer der dargestellten enthält die Patentschrift 4 Zeichnungen.)

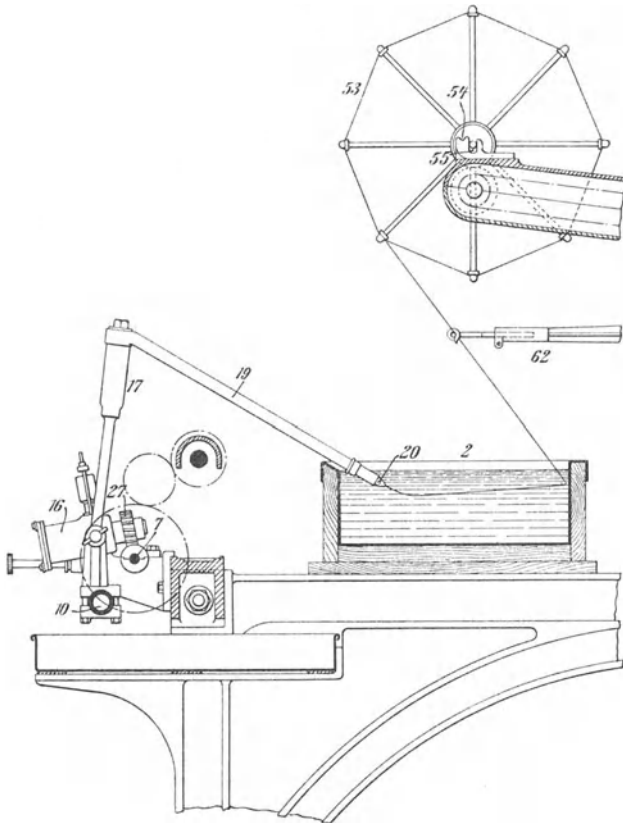


Fig. 127.

280. Samuel Courtauld & Co. Ltd. in London. Vorrichtung zur Herstellung von künstlicher Seide und ähnlichen Fäden mit einer hohlen, zwischen ihren Lagerstellen angetriebenen, die Spinndüse tragenden Spindel.

D.R.P. 236 242 Kl. 29a vom 8. VI. 1909, franz. P. 406 344, brit. P. 19 157 ¹⁹⁰⁶ (H. G. Tetley und J. Clayton), amer. P. 979 434 (J. Clayton und S. Courtauld & Co., Ltd).

Die Erfindung bezieht sich auf Vorrichtungen, mit deren Hilfe künstliche Seide und ähnliche Fäden hergestellt werden, indem man einen Stoff, wie eine dickflüssige Zelluloselösung, bei-

spielsweise Viskose, in ein Bad durch Öffnungen einer drehbaren Düse austreten läßt und ausfällt, um so eine Anzahl von Fäden zu bilden, welche miteinander zwecks Bildung eines Fadens versponnen werden. In der nachfolgenden Beschreibung wird als Stoff, welcher ausgefällt wird, Viskose gewählt. Den Gegenstand der Erfindung bildet insbesondere eine Vorrichtung, durch welche die Arbeitsweise derartiger drehbarer Düsen in wirksamerer, sparsamerer und zweckmäßigerer Weise ausgeführt wird als bisher, wobei eine geringere Antriebskraft infolge des Fehlens von Stopfbüchsen und von langen Führungsflächen erfordert wird. Die Teile sind fernerhin so angeordnet, daß die Möglichkeit vermieden wird, daß Viskose in die Führungsteile gelangt, während das Triebwerk derart eingerichtet ist, daß ein Reinigen und Säubern von Luft leicht bewirkt werden kann. Schließlich kommt auch die Antriebskraft in wirksamerer Weise als bisher zur Geltung. Bei der Erfindung wird das Rohr oder die Spindel von einem schwingenden Rahmen getragen, welcher in einem an dem Viskosezuführungsrohr befestigten Träger gedreht werden kann, so daß die Düse in eine geeignete Stellung zwecks Besichtigung oder zu anderen Zwecken gebracht wird, und daß gleichzeitig die Räder, welche die Bewegung zum Antriebe des Rohres oder der Spindel übertragen, außer Verbindung gebracht werden. Die Pumpe ist jedoch auch so an dem Rahmen angebracht, daß sie auf ihm schwingen kann, um das Triebwerk, welches sie antreibt, außer Eingriff zu bringen und so den Betrieb der Pumpe gewünschtenfalls unabhängig von dem Schwingen des Rahmens anzuhalten, so daß, während der Rahmen geschwungen werden kann, um das Rohr oder die Spindel in und außer Eingriff zu bringen, ohne den Betrieb der Pumpe zu beeinflussen, gewünschtenfalls die Pumpe in und außer Gang unabhängig von dem Rohr oder der Spindel gesetzt oder beide gleichzeitig in und außer Betrieb gebracht werden können. Der Rahmen kann das Filter tragen und die verschiedenen Teile können in der bisherigen Weise durchlocht sein für den Durchgang der Viskose von dem Viskoserohr zu der Pumpe und von der Pumpe durch das Filter und den Rahmen zu der Spindel und von dort zu der Düse. Der Faden, welcher durch Verzwirnen der gesponnenen Fäden vermöge der Drehung des Rohres oder der Spindel gebildet wird, kann über geeignete Führungen zu einer Wickelrolle oder einer

anderen Aufwickleinrichtung in irgend einer geeigneten Weise geführt werden.

In der nachfolgenden Beschreibung wird unter Bezugnahme auf die Zeichnungen eine beispielsweise Ausführungsform des Gegenstandes der Erfindung geschildert.

Fig. 128 ist ein Schnitt durch eine der drehbaren Düsen und ihre Spindel und durch die Vorrichtungen, welche die Viskose zuführen, sowie durch eine der Pumpen und das Triebwerk in Verbindung mit dieser Pumpe und der Spindel.

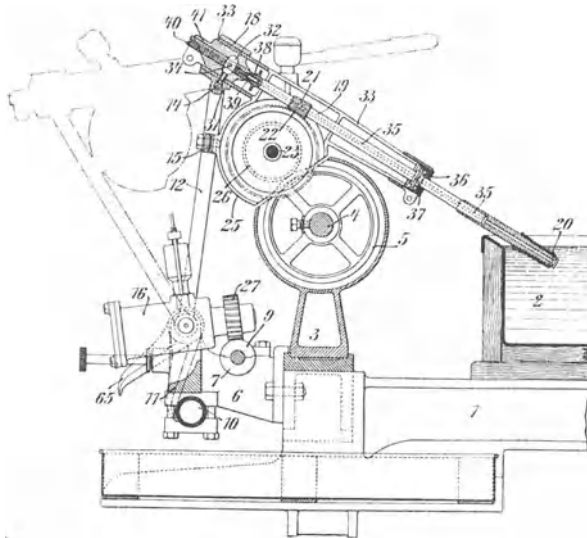


Fig. 128.

Fig. 129 ist ein Schnitt, welcher eine Pumpe und eine Spindel in ihrer Stellung in dem Rahmen sowie den stützenden Träger veranschaulicht.

Fig. 130 ist ein Längsschnitt, welcher das Getriebe darstellt, durch welches die Spindeln angetrieben werden.

Auf einem geeigneten Rahmenwerk 1 befinden sich Pfosten für eine Antriebswelle 4, welche Reibungsscheiben 5, und zwar je eine zum Antrieb jeder Spindel der Spritzdüsen, trägt. Unterhalb dieser Welle 4 und ihrer Pfosten ragen Träger 6 von dem Rahmenwerk hervor, welche eine die Pumpe antreibende Welle 7

tragen, welche an dem Ende zweckmäßig durch ein Satzrad mit der Antriebswelle 4 in Verbindung steht. An dieser die Pumpe antreibenden Welle 7 befinden sich Schnecken 9, und zwar je eine für jede Pumpe. 10 ist ein Rohr für die Zuführung der Viskose. An diesem Rohre 10 sind gegenüber jeder der Schnecken 9 an der die Pumpe treibenden Welle 7 Fortsetzungen 11 des Trägers 6 befestigt. Diese Fortsetzungen haben Lager, durch welche ein Rahmen getragen wird, wie aus Fig. 129 ersichtlich ist, wobei dieser

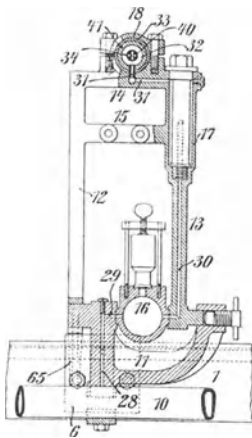


Fig. 129.

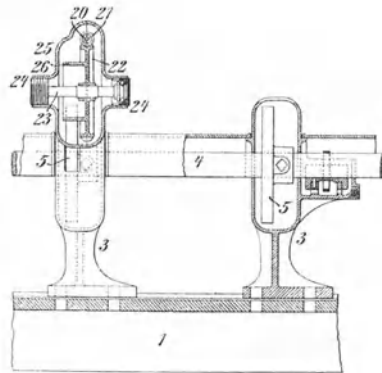


Fig. 130.

Rahmen zweckmäßig aus zwei Armen 12 und 13 und zwei Querstücken 14 und 15 besteht. Dieser Rahmen kann auf oder in diesen Lagern als Mittelpunkten geschwungen werden. In Lagern bzw. in einem dieser Arme (dem mit 13 bezeichneten) und in dem Träger 11, welcher an dem Viskosezuführungsrohr 10 befestigt ist, ist die Pumpe 16 gelagert, so daß sie in diesen Lagern als Mittelpunkten geschwungen werden kann. Von den Armen 13 trägt jeder ein Filter 17. Das obere Querstück 14 zwischen den Armen 12 und 13 trägt in einer Klammer 18 ein Ende des Gehäuses 33 mit einem Lager für ein Ende der Spindel 19, welche in der Düse 20 endigt, durch welche die Viskose in das Bad gespritzt wird. An der Spindel 19 der Düse 20 befindet sich, zweckmäßig in der Nähe des mittleren Teiles ihrer Länge, eine Schnecke 21, welche in ein entsprechendes Schneckenrad 22, das auf einer Spindel 23 getragen wird, eingreift. Diese Spindel befindet sich

in Lagern 24 (zweckmäßig Kugellagern), welche von einem Gehäuse 25 getragen werden, das seinerseits an dem unteren Querstück zwischen den Armen 12 und 13 befestigt ist. An dem Schneckenrad 22 ist eine Reibungsscheibe 26 befestigt, welche, wenn der Rahmen gegen das Bad geschwungen wird, gegen die entsprechende Reibungsscheibe 5, welche von der Antriebswelle 4 getragen wird, zu liegen kommt. Wenn die Pumpe 16 in Betrieb gesetzt wird, so wird sie geschwungen, so daß das Schneckenrad 27 der Pumpe in die entsprechenden Schnecken 9, die von der die Pumpe antreibenden Welle 7 getragen werden, eingreift, und dann wird die Viskose von dem Viskoserohr 10 gepumpt durch eine Öffnung in diesem Rohr und durch eine Öffnung 28 (Fig. 129) in dem Träger 11, welcher den oben genannten Rahmen trägt, durch die Öffnungen 29 zu der Pumpe 16 und von dort durch eine Öffnung 30 an einem der Arme und durch das Filter 17 und von dort durch eine Öffnung 31 in dem oberen Querstück 14 des Rahmens zu einer Kammer 32 an einem Stück 41 in dem Gehäuse 33, welches Stück das einstellbare Lager für das eine Ende der Spindel der Düse trägt und von dort durch die seitlichen Öffnungen 34 in dem Lager der Spindel in die Durchbohrung 35 in der Spindel, welche auf diese Weise an dem einen Ende mit der Kammer 32 und an dem anderen Ende mit der Düse 20 in Verbindung steht. Die Spindel 19, welche die Düse trägt, ist in ihrem Gehäuse in der in Fig. 128 dargestellten Weise angebracht. Das Ende des Gehäuses, welches sich der Düse 20 am nächsten befindet, hat einen an ihm befestigten Kugelsitz 36 und einen anderen an der Spindel 19 befestigten Kugelsitz 37, wobei Antifriktionskugeln zwischen diese Sitze gelegt sind. Das Ende der Spindel 19, an welchem die Viskose eintritt, hat einen Sitz 38, zweckmäßig von konischer Form, in welchen ein entsprechend verjüngtes Ende 39 einer Schraube 40 eintritt. Diese letztere ist hinreichend weit durchlocht, um eine Fortsetzung der Öffnung 35 in der Spindel bis zu der Kammer 32 durch die Queröffnungen 34 zu bilden, wobei die Schraube 40 durch das Stück 41 an dem Ende des Gehäuses 33 der Spindel so geschraubt ist, daß das Lager leicht eingestellt werden kann.

Tröge können an irgend einer geeigneten Stelle angebracht werden, um die Viskose aufzufangen, welche aus den Düsen herabtropfen kann, wenn sie sich außerhalb des Bades befinden, sowie beim Inbetriebsetzen der Vorrichtung, ehe die Düsen in das Bad

gebracht werden. 65 sind Sperrungen, welche verhindern sollen, daß sich die Rahmen zu weit drehen, und außerdem zu deren Stütze dienen, wenn die Düsen von den Bädern gehoben werden.

Patentansprüche. 1. Vorrichtung zur Herstellung von künstlicher Seide und ähnlichen Fäden mit einer hohlen, zwischen ihren Lagerstellen angetriebenen, die Spinndüse tragenden Spindel, dadurch gekennzeichnet, daß das die Spinndüse tragende Ende der Spindel in einem Kugellager gelagert ist und das rückwärtige Ende der Spindel von einem achsial durchbohrten feststehenden Stützzapfen getragen wird, dem die Spinnmasse durch radiale Öffnungen zugeführt wird.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß auf dem Zuführungsrohre (10) für die auszufällende Masse ein Rahmen schwingbar gelagert ist, dessen oberes Querstück (14) das Lager für das die Spinnmasse aufnehmende Ende der hohlen Spindel trägt, und dessen anderes Querstück (15) Schnecken und Reibräder zum Antrieb der Spindel trägt.

281. H. G. Tetley in London und J. Clayton in Braintree.
Verbesserungen an Vorrichtungen zum Pumpen und zum Regeln des Durchflusses halbflüssiger Stoffe.

Brit. P. 17 876 ¹⁹⁰⁷.

Die Vorrichtung dient zum Fördern der Viskose bei Viskose-spinnmaschinen. In dem Gehäuse 1 (Fig. 131 und 132) dreht sich, von der Welle 8 angetrieben, der Zylinder 7. Zwischen ihm und dem Gehäuse 1 sind durch die Stücke 5 und 6 zwei getrennte Räume 3 und 4 gebildet, von denen 3 der Zuführungsraum, 4 der Ableitungsraum für die Viskose ist. Die Viskose strömt durch die Bohrung 13 dem Raume 3 zu und wird aus dem Raume 4 durch die Bohrung 14 weitergeleitet. Die ganze Vorrichtung ist drehbar in Ansätzen des Trägers 17 gelagert, durch Anheben wird die Bewegung der Welle 8 unterbrochen und die Vorrichtung stillgesetzt. In dem Zylinder 7 befinden sich die Bohrungen 20 und 21, die durch die Löcher 23 und 24 mit den Räumen 3 und 4 in Verbindung stehen. In ihnen bewegen sich die Kolben 25 und 26, die durch den Hebel 29 miteinander verbunden sind. Der Hebel 29 ist an dem Stift 31 befestigt, der sich in einer Bohrung des Zylinders 7 befindet. Die Bewegung der Kolben 25 und 26 erfolgt dadurch, daß sie an einer schiefstehenden Platte 32 vorbeigeführt

werden, die mit dem Deckel 33 fest verbunden ist. Befinden sich die Öffnungen 23 und 24 in Verbindung mit dem Zuführungsraum 3, so wird Viskose angesaugt, sind sie dagegen in Verbindung mit dem Ableitungsraum 4, so wird Viskose fortgedrückt. Um die Bewegung der Pumpe möglichst gleichmäßig zu machen, ist an den Raum 4 ein Windkessel 36 angeschlossen, der aus Glas besteht, damit man den Stand der Viskose erkennen kann. Statt zweier Kolben können in dem Zylinder 7 auch 4 Kolben angeordnet sein.

(Außer den hier wiedergegebenen enthält die Patentschrift 9 Zeichnungen.)

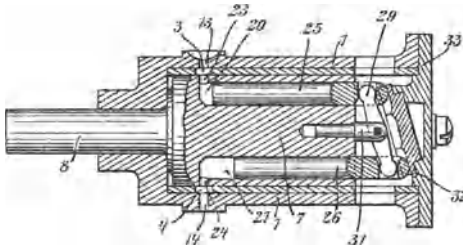


Fig. 131.

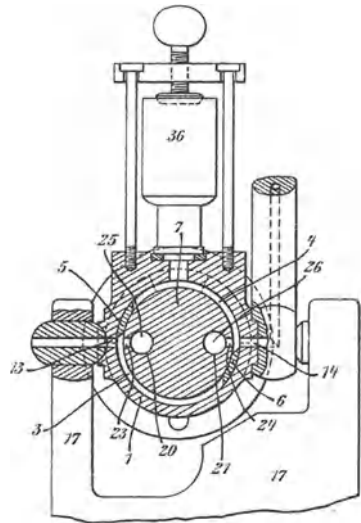


Fig. 132.

282. S. Courtauld & Co., London und J. Clayton, Coventry.
Verbesserungen an Behältern zur Aufnahme von Fäden besonders für Apparate zum Spinnen künstlicher Seide.

Brit. P. 25 097 1908, franz. P. 409 078.

Um bei Spinntöpfen zur Aufnahme von Fäden, die aus Viskose und anderen Zellulosepräparaten gesponnen werden, den Deckel leicht und sicher einsetzen und schnell wieder entfernen zu können, liegt er auf einem im oberen Teil des Spinntopfes umlaufenden Vorsprung auf und wird durch einen darüber gelegten federnden Drahtbügel, der in Nuten am inneren Bande des Topfes eingreift, festgehalten. Wird der Drahtbügel zusammengedrückt, so kann er leicht entfernt werden, worauf der Deckel herausgehoben werden kann. (2 Zeichnungen.)

Nach Henckel von Donnersmarck.

283. *Fürst Guido Henckel von Donnersmarck, Neudeck in O.-Schl.* Pumpe für Maschinen zur Herstellung von Fäden aus Zellulose oder ähnlichen Faserstoffen.

D.R.P. 189 139 Kl. 29a vom 5. VII. 1903, österr. P. 21 182 Kl. 29a (Société générale de soie artificielle par le procédé Viscose in Brüssel), brit. P. 16 605 ^{1:03} (Ch. H. Stearn).

Die Erfindung bezieht sich auf eine Pumpe zum Fördern von Flüssigkeiten, insbesondere von Viskose, welche Zellulose- oder andere Fasern in Lösung enthält und zur Herstellung von Zellulosefäden benutzt wird. Die Pumpe zeichnet sich neben ihrer einfachen Bauart, infolge deren sie leicht gereinigt werden kann, insbesondere auch dadurch aus, daß die zu pumpende Flüssigkeit unter einem genügend großen Druck so in der Pumpe gehalten werden kann, daß der Eintritt von Luft von außen in die in der Pumpe enthaltene Flüssigkeit verhindert wird. Dies ist bei der Herstellung von Zellulosefäden von großer Wichtigkeit und konnte bei den bisher bekannten Pumpen solcher Art nicht erreicht werden.

Nach der vorliegenden Erfindung wird die z. B. aus einer Zelluloselösung bestehende Flüssigkeit unter Druck gesetzt und durch das Einlaßventil in die nach der vorliegenden Erfindung ausgeführte Pumpe mit einem beträchtlichen hohen Druck eingeführt, wobei das Auslaßventil durch einen Gegendruck geschlossen bleibt, der erst durch den mittels des Pumpenkolbens ausgeübten Druck überwunden wird. Sobald der Pumpenkolben zu arbeiten aufhört, wird der Durchfluß der Flüssigkeit unmittelbar durch Schluß des Auslaßventils wieder unterbrochen.

Bei der nach der vorliegenden Erfindung ausgeführten Pumpe können engere Rohre als bisher verwendet werden, durch welche die Flüssigkeit mit großer Geschwindigkeit hindurchgeführt wird. Veränderungen des Widerstandes im Filter, der Dickflüssigkeit, der Temperatur des Bades und des Raumes des Druckes und der Größe der Durchflußöffnungen beeinträchtigen außerdem nicht die Arbeit, vorausgesetzt, daß die Geschwindigkeit der Pumpe und der Prozentgehalt an Zellulose gleichbleibend gehalten wird. Um eine gleichmäßige Geschwindigkeit der Flüssigkeit zu erzielen,

ist an die Ausfußöffnung der Pumpe ein Windkessel angeschlossen, welcher ungefähr ein siebenmal größeres Fassungsvermögen hat als die Pumpe.

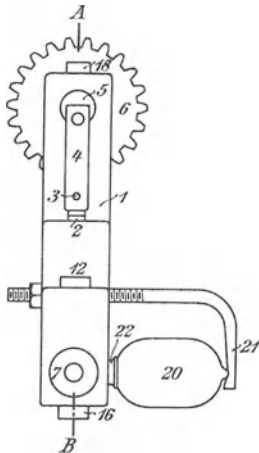


Fig. 133.

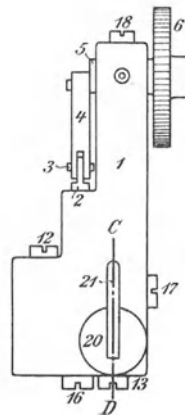


Fig. 134.

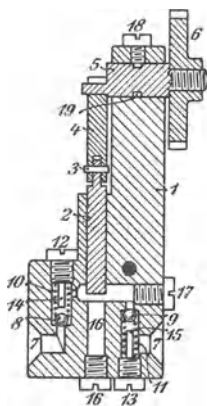


Fig. 135.

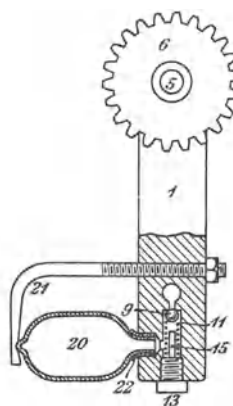


Fig. 136.

Auf der Zeichnung ist die Pumpe in einem Ausführungsbeispiel dargestellt. Fig. 133 und 134 zeigen die Seitenansichten. Fig. 135 ist ein Vertikalschnitt nach der Linie A—B in Fig. 133, und Fig. 136 ein Schnitt nach der Linie C—D in Fig. 134.

Die Fig. 137 und 138 zeigen bzw. in Seitenansicht und Oberansicht die Pumpe in Verbindung mit einer Vorrichtung zur Herstellung von Zellulosefäden.

Wie aus Fig. 135 ersichtlich, ist der Pumpenkörper 1 mit einer zylindrischen Bohrung versehen, in welcher der Kolben 2 dicht geführt ist. Dieser Kolben 2 ist mittels eines Zapfens 3 an der Kurbel 4 der Welle 5 befestigt, welche mittels des Rades 6

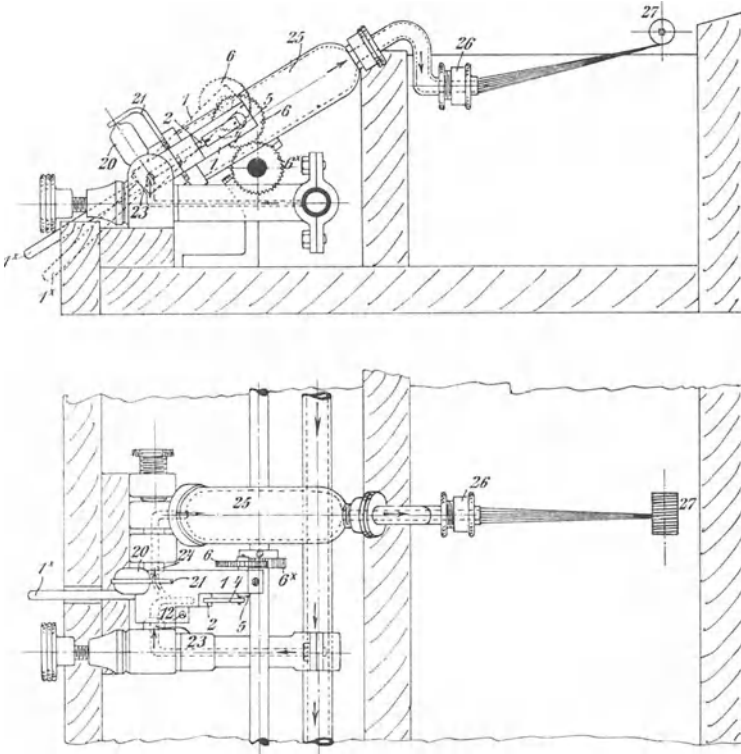


Fig. 137 u. 138.

durch irgend einen Antrieb 6 \times (Fig. 137 und 138) in Umdrehung versetzt wird. Sowohl das Einlaßrohr 23 als auch das die Fadenbildungsvorrichtung 25, 26, 27 mit der Zelluloselösung versorgende Ausflußrohr 24 ist je mit einem konischen Ende versehen und mit dem letzteren in den konischen Öffnungen 7 derart befestigt, daß

sie ein Lager für den Pumpenkörper bilden, um welches der letztere gedreht werden kann. Um die Pumpe anzulassen bzw. anzuhalten, braucht nur durch Drehen des ganzen Pumpenkörpers (z. B. mittels Hebels 1^x) das Zahnrad 6 in oder außer Eingriff mit dem Antrieb 6^x gebracht zu werden. In Fig. 137 ist die Pumpe mit vollen Linien in der eingerückten Lage und mit punktierten Linien in der ausgerückten Lage dargestellt. Die Ein- oder Auslaßventile bestehen, wie aus Fig. 135 ersichtlich, aus Stahlkugeln 8 und 9, welche durch die Federn 10 und 11 auf die Ventilsitze gedrückt werden. Der auf die Ventilkugel 8 wirkende Federdruck ist so groß, daß das Ventil sich schnell schließen kann trotz der Dickflüssigkeit der Lösung. Der Federdruck des Auslaßventils 9 ist so bemessen, daß das Ventil bei dem in dem Pumpenraum für gewöhnlich herrschenden Druck geschlossen gehalten und beim Betrieb der Pumpe durch den entstehenden größeren Druck geöffnet wird. Das Eindringen von Luft in die Pumpe wird also durch den im Pumpenraum herrschenden Druck verhindert, unter welchem die Flüssigkeit in die Pumpe eintritt. Dieser Druck ist aber nicht genügend groß, um das Auslaßventil zu öffnen. Die Schrauben 12, 13 verschließen die Öffnungen, durch welche die Stahlkugeln 8, 9 in ihre Ventilkammern eingeführt werden, und sind zwecks Führung der Federn 10, 11 mit Ansätzen 14, 15 versehen. Durch Abschrauben dieser Schrauben kann das Innere des Pumpenkörpers leicht durch Einführen von Wasser gereinigt werden. Eine Schraube 16 ist noch vorgesehen, um die in der Richtung des Kolbens liegende Öffnung zu verschließen, und durch eine Schraube 17 wird die Öffnung verschlossen, welche in derselben Ebene mit dem zwischen den beiden Ventilkammern vorgesehenen Raum liegt. 18 ist eine Schraube, welche in eine Nut 19 der Welle 5 eingreift, so daß nach Abschrauben dieser Schraube die Welle herausgenommen werden kann. Wie aus obigem hervorgeht, können die einzelnen Teile der Pumpe leicht auseinander genommen und wieder zusammengesetzt werden.

Wie aus Fig. 133 und 136 ersichtlich, ist an die Austrittsöffnung noch ein Windkessel 20 angeschlossen, welcher durch die einstellbare gebogene Stange 21 festgehalten wird, wobei durch den Dichtungsring 22 eine luftdichte Abschließung des Windkessels erzielt ist. Bei der dargestellten Ausführungsform ist das Auslaßventil durch eine Feder geschlossen gehalten und öffnet

sich nach unten. Es ist selbstverständlich, daß die Ventilanordnung auch so abgeändert werden kann, daß das Ventil sich nach oben öffnet und durch ein Gewicht niedergedrückt wird.

Patentansprüche: 1. Pumpe für Maschinen zur Herstellung von Fäden aus Zellulose oder ähnlichen Faserstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß die zu fördernde Flüssigkeit durch das Eintrittsventil unter Druck in die Pumpe eingeführt wird, während das Austrittsventil entgegen diesem Druck durch Federkraft, Gewichte oder dergl. geschlossen gehalten und erst beim Betrieb der Pumpe geöffnet wird, um so das Eindringen von Luft in die Pumpe zu verhindern.

2. Pumpe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Windkessel an die Auslaßöffnung der Pumpe angeschlossen ist.

3. Pumpe nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Pumpenkörper um die zu der Ein- und Austrittsöffnung führenden Zu- und Ausflußrohre drehbar ist, um das auf der Antriebswelle befestigte Zahnrad in oder außer Eingriff mit seinem Antrieb bringen zu können.

Nach Société générale de soie artificielle par le procédé viscoso.

284. *Société générale de soie artificielle par le procédé viscoso in Brüssel.* Vorrichtung zum Filtern und Fördern von Zelluloselösungen (Viskose) u. dgl.

Österr. P. 25 175, brit. P. 5766¹⁹⁰⁵ (Topham).

Die in den Zeichnungen in einer Ausführungsform dargestellte Vorrichtung findet ihre Anwendung bei der Herstellung von Zellulosefäden, künstlicher Seide oder dgl. Fig. 139 zeigt einen Längsschnitt, Fig. 140 einen Querschnitt nach der Linie A bis B der Fig. 139 und Fig. 141 eine Seitenansicht von rechts; Fig. 142 veranschaulicht eine Innenansicht eines Seitenteiles des Filters und Fig. 143 einen Längsschnitt der Pumpe, während Fig. 144 einen darauf senkrechten Schnitt der Pumpe darstellt, teilweise in Ansicht.

In den Fig. 139, 140 und 141 bedeutet 1 ein Rohr, durch welches die unter Druck stehende Viskose durchströmt, und auf diesem Rohre ist mittels eines Klemmstückes 2 und Schrauben 3 eine entsprechende Anzahl von Lagerständern 4 aufgesetzt, von

denen jeder eine Vorrichtung, die den Gegenstand der Erfindung bildet, trägt. Jede solche Vorrichtung enthält ein Filter, eine Pumpe und einen Düsenarm, an dessen Ende eine Düse sitzt, durch welche die Viskose in der gewünschten Querschnittsform

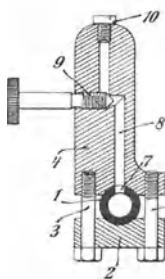


Fig. 139.

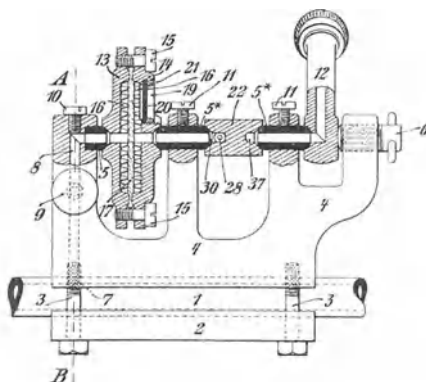


Fig. 140.

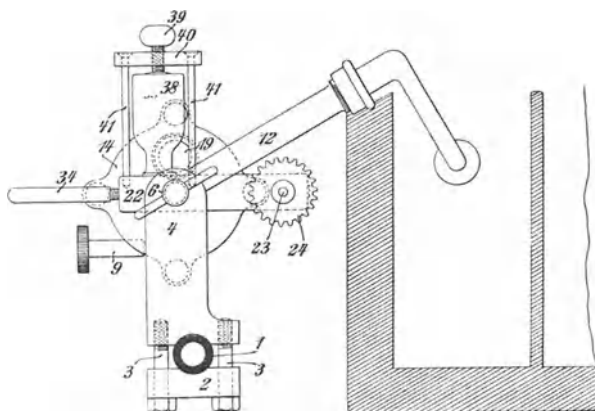


Fig. 141.

in die Niederschlagsflüssigkeit gespritzt wird. Der Ständer 4 trägt die Lager, welchen die hohlen Zapfen 5, 5* enthalten, die in entsprechende Lagerausnehmungen des Filters, der Pumpe und des Düsenarmes hineinragen, um diese Teile in Stellung zu erhalten, wenn die Schraube 6 angezogen wird. Selbstverständlich

sind die Zapfenstücke 5, 5* in der Richtung ihrer Längsachse beweglich, und jedes von ihnen enthält eine Längsbohrung als Kanal für die Viskose, welche aus dem Rohre 1 durch eine Öffnung 7 in einen in dem Lagerständer 4 gelegenen Kanal 8 einströmt, wobei das Ventil 9 die Durchflußgeschwindigkeit regelt. Durch Herausdrehen der Schraube 10 kann man zu Reinigungszwecken zum Kanal 8 gelangen. Durch Anziehen der Schrauben 11 werden die unter ihnen befindlichen Zapfenstücke 5* in ihrer Stellung festgehalten, so daß die Schraube 6 gelöst und der Düsenarm 12 entfernt werden kann, ohne daß die Lagerung des Filters und der Pumpe dadurch beeinflußt wird.

Das Filter besteht aus den beiden Teilen 13 und 14, welche durch Schrauben 15 oder auf andere Weise miteinander verbunden sind. Diese beiden Seitenteile sind mit ringförmigen, schmalen Kämmen 16 versehen, die das Filtermaterial 17 zwischen sich festklemmen, so daß dieses zu einer kompakten Masse wird. Radiale Kanäle 18 (Fig. 142) gestatten der Viskose, in die Räume zwischen diesen ringförmigen Kämmen 16 des einen Seitenteiles 13 zu gelangen, von wo aus sie durch das Filtermaterial 17 in die Räume zwischen den ringförmigen Kämmen des Seitenteiles 14 strömt und schließlich durch radiale Kanäle 18, ähnlich wie beim

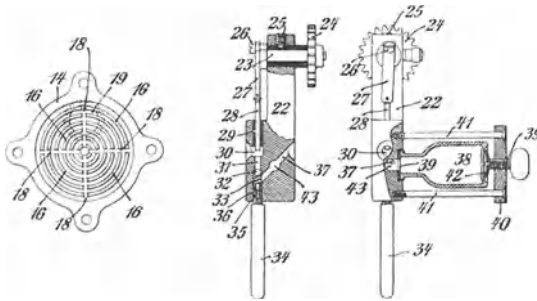


Fig. 142.

Fig. 143.

Fig. 144.

Seitenteile 13, weiter zur Pumpe befördert wird. Um sich überzeugen zu können, ob an der Austrittsseite des Filters der erforderliche Druck herrscht, befindet sich in dem Seitenteile 14 eine Öffnung 19, welche durch eine Membrane 20 aus Gummi oder anderem biegsamen Material, das durch einen Schraubring 21

festgehalten wird, verschlossen ist. Solange an der Austrittsseite des Filters der gewünschte Druck erhalten ist, drückt die Viskose auf die Innenseite dieser Membrane 20 und spannt sie, so daß sie sich bei der Berührung hart anfühlt. Wenn das Filter verstopft ist oder wenn die Pumpe die Viskose rascher abzieht, als sie durch das Filter hindurchtreten kann, wird die Membrane 20 nach innen gezogen oder wird sich bei Berührung mit dem Finger weicher anfühlen, so daß der Arbeiter sich jederzeit vergewissern kann, ob die Vorrichtung ordnungsgemäß wirkt oder nicht. Das Filter kann entweder so verwendet werden, wie es in den Figuren dargestellt ist; es kann aber auch zwischen Pumpe und Düse eingeschaltet werden oder man kann zu beiden Seiten der Pumpe je ein Filter anordnen.

Der Pumpenkörper 22 (Fig. 143 und 144) trägt eine Kurbelwelle 23, die durch das in irgend einer Weise angetriebene Zahnrad 24 in Umdrehung versetzt wird. Die Welle 23 ist in einer Lagermuffe gelagert, die durch die Schraube 25 in ihrer Stellung festgehalten wird, und trägt einen exzentrisch angeordneten Kurbelstift 26, der durch die Schubstange 27 mit dem Plunger 28 verbunden ist, der in einer Hülse 29 geführt wird und in den Raum 30 hineinragt, in welchen die Viskose unter Druck eintritt. In der Richtung der Längsachse des Plungers 28 ist die Kammer oder der Kanal 31, an deren bzw. dessen Ende das Druckventil 32, welches durch eine Feder 33 auf seinen Sitz festgedrückt wird, angeordnet ist. Die Feder 33 stützt sich mit ihrem anderen Ende gegen die Schraube 34, die in den Pumpenkörper 22 eingeschraubt ist, so daß durch Herausdrehen der Schraube 34 das Druckventil aus dem Pumpenkörper entfernt werden kann. Durch teilweises Zurückziehen der Schraube 34 gelangt die ringförmige Nut 35 außerhalb des Pumpenkörpers, und Unreinigkeiten können dann durch die Längsnuten 36 und die genannte ringförmige Nut 35 nach auswärts gelangen. Die Spannkraft der Feder 33, die auf das Ventil 32 wirkt, ist höher als die, mit welcher die Viskose in die Pumpe eintritt. Der Plunger 28 treibt die Viskose durch das Druckventil 32 und durch den Kanal 37 zum Düsenarme und zu den Einrichtungen, durch welche die Viskose in die gewünschte Form gebracht wird.

Als Beispiel mag angeführt werden, daß die Viskose unter einem Druck von $1,7 \text{ kg/cm}^2$ in die Pumpe gelangt, und das Druck-

ventil 32 erfordert zu seiner Eröffnung einen Druck von $3,3 \text{ kg/cm}^2$, entgegen der Kraft der Feder 33; dabei ist der Hub des Plungers 28 um ein Drittel länger als der Kanal 31 und wird um ein Drittel rascher angetrieben als die eintretende Viskose Strömungsgeschwindigkeit hat. Die durch den Plunger 28 in den Kanal 31 gepreßte Viskose strömt durch das Ventil 32 mit großer Kraft und spült alle dort etwa angesammelten Verunreinigungen hinweg.

Der Windkessel 38, der in Fig. 144 die Form einer Flasche besitzt, wird mittels einer Schraube 39, die durch das durch die Stiftschrauben 41 getragene Querstück 40 hindurchgeht, und die Feder 42 festgeklemmt, so daß die Mündung dieses Windkessels 38 an dem die Öffnung 43 umgebenden elastischen Ring 39 dicht anliegt. Durch diese Öffnung 43 steht der Windkessel mit dem Kanal 37 in Verbindung. Der Windkessel kann leicht entfernt und gereinigt werden, was stets von Zeit zu Zeit geschehen soll, um zu vermeiden, daß allenfalls in ihm zurückbleibende Viskose fest wird, so daß losgelöste Teile davon die Wirkungsweise der Düsen und damit der ganzen Einrichtung ungünstig beeinflussen.

Nach Leclaire.

285. Ch. C. Leclaire. Regelungsvorrichtung für konstanten Flüssigkeitszufluß zu Leitungen, deren Querschnitt wechselt.

Franz. P. 399727.

In dem Zylinder 1, Fig. 145, befindet sich die zu verspinnende Flüssigkeit, und in ihm bewegt sich der Kolben 2 geradlinig auf der Achse 4, die durch die Räder 18, 19 und 20 gedreht wird, wenn die in dem Ansatz 23 sitzende Feder 28 den Kolben 25 mit dem halbkugeligen Ende 26 auf den Sitz 29 drückt und dadurch 18 und 23 kuppelt. Wird der Kolben 2 nach links verschoben, so fließt die zu verspinnende Flüssigkeit durch a und c aus. Ist 2 links am Ende seines Weges angelangt, so wird durch Zusammendrücken der Feder 28 von seinem Sitze gehoben und die Kupplung zwischen 4 und den Rädern 18, 19, 20 gelöst. Durch Drehen an dem Griff M wird nun, nachdem c verschlossen worden ist, 2 nach rechts verschoben und dabei durch b neue Spinnflüssigkeit nach 1 gesaugt. Ergibt sich beim Verspinnen bzw.

Nadeln 2 offen gehalten, die in der Platte 3 befestigt sind. Die Platte 3 erhält durch die Stange 6 mit der Öse 7 und die Achse 9 mit dem Exzenter 8 von dem Rade 10 her eine hin- und hergehende Bewegung. Die Bewegung der Nadeln 2 kann verändert werden. Bei einer beweglichen Spinnvorrichtung erhalten die Nadeln 2 (Fig. 147) ihre hin- und hergehende Bewegung durch die unter Federwirkung stehende schräge Fläche 24, die von der Fläche 25 durch die sich drehende Achse 26 hin- und hergeschoben wird. Um den Spinnkopf ist ein Mantel 31 angeordnet,

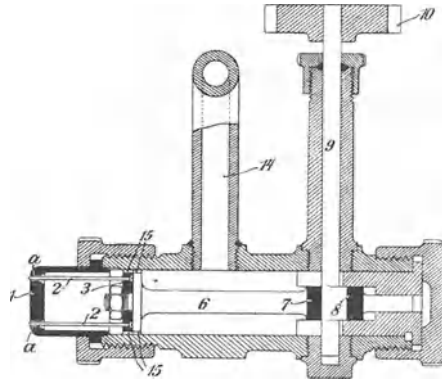


Fig. 146.

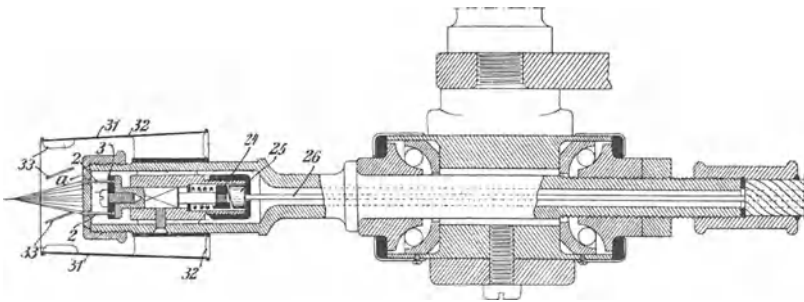


Fig. 147.

welcher Flügel 32 und 33 trägt und die Fällflüssigkeit dauernd in Bewegung hält, um eine intensive Einwirkung auf die gefällten Fäden zu erzielen. (Die Patentschrift enthält 3 weitere Zeichnungen.)

287. Nach dem

Zusatzpatent 11 840

werden flache, prismatische oder gewellte Fäden hergestellt und es werden zu diesem Zwecke Spinnöffnungen von rechteckigem

oder vieleckigem Querschnitt und flache oder prismatische Nadeln verwendet, deren Querschnitt, falls es erforderlich ist, mit der der Spinnöffnungen übereinstimmt, jedoch immer genügend Spielraum läßt, daß die Spinnlösung frei um die Nadel ausfließen kann. Zur Erzeugung gewellter Fäden erhält die Spinnöffnung schraubengangartige Windungen. Durch verschiedene Kombination lassen sich die mannigfaltigsten Wirkungen erzielen. (10 Zeichnungen.)

288. Ch. C. Leclaire. Vervollkommnungen an Vorrichtungen zum Spinnen künstlicher Fäden.

Franz. P. 414 520.

Der Antrieb der Zuführungspumpe für die Viskose erfolgt durch eine Wasserturbine, die gleichzeitig den Spinnkopf in Umdrehung versetzt. (3 Zeichnungen.)

289. Ch. C. Leclaire. Spinntopf zur Herstellung künstlicher Seide.

Franz. P. 425 953.

Der Spinntopf besteht aus Ebonit oder einem andern leichten, von Säuren nicht angreifbaren Stoff und ist durch eine Metall-einlage, z. B. aus Aluminium verstärkt. Der Deckel des Spinntopfes ist am Rande mit radialen Bohrungen versehen, in denen Kugeln liegen, die durch Federn nach außen gedrückt werden. Die Kugeln greifen in eine Nut im Rande des Spinntopfes und halten dadurch den Deckel fest. (1 Zeichnung.)

Nach Lequeux.

290. G.-A.-N. Lequeux. Entkupplungsvorrichtung für den Pumpenkolben bei Viskosespinnmaschinen.

Franz. P. 415 619.

Der Kolben der die Viskose nach den Spinddüsen treibenden Pumpe wird durch eine Schraubenspindel verschoben. Ist der Kolben am Ende der Bewegung angelangt, durch die der Pumpenzylinder entleert ist, so wird der Abflußhahn geschlossen und der Zuflußhahn geöffnet. Gleichzeitig wird durch Öffnen eines Spannschlusses die Verbindung zwischen Schraubenspindel

und Pumpenkolben gelöst. Die durch den Zuflußhahn in den Pumpenzylinder eintretende, unter Druck stehende Viskose treibt den Pumpenkolben in die Anfangsstellung zurück. In ihr wird er wieder mit der Schraubenspindel gekuppelt. (7 Zeichnungen.)

Nachbehandlung von Viskoseseide, Waschen, Bleichen, Spulen, Zwirnen.

Für die Nachbehandlung von Viskoseseide, das Waschen, Bleichen, Spulen und Zwirnen kommen folgende Patente in Betracht:

Nach Ernst.

291. Ch. A. Ernst in Lansdowne. Verfahren zum Bleichen künstlicher Seide.

Amer. P. 805 456.

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.

292. Ch. A. Ernst ins Lansdowne (S. W. Pettit). Verfahren zur Herstellung gezwirnter Fäden aus Viskose oder anderem Material.

Amer. P. 876 533.

Der aus mehreren einzelnen Fäden bestehende, ungezwirnte, aus dem Fällbade kommende Faden wird so aufgespult, daß die Fäden der folgenden Lagen die der vorhergehenden in spitzem Winkel schneiden und wird auf der Spule gewaschen und ge-

trocknet. Die Spule 1 (Fig. 148) wird dann in Umdrehung versetzt und der Faden durch das Auge 3 und den Führer 5 des Flyers 6 der rotierenden Spindel 7 zugeführt, die die Spule trägt. Die Entfernung zwischen 1 und 3 und die Größe von 3 werden so bemessen, daß die durch den Flyer dem Faden erteilte Zwirnung nicht bei 3 endet, sondern sich bis an die Spule fortpflanzt. Dadurch soll erreicht werden, daß ein bei einer der vorhergehenden Operationen gerissener Faden mitgenommen und mitverzwirnt wird. (Die Patentschrift enthält außer der hier wiedergegebenen noch 1 Zeichnung.)

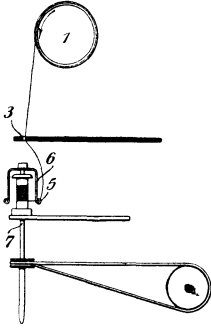


Fig. 148.

Nach Waddell.

293. M. Waddell in New-York (S. W. Pettit in Philadelphia).
 Maschine zum Verzwirnen von Kunstseidefäden.

Amer. P. 867 623.

Die ungezwirnten Fäden befinden sich parallel gelagert auf Wickelringen, wie sie in der deutschen Patentschrift 204 215 (s. S. 364) beschrieben sind. Diese Ringe werden in der in genannter Patentschrift angegebenen Weise in Umdrehung versetzt und der ungezwirnte Faden wird einer Zwirrspindel zugeführt. Ein Tritt auf einen Fußhebel hebt die Wickelringe von den sie antreibenden Rollen und setzt sie dadurch still und bremst gleichzeitig die Bewegung der Spindel. (3 Zeichnungen.)

Nach Waite.

294. Ch. N. Waite in Lansdowne. Herstellung von Fäden aus Viskose.

Amer. P. 759 332.

Das übliche Auswaschen der Viskose mit Salzlösung und Behandeln der Fäden mit verdünnter Säure nimmt nicht alles Ätznatron 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 Société française de la Viscose.

295. Société française de la Viscose in Paris. Garnwinde für Kunstseide.

D.R.P. 168 171 Kl. 29 a vom 10. VIII. 1904, franz. P. 345 320.

Das Patent bezieht sich auf eine Aufwindvorrichtung bei selbsttätig und stetig betriebenen Spinnvorrichtungen für künstliche Seide aus Viskose. Mittels dieser Vorrichtung wird die gesponnene künstliche Seide abwechselnd ohne Aussetzen der Arbeit zwei Winden oder Weifkronen zugeführt derart, daß, während auf die eine der Winden der künstliche Seidenfaden aufgewickelt wird, die andere Winde zur Verbringung an eine andere Stelle abgenommen werden kann. Die abwechselnde Bewicklung der Winden geschieht unter Vermittlung eines den Fadenführer tragenden schwingbaren Hebels, der durch eine Zählvorrichtung bewegt wird. (2 Zeichnungen.)

296. Société française de la Viscose in Paris. Vorrichtung zum Fixieren von Viskosefäden.

Österr. P. 19 037, brit. P. 5730 ¹⁹⁰⁴, schweiz. P. 30 322, D.R.P. 175 636 Kl. 29 a vom 9. III. 1904, franz. P. 340 812, amer. P. 773 412 (L. Naudin).

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 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. 149 im Längsschnitt und in Fig. 150 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 Faden-

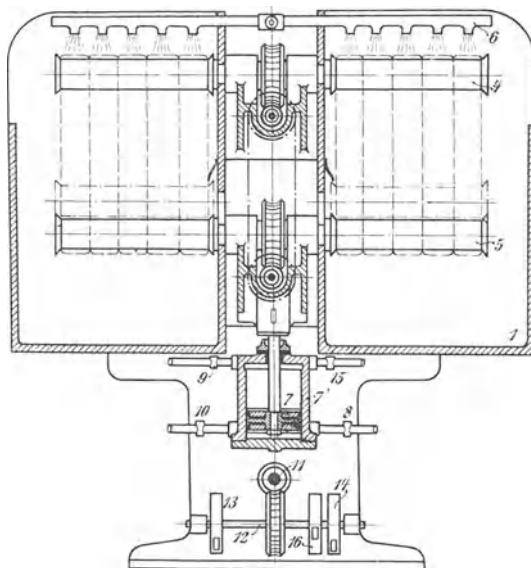


Fig. 149.

strähne 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. 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

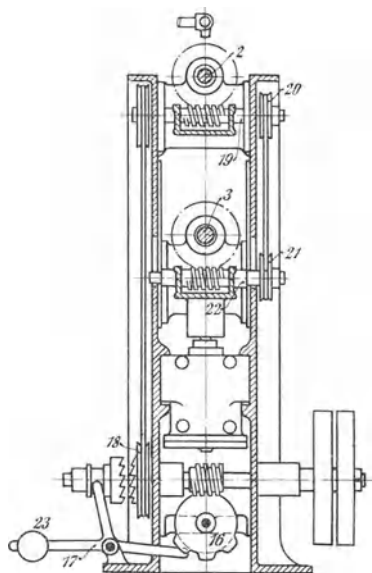


Fig. 150.

abwechselnde Spannen und Bewegen der Strähne wiederholt sich, wie leicht ersichtlich ist, so oft wie es gewünscht wird.

Um die Behandlung der Strähne zu beenden, 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.

Nach Henckel von Donnersmarck.

297. Fürst Guido Donnersmarck'sche Kunstseiden- und Acetatwerke in Sydowsaue bei Stettin. Verfahren zur Herstellung von Viskoseseide.

D.R.P. 212 954 Kl. 29 a vom 26. VI. 1907, franz. P. 398 424, brit. P. 1407 ¹⁹⁰⁹ (Graf A. Luxburg), schweiz. P. 47 395.

Bei der Herstellung von Viskoseseide werden die Viskose-(Zellulosexanthogenat-) Lösungen auf bekannte Weise in Fällungsbäder von Ammonsalzen, Schwefelsäure, sauren schwefelsauren Salzen oder dgl. eingespritzt und die hierbei entstehenden Fäden durch verschiedenartige Vorrichtungen aufgenommen. Zwei wesentlich verschiedene Verfahren sind hierbei in Anwendung, welche als Zentrifugenspinnverfahren einerseits und Spulenspinnverfahren andererseits bezeichnet werden können. Beim ersten Verfahren wird der frisch gesponnene Faden durch geeignete Führung lotrecht abwärts und zentrisch in einen rasch rotierenden, zentrifugenartigen Spinntopf geführt, dessen Innenwandung er sich unter einer der Umdrehungszahl des Spinntopfes entsprechenden Drehung anlegt. Es entsteht so unmittelbar beim Spinnvorgang eine Flachspule gezwirnter Rohseide. Beim Spulenspinnverfahren wird der aus dem Fällbad tretende Faden unmittelbar auf eine rotierende Spule aufgenommen, wobei also die Einzelfädchen des Seidenfadens noch parallel liegen und erst durch eine folgende Arbeit gezwirnt werden müssen. Trotz des Vorteils der mit dem Spinnen in einem Arbeitsvorgang ver-

einigten Zwirnung hat sich das Zentrifugenspinnverfahren in der Praxis wenig bewährt und sich dem Spulenspinnverfahren unterlegen gezeigt. Einer geforderten bestimmten Drehung für das laufende Meter Faden entspricht natürlich bei gegebener Umdrehungszahl des Spinntopfes eine bestimmte Spinnengeschwindigkeit (gemessen an der in der Zeiteinheit gesponnenen Fadenlänge). Da der Umdrehungsgeschwindigkeit der Spinntöpfe praktische Grenzen gesetzt sind und die Drehung der Kunstseide nicht unter gewisse Beträge sinken darf, hat sich herausgestellt, daß man mit dem Spulenspinnverfahren unverhältnismäßig größere Spinnengeschwindigkeit erzielen kann, da die Umdrehung der Spinnspulen ja nur durch die Reißfestigkeit und Elastizität des frisch gefällten Fadens praktisch begrenzt wird. Handelt es sich ferner darum, z. B. Viskoseseide mit hoher Drehung herzustellen, so begibt man sich bei dem Zentrifugenspinnverfahren noch des einzigen Vorteils der Vereinigung von Spinnen und Zwirnen in einem Arbeitsvorgange. Der aus dem Spinntopfe kommende Faden muß dann, wie beim Spulenspinnverfahren, einer Nachzwirnung auf besonderen Maschinen unterworfen werden. Durch das Angeführte allein ist der überhaupt nur in gewissen Fällen vorhandene Vorteil des Zentrifugenspinnverfahrens mehr als ausgeglichen. Weiterhin kommt anscheinend die ungleich einfachere, billigere und betriebssicherere Maschinerie zugunsten des Spulenspinnverfahrens in Betracht.

Der Vollständigkeit wegen sei noch ein Drehspinnverfahren erwähnt, bei welchem die Spinndüse selbst in Drehung versetzt wird, so daß die aus der Düse austretenden Einzelfäden sofort eine Zwirnung erhalten und das Fällungsbad schon als verzwirnter Faden durchlaufen, worauf das Aufwinden auf Spulen oder Haspel erfolgen soll. In der Viskoseseideindustrie hat sich dieses Verfahren jedoch keinen Eingang verschaffen können. Die für das Zentrifugenspinnverfahren bestehenden Nachteile der bezeichneten Art treten in noch größerem Maße auch beim Drehdüsen-spinnverfahren hervor, in erster Linie die große Kompliziertheit der Apparatur. Man ist ferner hierbei zwar imstande, der Spinndüse eine hohe Geschwindigkeit zu geben; es gelingt jedoch bei diesem Verfahren nicht, für das laufende Meter Faden jede beliebige bestimmte Drehung zu erzielen, da die Fällungsflüssigkeit dem Zwirnungsvorgang unberechenbare Widerstände

entgegensetzt. Da das Fällungsbad zum Zwecke der Fortbewegung des entstehenden Fadens meist auch fließend angewandt werden muß, so wird auch die Gleichmäßigkeit der Zwirnung gestört. Das Verfahren ermöglicht daher lediglich eine Vorzwirnung, und der von der Spule oder dem Haspel kommende Faden muß für die meisten Zwecke auf besonderen Maschinen nachgezwirnt werden.

Die hier zu beschreibende Erfindung bezieht sich auf alle Verfahren, bei denen eine nachträgliche Zwirnung des gesponnenen Fadens erfolgen muß, insbesondere also auf das Spulenspinnverfahren.

Die weitere Herstellung der auf den Spinnspulen aufgewickelten Viskoseseide verlief nun bisher im wesentlichen in der Weise, daß die ungezwirnten Viskosefäden auf den Spinnspulen zunächst von allen der Seide vom Spinnen her anhaftenden Salzen und Säuren ausgewaschen, darauf gespult und nach dem Trocknen auf Zwirnmaschinen bekannter Bauart gezwirnt werden. Der gezwirnte Rohfaden wird dann auf bekannten Haspelmaschinen von der Spule in Strangform übergeführt. Für die meisten Verwendungszwecke bedarf die Rohseide dann noch einer nachträglichen chemischen Wasch- und Bleichbehandlung. Durch diese vielfachen Bearbeitungen, welche umfangreiche maschinelle Anlagen, deren Betrieb unverhältnismäßig zahlreiche Arbeitskräfte erfordert, zur Voraussetzung haben, wird der Faden naturgemäß stark mechanisch angegriffen. Die Gestehungskosten einer so hergestellten Viskoseseide werden durch die mit jeder Einzelarbeit verbundenen unvermeidlichen Materialverluste weiterhin außerordentlich ungünstig beeinflusst.

Es wurde nun gefunden, daß man mit großem technischen Vorteil die gesponnene und ungewaschene Viskoseseide, welche also noch alle vom Spinnen herrührenden Verunreinigungen (Säuren, Salze usw.) enthält, unter Zwirnung in Strangform und auf gleiche Stranglänge bringen kann, wenn man auf Spulen von relativ kleinem Durchmesser spinn, diese Spulen beim Abziehen der Viskosefäden über den Spulenkopf in rasche Drehung versetzt und die Fäden unmittelbar unter Benutzung hin und her gehender Fadenführer auf Haspel überführt. Die Haspel versteht man in bekannter Weise mit Zählwerken und selbsttätigen, bei Fadenbruch wirkenden Sperrvorrichtungen, um genau

bestimmte Fadenlängen aufwickeln zu können. In Fig. 151 ist eine zur Ausführung dieses Verfahrens dienende Vorrichtung dargestellt, die an sich jedoch nicht den Gegenstand der Erfindung bildet. a ist die Spinnspule, b der Fadenführer, c der Haspel, auf den gewunden wird.

Durch diesen einfachen Arbeitsvorgang wird die Kunstseide vom Augenblicke ihres Entstehens vom Spinnvorgang an mit der denkbar größten Schonung verarbeitet, indem der Faden nach dem Spinnen nur noch ein einziges Mal durch Abarbeitung von der Spinnspule auf die Haspel einem Arbeitsvorgange unterworfen wird, während bei den früheren Arbeitsmethoden der Faden dreimal behandelt werden mußte. Zuerst mußte von der Spinnspule auf Holzspulen umgespult, dann von der Holzspule auf der Zwirnmaschine auf Papierspulen abgezwirnt und schließlich die gezwirnte Spule abgehaspelt werden. Durch das den Gegenstand der Erfindung bildende Verfahren werden zahlreiche Arbeitskräfte und große maschinelle Anlagen erspart,

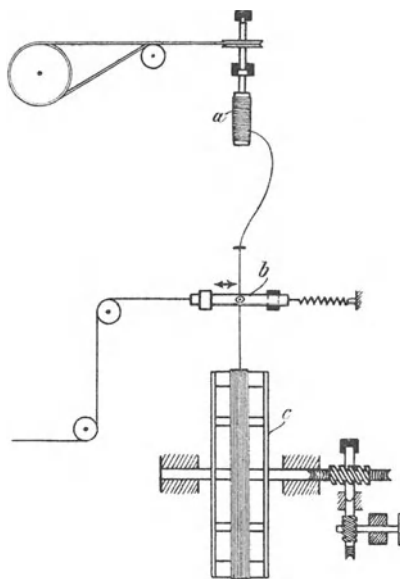


Fig. 151.

und die Abfälle werden auf das denkbar geringste Maß zurückgeführt, da die gesponnene Viskoseseide nur einmal durch die Hand der Arbeiterin geht und auch das häufige Anknüpfen, welches die Verarbeitung auf mehreren Arbeitsmaschinen bedingen muß, in Fortfall kommt. Die Güte der Viskoseseide wird hierdurch wesentlich verbessert, und ihr Wert wird durch die geringe Anzahl von Knüpfstellen erhöht.

Die Weiterverarbeitung der fertig gezwirnten Stränge, wie Waschen, Bleichen, Säuern, Trocknen, kann darnach in bekannter Weise auf dem Haspel vorgenommen werden, so daß

die fertigen Kunstseidenstränge erst im fertigen Zustande nach dem Trocknen von dem Haspel abgenommen werden. Man verwendet zu diesem Zwecke wasser- und säurebeständige Vorrichtungen, z. B. mit Bleifolie überzogene Haspelkronen, und sorgt dafür, daß den Seidenlagen durch Anwendung von Glasstäben auf den Auflagestäben eine möglichst geringe Berührungsfläche gegeben wird. Man kann zu diesem Zwecke aber auch z. B. verstellbare Haspelkronen anwenden, welche eine zeitweise Umlegung der Kunstseide während des Wasch- und Bleichprozesses gestatten, und zwar so, daß die Berührungsstellen zwischen den Kunstfäden und den Haspelstäben wechseln.

Wenn man dieses beschriebene Verfahren anwendet, so gelingt es, die Viskoseseide in einem Arbeitsgange, vom Spinnprozeß ab gerechnet, fertigzustellen, indem die Seide nur einmal von der Spinnspule auf beschriebene Weise auf den Haspel in bestimmter Länge abgezwirnt wird, während derselbe Strang später nach Beendigung der mechanischen und chemischen weiteren Behandlung in reinem und trockenem Zustande als fertige Viskoseseide von dem Haspel abgenommen wird. Hierdurch wird eine außerordentliche Vereinfachung der Kunstseidenherstellung erreicht unter gleichzeitiger äußerster Schonung der Kunstfäden.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Viskoseseide, dadurch gekennzeichnet, daß die ungedrehten Viskosefäden ohne Vorbehandlung unmittelbar von den Spinnspulen in einem Arbeitsgange verzwirnt und auf Haspel aufgewunden werden, auf denen sie unmittelbar in an sich üblicher Weise nachbehandelt, also gewaschen, gebleicht, gesäuert, getrocknet oder anderen Nachbehandlungen unterworfen werden können.

Das britische Patent, das nicht allein von Viskoseseide spricht, erwähnt auch ein Vorbehandeln auf den Spulen.

Aus Lösungen von Zellulosehydrat in Ätzalkali.

Nach Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G.

298. Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G. in Frankfurt a. M.

Verfahren zur Herstellung künstlicher glänzender
Fäden, Films und Apprets.

D.R.P. 155 745 Kl. 29 b vom 31. V. 1902 ab, brit. P. 17 501 ¹⁹⁰²,
österreich. P. 20 407.

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 wässerigen 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 Zelluloseethiokarbonat, der Viskose, kann man ausgehen. Zersetzt man deren Lösung durch längeres Erhitzen auf 90° C. oder dadurch, daß man wässerige 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 erhaltene 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 alkalibindende 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 wässerigen 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 Zellulosefettsäureestern.

Wertvolle künstliche Seide läßt sich aus den Essigsäureestern der Zellulose gewinnen. Die Acetatseide hat vor anderen Kunstseiden den Vorzug, gegen Feuchtigkeit unempfindlich zu sein, was aber das Färben erschwert, s. S. 590—591.

Für die Herstellung von Kunstseide aus Zelluloseacetaten und anderen Zellulosefettsäureestern sind folgende Patente bemerkenswert:

Nach Mork, Little und Walker.

299. *H. S. Mork in Boston, A. D. Little in Brookline und W. H. Walker in Newton.* Künstliche Seide.

Amer. P. 712 200.

Wasserfeste, stark glänzende und keiner Denitrirung bedürftige 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

300. Amer. P. 792 149

folgendes Beispiel: 100 g Zelluloseacetat 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 Mork.

301. H. S. Mork in Boston. Verfahren zur Behandlung von Zelluloseacetaten.

Brit. P. 20 672 ¹⁹¹⁰.

Das Verfahren besteht, soweit es sich auf Kunstseide aus Zellosetriacetat bezieht, in einer mit alkalischen Mitteln ausgeführten teilweisen Verseifung, durch die es ermöglicht wird, mit einer größeren Zahl von Farbstoffen als bisher direkt aus wäßriger Lösung zu färben. Auch wird durch diese Behandlung die Dehnbarkeit und Stärke der Faser beträchtlich gesteigert.

Nach Lederer.

302. Leonhard Lederer. Verfahren zur Herstellung geformter Zelluloseverbindungen.

Franz. P. 330 714.

Man löst acidylierte Zellulose z. B. in Essigsäure, Phenol, Chloroform und dgl. 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.

303. Dr. Leonhard Lederer in Sulzbach, Oberpfalz. Verfahren zur Herstellung von geformten Zelluloseverbindungen aus aliphatischen Zelluloseestern.

D.R.P. 188 542 Kl. 29 b vom 3. II. 1905.

Durch das Patent 175 379 ist ein Verfahren zur Herstellung von Lösungen der Zelluloseestern mittels Acetylentetrachlorid geschützt. Dieses Lösungsmittel ist auch ganz besonders zur Herstellung von geformten Zelluloseverbindungen, wie Blöcken,

Platten, Stäben, Röhren, Bändern, Fäden und dgl., geeignet, da die damit erzeugten Produkte eine wesentlich höhere Elastizität besitzen als solche mit Hilfe von anderen Zelluloseester lösenden Mitteln hergestellten. Es rührt dies anscheinend davon her, daß das Acetylentetrachlorid hierbei eine ähnliche Rolle spielt wie Kampfer in dem Zelluloid.

Bei der Herstellung geformter Produkte aus Zelluloseestern dient das Acetylentetrachlorid zunächst als Erweichungs- oder Verflüssigungsmittel. Durch Pressen in Formen oder durch geeignete Öffnungen hindurch wird der Masse, der beliebig andere Substanzen sowie auch Füllmittel zugesetzt werden können, die gewünschte Form gegeben. Mittels derartiger Behandlung wird jede Zersetzung, die beim Verdunsten der Lösungen bei Anwendung höherer Temperaturen unter gewissen Umständen eintritt und die Elastizität des geformten Produktes beeinträchtigt, vollständig vermieden.

Um dünne Fäden zu erzeugen, läßt man die Lösung des Zelluloseesters in feinem Strahl in Alkohol oder eine andere, Zelluloseester nicht lösende Flüssigkeit treten. Man kann aber auch ohne Anwendung eines Fällungsmittels arbeiten.

Beispiele: 1. 10 Teile Zelluloseacetat werden mit einem Gemisch von 3 Teilen Alkohol und 16 Teilen Acetylentetrachlorid durchfeuchtet, in Formen gepreßt und dann an der Luft oder in einem warmen Raum getrocknet.

2. 10 Teile Zelluloseacetat werden in 80 Teilen Acetylentetrachlorid, dem 5 Teile Alkohol zugefügt sind, gelöst und die Lösung sodann auf Glasplatten ausgegossen und eingetrocknet.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von geformten Zelluloseverbindungen aus aliphatischen Zelluloseestern unter Anwendung von Acetylentetrachlorid als Verflüssigungsmittel.

304. Dr. Leonhard Lederer in Sulzbach, Oberpfalz. Verfahren zur Herstellung von geformten Zellulosegebilden.

D.R.P. 210 778 Kl. 29 b vom 1. VIII. 1906, brit. P. 19 107 ¹⁹⁰⁶,
franz. P. 368 766.

Für die Herstellung von Fäden aus den Estern der Zellulose wurden bisher die Nitro- und Acetylester benutzt. Es wurde nun gefunden, daß für diesen Zweck die in dem Patent 179 947 der Kl. 12 o beschriebenen, durch Einwirkung von Essigsäure-

anhydrid oder Acetylchlorid auf die Nitroderivate der Zellulose erhaltenen acetylierten Nitrozellulosen sich besonders gut eignen und den Nitro- und Acetylzellulosen wesentlich überlegen sind. Die aus diesen acidylierten Nitrozellulosen hergestellten Fäden haben hohen Glanz und große Festigkeit; sie brennen weit ruhiger ab als die aus Nitrozellulose gewonnenen Fäden und lassen sich auch weit leichter denitrieren. Vor allem sind sie aber, was nicht vorauszusehen war, nach dem Denitrieren den aus Nitrozellulose oder aus Acetylzellulose hergestellten Fäden in ihrem Verhalten zu Farbstoffen sehr erheblich überlegen insofern, als sie ganz besonders leicht ohne jede Vorbehandlung Farbstoffe aufnehmen.

Um Fäden aus gemischten Zelluloseestern zu erzeugen, verfährt man in üblicher Weise, indem man ihre aus feiner Öffnung austretende Lösung entweder in mit heißer Luft erfüllte Räume oder in Fällungsmittel treten läßt. Die Fäden werden darauf behufs Denitrierung mit Schwefelalkalien, Kupferchlorür oder dgl. behandelt. Man kann die Produkte endlich durch Behandeln mit Alkalien oder Schwefelsäure teilweise oder völlig entacetylieren, wobei man schließlich zu reiner Zellulose gelangt.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung von geformten Zellulosegebilden, darin bestehend, daß man Lösungen acidylierter Nitrozellulosen, wie Acetylnitrozellulose, in dünnem Strahle in überhitzte Räume oder in Fällungsmittel treten läßt und die erhaltenen Fäden hierauf denitriert.

2. Eine Ausführungsform des nach Anspruch 1 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man den Fäden nach der Denitrierung mittels Alkali oder Säure ihre Acidylgruppen teilweise oder völlig entzieht.

Über Zelluloseacetonitratsiehe Berl und Watson Smith, Berl. Ber. 1908, S. 1839—1840.

305. Dr. Leonhard Lederer in Sulzbach, Oberpfalz. Verfahren zur Herstellung geformter Gebilde aus Lösungen von Zelluloseverbindungen.

Österr. P. 42 440, franz. P. 402 072.

Für die Herstellung von künstlicher Seide werden in der Technik hauptsächlich Lösungen von Zellulose, Nitrozellulose und Acetylzellulose verwendet. Das aus Zellulose und Nitro-

zellulose gewonnene Material färbt sich vorzüglich an, verliert jedoch in nassem Zustand sehr viel an Zugfestigkeit. Im Gegensatz hierzu nimmt Acetatseide Farbstoff nicht ohne weiteres auf, ist dagegen gegen Nässe ganz unempfindlich.

Wie nun gefunden wurde, läßt sich ein Produkt gewinnen, welches die wesentlichen Vorzüge der verschiedenen Kunstseidenarten in sich vereinigt und außerdem in seiner Herstellung sich wesentlich billiger stellt als Acetatseide, wenn man eine Lösung von Nitrozellulose und Acetylzellulose verspinnst und den erhaltenen Faden denitriert. Das erhaltene Produkt nimmt ohne weiteres Farbstoff auf und zeigt bemerkenswerte Festigkeit selbst in feuchtem Zustand.

Als Spinnflüssigkeit kann beispielsweise eine Lösung von Nitrozellulose und Acetylzellulose in Acetylentetrachlorid-Aceton, bestehend aus 6 Teilen Nitrozellulose und 2 Teilen Acetylzellulose in 27 Teilen Aceton und 16 Teilen Acetylentetrachlorid verwendet werden. Überraschenderweise erhält man mit Hilfe dieser Lösungsmittel, von welchen Aceton für sich Acetylzellulose und Acetylentetrachlorid für sich Nitrozellulose nicht zu lösen vermag, eine durchaus homogene Flüssigkeit.

Wendet man Lösungen mit steigendem Gehalt von Acetylzellulose an, so erhält man ein Produkt von so beträchtlich verminderter Entflammbarkeit, daß eine Denitrierung unterbleiben kann.

Nach Henckel von Donnersmarck.

306. *Fürst Guido Donnersmarck'sche Kunstseiden- und Acetat-Werke.* Verfahren zur Herstellung technisch vorteilhafter Zelluloseacetatlösungen.

Franz. P. 400 652, schweiz. P. 46 329, brit. P. 6554 ¹⁹⁰⁹ (auch Dr. A. Schloss), amer. P. 922 340 (auch Dr. A. Schloss), D.R.P. 237 718 Kl. 29 b vom 16. X. 1907.

Als Lösungsmittel dient Ameisensäure, unter Umständen zusammen mit anderen Lösungsmitteln und Stoffen, die zum Weichmachen und anderem geeignet sind. Die ameisen-sauren Zelluloseacetatlösungen geben beim Verspinnen in Wasser eine hinreichend rasche Fällung, da die Oberfläche des entstandenen Gebildes leicht durchlässig für Ameisensäure und Wasser ist. Statt das

trockene Acetat in Ameisensäure zu lösen, kann man auch bei der Acetylierung Ameisensäure statt Essigsäure als Verdünnungs- oder Lösungsmittel verwenden.

307. Fürst Guido Donnersmarck'sche Kunstseiden- & Acetatwerke in Sydowsaue, Kr. Greifenhagen. Verfahren zur Herstellung von künstlichen Fäden und ähnlichen Gebilden, insbesondere von künstlicher Seide aus Zelluloseacetat.

D.R.P. 237 599 Kl. 29b vom 16. X. 1907.

Obwohl die für Verarbeitung zu Kunstfäden aller Art höchst wertvollen Eigenschaften der Acetylzellulose allgemein anerkannt sind, ist es bisher doch nicht gelungen, Kunstfäden insbesondere Kunstseide, aus Zelluloseacetat in industriell befriedigender Weise herzustellen.

Wählt man nämlich den durch die Kunstseidenindustrie gewiesenen Weg, Zelluloseacetatlösungen unter Druck durch geeignete feine Öffnungen in Fällbäder eintreten zu lassen, so beobachtet man meist, selbst bei Verwendung langer Fällstrecken im Spinnbade, daß das entstehende Fadengebilde so geringe Festigkeit aufweist, daß die fabrikmäßige Herstellung von Fäden auf diese Weise ausgeschlossen erscheint. Versuche haben ergeben, daß man beispielsweise bei Verwendung einer Lösung von Acetylzellulose in Acetyltetrachlorid und eines aus Wasser oder Alkohol bestehenden Fällbades nur unverarbeitbare Fadenbruchstücke erhält. Bei Verwendung von Chloroform als Lösungsmittel sind die Ergebnisse noch schlechter. Bessere, wenn auch keineswegs vollwertige Fäden werden bei Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel und Wasser als Fällmittel erhalten.

Die beiden ersten Beispiele unterscheiden sich von dem dritten dadurch, daß die zur Herstellung der Spinnlösung verwandten Lösungsmittel mit Wasser nicht mischbar sind.

In allen Fällen aber zeigte es sich, daß nach dem Durchgange der Fäden durch die Fällbäder im Innern der erzielten Fadenstücke noch große Mengen unveränderter Spinnlösung enthalten waren, d. h. daß die immerhin verhältnismäßig kurze Zeit, während der die Fäden im Spinnbade verweilten, nicht genügte, um die in die Fällflüssigkeit gespritzten Flüssigkeitsstrahlen durch und durch zu koagulieren. Es bildete sich vielmehr immer nur eine mehr oder weniger dünne Oberflächenhaut, die dem Eindringen

der Fällflüssigkeit ins Innere des so gebildeten Schlauches solchen Widerstand entgegengesetzte, daß die Erstarrung des Gebildes nicht genügend schnell fortschreiten konnte, um das Reißen des Fadens durch sein Eigengewicht zu verhindern. Bei dem angeführten dritten Beispiel waren die Ergebnisse allerdings besser, und zwar deshalb, weil sich das Lösungsmittel in der Spinnlösung leicht mit dem Wasser des Fällbades mischt. Auch ist die Durchdringbarkeit der zunächst gebildeten Oberflächenschicht für Eisessig besser als beispielsweise für Acetylentetrachlorid.

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich das Prinzip, dessen Beobachtung allein zu einer befriedigenden Spinnmethode für Zelluloseacetatlösungen führen kann: die Wahl des Lösungsmittels für Herstellung der Spinnlösung einerseits und der Fällflüssigkeit andererseits muß so getroffen werden, daß Lösungsmittel und Fällflüssigkeit leicht mischbar sind, und daß das Lösungsmittel leicht durch dünne, ausgefällte Zelluloseacetatschichten hindurchzudiffundieren vermag. Bei den Kombinationen Acetylentetrachlorid und Wasser oder Chloroform und Wasser ist keine der Bedingungen erfüllt, bei der Kombination Acetylentetrachlorid und Alkohol nur die erste, bei Eisessig und Wasser die erste Bedingung vollkommen, die zweite besser als bei den vorgenannten Beispielen, aber noch nicht vollkommen.

Es wurde nun gefunden, daß diese Bedingungen in vorzüglicher Weise erfüllt werden, wenn man in der zuletzt erwähnten Kombination die Essigsäure durch Ameisensäure ersetzt. Die Spinnresultate übertreffen die mit Essigsäurelösung erzielten bedeutend.

Nebenher werden noch andere gewichtige Nachteile, die der Verwendung der Essigsäure als Lösungsmittel beim Verspinnen von Zelluloseacetat anhaften, völlig vermieden. Hier ist in erster Linie der Umstand zu nennen, daß die Löslichkeit der Acetyl-derivate in Essigsäure viel geringer ist als in Ameisensäure. Durch Wasser ausgefälltes und getrocknetes Zelluloseacetat, also das gewöhnliche Handelsprodukt, löst sich nur so schlecht in Essigsäure, daß an eine Verspinnung solcher Lösungen nicht gedacht werden kann. Die Verwendung der Essigsäure ist also auf Verspinnung von mit Essigsäure verdünnten Reaktionsgemischen der Acetylierung praktisch beschränkt. Außerdem haftet auch diesen Lösungen stets der Übelstand größerer oder geringerer Trübung

an, die bei Anwendung von Ameisensäure völlig wegfällt. Aus gefällttem und getrocknetem Zelluloseacetat sowohl wie durch Verdünnung des Reaktionsgemisches der Acetylierung lassen sich leicht innerhalb der durch die Verspinnbarkeit gegebenen Grenzen beliebig konzentrierte wasserklare Lösungen herstellen, die gegen Feuchtigkeit, im Gegensatz zu den Eisessiglösungen, völlig unempfindlich sind.

Die Ausführung des Verfahrens erfolgt in der aus der Kunstseidefabrikation allgemein bekannten Weise. Selbstverständlich können zu beliebigen Zwecken geeignete Zusätze zur Spinrlösung wie auch zum Wasser des Fällbades gemacht werden. Beispielsweise sei die Zugabe von Ätzkalk zur Fällflüssigkeit erwähnt, um die Säure zu binden.

Beispiel: Eine 6%ige Auflösung von Zelluloseacetat in höchstkonzentrierter Ameisensäure wird mittels der bekannten Vorrichtungen in ein Bad aus reinem Wasser gespritzt, das durch zugegebenes Eis zweckmäßig kühl gehalten wird. Der Faden wird nach dem Verlassen des Bades auf einer Spule aufgenommen und dann in bekannter Weise weiterverarbeitet.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von künstlichen Fäden und ähnlichen Gebilden, insbesondere von künstlicher Seide, aus Zelluloseacetat, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lösung von Zelluloseacetat in Ameisensäure durch an sich bekannte Vorrichtungen in ein aus Wasser oder einer wässrigen Flüssigkeit bestehendes, eventuell mit Zusätzen versehenes Fällbad gespritzt wird, aus dem der Faden in an sich bekannter Weise aufgenommen und dann weiterverarbeitet wird.

Nach Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.

308. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.

Neue künstliche Seide.

Brit. P. 28 733 ¹⁹⁰⁴, franz. P. 350 442.

Lösungen von Triacetylzellulose (brit. Pat. 21 628 ¹⁹⁰¹), z. B. eine 15 %ige Lösung in Chloroform werden durch kapillare Öffnungen in über den Siedepunkt des Lösungsmittels erhitzte Räume oder in Fällflüssigkeiten, z. B. Alkohol oder Benzol, ein-

gepreßt. Der erhaltene Faden hat großen Glanz, ist fest und weich, widerstandsfähig gegen Säuren und Alkalien und nicht entzündbarer als die bekannte Kunstseide aus Kollodium.

309. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.
Verfahren zur Herstellung von Lösungen von Zelluloseacetaten.

Franz. P. 418 309, brit. P. 16 932 ¹⁹¹⁰, amer. P. 988 965.

Bekanntlich kann man Lösungen von Zelluloseacetaten mit Hilfe von Acetylentetrachlorid herstellen. Es war zu erwarten, daß die Chlorderivate des Äthylens, Trichloräthylen und Dichloräthylen, auch die Zelluloseacetate lösen würden. Dies ist jedoch nicht der Fall. Trichloräthylen löst Zelluloseacetate nicht, auch nicht bei Zusatz von Alkohol. Dichloräthylen für sich löst Zelluloseacetate auch nicht, erhält aber durch Zusatz von Alkohol die Eigenschaft, Zelluloseacetate in der Wärme zu lösen, besonders chloroformlösliche Acetate, die nur teilweise in Aceton löslich sind, während die in Aceton leicht löslichen Acetate sich in dem Gemisch bereits bei gewöhnlicher Temperatur lösen. Die Lösungen dienen zur Herstellung von Films, Firnissen der verschiedensten Art, von Kunstseide usw. Es werden z. B. 120 Teile Zelluloseacetat (D.R.P. 159 524) mehrere Stunden mit einem Gemisch aus 150 Teilen Alkohol und 730 Teilen Dichloräthylen erhitzt und in Lösung gebracht. Dichloräthylen siedet niedriger als Acetylentetrachlorid und verdunstet daher leichter.

Auch folgendes Patent dürfte hier noch zu erwähnen sein, obgleich in ihm künstliche Seide nicht genannt ist.

310. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.
Verfahren zur Herstellung gepreßter oder geformter Zelluloseverbindungen aus Zelluloseestern.

Brit. P. 13 464 ¹⁹¹⁰.

Pentachloräthan mit anderen Lösungsmitteln wie Aceton, Chloroform und Alkohol zusammen löst Acetylzellulose. Es werden z. B. 120 Teile Acetylzellulose (brit. P. 21 628 ¹⁹⁰¹) in einem Gemisch aus 100 Teilen Pentachloräthan, 130 Teilen Alkohol und 650 Teilen Chloroform gelöst und filtriert.

Nach Knoll & Co.

311. Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung haltbarer Zellulosederivate und deren Lösungen.

D.R.P. 196 730 Kl. 29 b vom 11. IV. 1906.

Bei den bekannten Verfahren zur Darstellung solcher organischer Säurederivate der Zellulose, bei denen Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Sulfo Säuren als Kontaktsubstanzen angewandt werden, erhält man Lösungen von kürzerer Haltbarkeitsdauer, die beim unmittelbaren Verspinnen oder Eindunsten, mit oder ohne Zusatz von Kampfer und seinen Ersatzmitteln, brüchige oder rasch brüchig werdende Massen liefern.

Zur Vermeidung dieser Übelstände wurde bisher der entstandene Zelluloseester sofort nach seiner Bildung aus der Lösung abgeschieden und nach sorgfältigem Waschen mit Wasser von neuem in einem geeigneten Lösungsmittel aufgelöst. Da aber, wie durch die Untersuchungen von Cross, Bevan & Briggs (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 38, S. 3531) erwiesen ist, die als Kontaktsmittel angewandte Säure zum Teil in Esterform in die Zellulose eintritt und infolgedessen durch Auswaschen nicht zu entfernen ist, so sind die nach den erwähnten Verfahren insbesondere mit mehrbasischen Säuren hergestellten Produkte, wenn sie nur mit Wasser gewaschen werden, nach längeren Zeiten der Selbstzersetzung ausgesetzt.

Es wurde nun gefunden, daß man auch unter Umgehung des langwierigen und kostspieligen Umlösungsprozesses Zelluloselösungen erhalten kann, die monatelang in viskosem Zustande haltbar sind und die sich unmittelbar zu brauchbaren Fäden verspinnen und zu haltbaren geschmeidigen Häuten eindunsten lassen, wenn man sofort nach der Auflösung der Zellulose in den viskosen Lösungen die als Kontaktsubstanz angewandte Säure durch geeignete Basen oder deren Salze mit schwachen Säuren abstumpft. Versuche, dasselbe Ziel zu erreichen durch Waschen der fertigen Fäden oder Häute mit Lösungen geeigneter Basen oder ihrer Salze mit schwachen Säuren oder durch Verspinnen der Zelluloselösungen in solche Basen- oder Salzlösungen, zeigen schon eine wesentliche Besserung der Eigenschaften der erhaltenen

Produkte in dem genannten Sinne, besitzen aber nicht die Vorzüge des zuerst angegebenen Weges.

Das Verfahren möge durch folgendes Beispiel erläutert werden:

In eine in bekannter Weise mittels Schwefelsäure (z. B. durch Lösen von 1 Teil Zellulose in 4 Teilen Essigsäureanhydrid und 4 Teilen Eisessig durch Einwirkung von 0,1 Teil Schwefelsäure bei Zimmertemperatur nach dem Verfahren der Patentschrift 159 524) hergestellte Lösung von Acetylzellulose wird, solange sie sich noch in einem gleichmäßig dickflüssigen Zustande befindet, die zur Abstumpfung der Schwefelsäure erforderliche Menge feingepulverten Natriumacetates, beispielsweise 0,2 Teile, eventuell in wenig Eisessig gelöst, in kleinen Anteilen unter gutem Rühren eingetragen.

An Stelle des Natriumacetates kann auch die entsprechende Menge Ammoniak, Ammoniumacetat oder eine beliebige andere Base oder eines ihrer Salze mit schwachen Säuren benutzt werden.

Die Lösung wird eventuell filtriert und kann ohne Waschung und Umlösung der Acetylzellulose unmittelbar auf Fäden, Films und Zelluloidmassen verarbeitet werden.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung haltbarer Zellosederivate und deren Lösungen, dadurch gekennzeichnet, daß organische Säureester der Zellulose, welche mittels Kontaktsubstanzen mit schädlicher Säurenachwirkung bereitet wurden, gleich nach dem Bildungs- oder Auflösungsprozeß oder gleich nach der Verarbeitung primär erhaltener Lösungen zu Fäden oder Häuten mit geeigneten Basen oder deren Salzen mit schwachen Säuren behandelt werden.

312. Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung haltbarer Zellosederivate und deren Lösungen.

D.R.P. 201 910 Kl. 29 b vom 19. II. 1907, Zus. z. P. 196 730 vom 11. IV. 1906.

In Patent 196 730 (s. vorstehend) ist gezeigt, daß man die schädliche Nachwirkung der Schwefelsäure und anderer bei der Darstellung von Acetylzellulose verwandter Kontaktsubstanzen mit schädlicher Säurenachwirkung dadurch beseitigen kann, daß

man dem Acetylierungsgemisch gleich nach Beendigung der Acetylierung starke Basen oder deren Salze mit schwachen Säuren zufügt.

Es hat sich nun gezeigt, daß auch Nitrate geeignet sind, die erwähnte Wirkung hervorzurufen, und daß die hierbei freiwerdende Salpetersäure nicht allein keinen schädlichen Einfluß auf die Haltbarkeit der Lösungen und die Elastizität der daraus erhältlichen Produkte ausübt, sondern sogar infolge ihrer bleichenden Wirkung das Aussehen dieses Produktes verbessert und ihren Wert erhöht.

Diese Tatsache erklärt sich dadurch, daß zunächst ein beträchtlicher Teil der an sich in sehr geringer Menge vorhandenen Salpetersäure durch Oxydation der im Acetylierungsgemisch enthaltenen Verunreinigungen beseitigt wird, wobei eine vorteilhafte Klärung der ganzen Masse eintritt. Der etwa noch vorhandene Rest der Säure wirkt aber außerdem nitrierend auf die Acetylzellulose ein (vgl. Haeußer mann, Chemikerzeitung 1905, S. 667) und wird so unschädlich gemacht.

Die auf diese Weise gewonnenen Lösungen bleiben monatelang unverändert und eignen sich gut zur unmittelbaren Verarbeitung auf Fäden, Films, Zelluloidmassen und dgl.

Beispiel: In eine in bekannter Weise durch Lösen von 1 Teil Zellulose in 4 Teilen Essigsäureanhydrid, 4 Teilen Eisessig und 0,1 Teil Schwefelsäure bei Zimmertemperatur nach dem Verfahren der Patentschrift 159 524 hergestellte Lösung von Acetylzellulose wird, solange sie sich noch in einem gleichmäßig dickflüssigen Zustande befindet, die zur Abstumpfung der Schwefelsäure erforderliche Menge, z. B. 0,2 Teile fein gepulvertes Ammoniumnitrat, in kleinen Teilmengen unter gutem Umrühren und eventuell gelindem Erwärmen eingetragen.

Die Lösung wird nötigenfalls filtriert und kann dann ohne Waschung und Umlösung der Acetylzellulose unmittelbar auf Fäden, Films und Zelluloidmassen verarbeitet werden.

Patentanspruch: Weitere Ausbildung des durch das Patent 196 730 geschützten Verfahrens zur Darstellung haltbarer Zellulosederivate und deren Lösungen, dadurch gekennzeichnet, daß zur Beseitigung der schädlichen Säurenachwirkung Salze der Salpetersäure angewandt werden.

313. Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Behandlung geformter Acetylzellulose zum Zwecke der Erhöhung der Elastizität und der Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe.

D.R.P. 234 028 Kl. 29 b vom 21. II. 1908, brit. P. 7743¹⁹⁰⁹, amer. P. 981 574 (Knoevenagel).

Das Patent 199 559 (s. S. 590) schützt das Verfahren, Acetylzellulose und daraus hergestellte Gegenstände, wie z. B. Kunstfäden, in wäßrigen Lösungen leicht und satt dadurch zu färben, daß die Acetylzellulose mit organischen Stoffen und insbesondere mit deren Lösungen in Wasser vorbehandelt und dann nach dem Abpressen bzw. Waschen mit Wasser in wäßrigen Lösungen in bekannter Weise gefärbt wird.

Es wurde nun gefunden, daß durch Behandlung geformter Acetylzellulose mit Lösungen anorganischer Säuren eine ähnliche Oberflächenveränderung wie durch Gemenge organischer Stoffe und deren Lösungen in Wasser hervorgerufen wird, die sich durch besonders starke Quellung zu erkennen gibt. Mit dieser Quellung geht eine besonders starke Erhöhung des Absorptionsvermögens für Farbstoffe beim Färben nach bekannten Verfahren Hand in Hand. Auch wird in gleicher Weise das Aufnahmevermögen von Aminen und Phenolen erhöht, die dann auf der Faser nach bekannten Methoden in Farbstoffe übergeführt werden können, oder die selbst schon Farbstoffe sind und auf der Faser nach bekannten Methoden vertieft werden können. Zugleich wird durch diese Behandlung der Acetylzellulose mit Lösungen anorganischer Säuren die Elastizität der Acetylzellulose ganz wesentlich erhöht, obwohl keine nennenswerte hydrolytische Spaltung bei so behandelter Acetylzellulose nachzuweisen ist.

Die Eigenschaft der Acetylzellulose, leicht und satt angefärbt zu werden, bleibt nach dieser Behandlung mit Lösungen anorganischer Säuren selbst dann vollständig erhalten, wenn die Lösungen anorganischer Säuren durch Auswaschen, z. B. mit Wasser, völlig wieder entfernt werden. Die erhöhte Färbbarkeit geht aber wieder verloren, wenn man die so behandelte Acetylzellulose auftrocknen läßt, ein Zeichen, daß es sich bei den mit Lösungen anorganischer Säuren behandelten Produkten um Acetylzellulose und nicht um Verseifungsprodukte der Acetyl-

zellulose handelt. Die erhöhte Elastizität bleibt aber selbst nach dem Auftrocknen vollständig erhalten.

Beispielsweise läßt man Fäden oder Films aus Acetylzellulose in konzentrierter wäßriger Salzsäure oder einer anderen ähnlich wirkenden Säure von passender Konzentration etwa fünf Minuten quellen. Wird die Acetylzellulose alsdann mit Wasser gewaschen, so hat sie auch nach dem Auftrocknen vorzügliche Elastizitätseigenschaften und kann nach dem Waschen, bevor sie aufgetrocknet ist, mit Farbstoffen besonders leicht und satt in wäßrigen Lösungen gefärbt werden. Z. B. wird Methylenblau so reichlich absorbiert, daß nahezu schwarze Farbtöne erzielt werden, was nach dem Verfahren gemäß Patent 199 559 nicht in demselben Maße erreicht wird. Auch Amine und Phenole, z. B. Anilin und β -Naphthol, werden nach solcher Quellung von Acetylzellulose viel leichter und reichlicher, z. B. aus verdünnten wäßrigen Lösungen aufgenommen, als das nach dem Verfahren des Patentes 198 008 (s. S. 590) der Fall ist, so daß auch hier gegenüber dem Patent 198 008 durch die Behandlung der Acetylzellulose mit wäßrigen anorganischen Säuren nach im übrigen bekannten Verfahren sattere Farbtöne auf der Faser erzeugt werden können.

Patentanspruch: Verfahren zur Behandlung geformter Acetylzellulose zum Zwecke der Erhöhung der Elastizität und der Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe, darin bestehend, daß geformte Acetylzellulose mit Lösungen anorganischer Säuren behandelt wird.

Nach Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.

314. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G. in Elberfeld. Verbessertes Verfahren zur Verwendung der Abfälle der Kunstseideherstellung aus allen Arten von Zellulose.

Brit. P. 15 700 ¹⁹¹⁰, franz. P. 420 856, österr. P. 49 177.

Es wurde gefunden, daß die Zellulosehydrate, die bei der Herstellung denitrierter Zellulosefäden, Fäden aus Kupferoxydammoniakzelluloselösung und aus Viskose als Abfälle sich ergeben und in großen Mengen und zu billigen Preisen zu haben sind, sich zur Herstellung von Formylzellulose gut eignen. Man braucht sie nur in Ameisensäure von 95—100 % einzutragen und leicht zu erwärmen, um direkt auf die einfachste und billigste

Weise eine Lösung von Formylzellulose zu erhalten, die direkt zur Herstellung von Fäden, Films usw. dienen kann. Es ist wesentlich, bei welcher Temperatur die Lösung hergestellt wird. Sie tritt ein bei gewöhnlicher Temperatur und wird beschleunigt durch Erhitzen auf 40—50° C. Bei noch höherer Temperatur tritt sie noch schneller ein, doch sind die Lösungen dünn, wahrscheinlich infolge weiterer Hydrolyse der Zellulosehydrate und Bildung höher hydratisierter Zelluloseformiate. Zweckmäßig werden 6 %ige Lösungen bei etwa 25° C. hergestellt, aus der klaren Lösung wird die überschüssige Ameisensäure bei mäßiger Wärme unter Benutzung des Vakuums abdestilliert, bis die gewünschte Konsistenz erreicht ist. Bei diesen Verfahren können Farbstoffe oder Stoffe, die die Biegsamkeit, Plastizität usw. erhöhen, zugesetzt werden.

Vgl. hierzu auch Nr. 375, S. 529.

Nach Dreyfus und Schneeberger.

315. H. Dreyfus und L. Schneeberger. Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide.

Franz. P. 413 787.

Das Patent betrifft die Weiterverarbeitung der nach dem französischen Patent 413 671 durch Einwirkung von Chloriden oder Anhydriden von Fettsäuren auf Zellulose, Oxyzellulose, Hydrozellulose usw. in Gegenwart von Bleikammerkristallen erhältlichen Zellulosederivate in der Weise, daß man die nach dem genannten Patent erhaltenen viskosen Lösungen oder saure oder neutrale Lösungen der genannten Zellulosederivate durch geeignete kapillare Öffnungen in die Luft oder in heiße Räume oder in Fällflüssigkeiten wie Wasser oder Petroleumdestillate austreten läßt.

Nach Wohl.

316. A. Wohl. Herstellung von Lösungen von Zelluloseestern.

Franz. P. 425 900, brit. P. 3139 ¹⁹¹¹.

Als Lösungsmittel für Acetylzellulosen und andere Zelluloseester werden Ameisensäuremethyl- und -äthylester und Essig-

säuremethylester vorgeschlagen, auch in Mischung mit Methyl- oder Äthylalkohol und anderen Lösungsmitteln.

Vgl. hierzu auch das amer. P. 972 464 von H. S. Mork und der Chemical Products Comp. Boston.

Nach Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges.

317. Chemische Fabrik von Heyden A.-G. Neues Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide aus Fettsäureestern der Zellulose.

Franz. P. 426 436.

Eine rasche Koagulierung der aus Lösungen von Zellulosefettsäureestern gebildeten Fäden wird dadurch erzielt, daß den Lösungen bereits Fällungsmittel zugesetzt werden. Als solche Fällungsmittel sind verwendbar Wasser, wäßrige Lösungen von Basen und Salzen, Alkohole, verdünnte organische und anorganische Säuren, Kohlenwasserstoffe und ihre Halogenderivate u. a. m. Wird z. B. eine Lösung von Acidylzellulose in Essigsäure oder Ameisensäure verwendet, so versetzt man diese Lösung mit Wasser. Sind als Lösungsmittel Chloroform, Aceton und dgl. benutzt, so setzt man z. B. Alkohol oder Tetrachlorkohlenstoff zu. Die besten Resultate gibt eine Acidylzellulose, die niedriger acidyliert ist, als einer Triacidylzellulose entspricht. So liefert die Acetylzellulose mit 55—59 % Essigsäure bessere Fäden als die Triacetylzellulose mit 62 % Essigsäure.

Herstellung und Eigenschaften von Zellulosefettsäureestern sind in der nachfolgenden Tabelle (S. 416—450) zusammengestellt.

c) Die Herstellung künstlicher Seide aus Stoffen tierischen Ursprungs, Eiweißstoffen, den Bestandteilen natürlicher Seide und dgl. 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

größern Maßstabe hergestellt ist wohl nur die Gelatine-Seide von A. Millar (s. unten), welche als Vandura- oder Vanduaraseide 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.

318. Adam Millar in Glasgow. Herstellung von für Textilzwecke geeigneten und in Wasser unlöslichen Fäden und Gespinsten aus Gelatine.

DRP. 88 225 Kl. 29 vom 11. VII. 1895, franz. P. 248 830, brit. P. 15 522 ¹⁸⁹⁴, amer. P. 611 814, schweiz. P. 12 728.

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 Handelsgelatine oder dgl., wird in heißem Wasser aufgelöst und durch Zusatz von Kaliumbichromat oder ähnlich wirkenden Chemikalien derartig präpariert, daß die Leimsubstanz, wenn sie getrocknet und ev. 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. 152 und 153 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

Ester der	Darstellungsweise
1. Essigsäure (sogenanntes Tetracetat)	1. Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf die durch Mischen von Zellulosehydrat (aus Viskose) und Zinkacetat- oder Magnesiumacetatlösung erhaltliche trockene Masse für sich oder nach Lösung in indifferenten Mitteln wie Chloroform oder wasser- und alkoholfreiem Essigester bei 30° nicht übersteigenden Temperaturen.
2. Desgl.	2. Durch Einwirkung von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid auf das getrocknete innige Gemisch aus strukturloser Zellulose (aus Viskose) und Magnesiumacetat unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung des Reaktionsgemisches über 70°, was durch Zusatz von Nitrobenzol oder dessen Homologen (o-Nitrotoluol, p-Nitrotoluol, o-Nitroäthylbenzol, p-Nitroäthylbenzol, Nitroxylole und Nitrocumol aus Isopropylbenzol) erreicht wird.
3. Desgl.	3a) Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Hydrozellulose in Gegenwart von wenig verdünnter Schwefelsäure entweder bei einer 70° nicht wesentlich übersteigenden oder bei einer unter 30° liegenden Temperatur. 3b) Läßt man das Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Schwefelsäure als Kondensationsmittel ganz kurze Zeit auf rohe Zellulose, fertige Gespinnstfäden, Gewebe oder Papier, z. B. 10 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur, einwirken, so erfolgt die Acetylierung nur auf der Oberfläche des betreffenden Ausgangsstoffes.
4. Desgl.	4. Durch Erwärmen von Zellulose mit Acetylchlorid in Gegenwart von Pyridin oder Chinolin und einem Lösungsmittel für den entstehenden Ester, wie Nitrobenzol, Aceton oder geschmolzenes Naphthalin und Ausfällen des Esters aus der Lösung mit Wasser oder Alkohol.
5. Desgl. (alkohollöslisches Acetat)	5. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Hydrozellulose bei Gegenwart von größeren Mengen konzentrierter Schwefelsäure (66° B) bei Zimmertemperatur.
6. Desgl. (Triacetat)	6. Durch Behandeln von gewöhnlicher Rohzellulose mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure, mit oder ohne Anwendung eines Lösungsmittels (Eisessig),

Eigenschaften	Verwendungszweck	Literatur
Aus Chloroformlösung wird der Ester in durchscheinenden Häutchen oder Blättchen erhalten, läßt sich mit Ölen in geeigneten Lösungsmitteln vermischen oder verbinden und liefert bei der Verseifung mit Natronlauge Essigsäure und Zellulose; löslich in Chloroform und Essigester.	Als Ersatz für Kollodium für chirurgische Verbände oder als Firnis.	D.R.P. 85 329 und 86 368 Kl. 12. Cross und Bevan.
Dünnflüssige Lösung; durch Eingießen in Alkohol wird der Ester in weißen Flocken gefällt; löslich in Nitrobenzol und dessen Homologen, in Chloroform und Essigester.	—	D.R.P. 105 347 Kl. 12. Fürst Henckel-Donnersmarck-Werke.
3a) Das bei 70° erhaltene Produkt ist ein griesiges, in Wasser unlösliches, in Chloroform und Nitrobenzol lösliches Pulver; beim Verdunsten der Chloroformlösung erhält man spröde und glasartige Häutchen oder Blättchen. Das bei 30° erhaltene Produkt zeigt dieselben Eigenschaften, nur erhält man beim Eindunsten der Chloroformlösung schmierige und zähe Blättchen oder Häutchen.	3a) Als Ersatz für Nitrozellulose (Kollodium) oder zur Herstellung von zelluloidähnlichen Gegenständen.	3a) D.R.P. 118 538 und 120 713 Kl. 12o Lederer. 3b) Franz. Pat. 320 885. Lederer.
Aus Chloroform feste Häutchen; leicht löslich in Chloroform; unlöslich in Alkohol; besitzt annähernd die Zusammensetzung eines Tetracetats.	—	D.R.P. 139 669 Kl. 12o. A. Wohl.
Das rohe Reaktionsgemisch bildet eine dünnflüssige, leicht filtrierbare Lösung; beim Eingießen in Wasser fällt das Produkt in weißen Flocken aus; sehr leicht löslich in Alkohol; die konzentrierte alkoholische Lösung bildet in der Kälte eine Masse von der Konsistenz erstarrter Gelatine, die sich beim Erwärmen oder bei Zusatz von Alkohol wieder verflüssigt. Die Lösungen in Alkohol sowie in Aceton und Eisessig werden durch Wasser in Flocken gefällt.	—	D.R.P. 153 350 Kl. 12o, brit. P. 21 628/1901. F. Bayer & Co.
Leicht löslich in Chloroform, Epichlorhydrin, Nitrobenzol und Eisessig; weniger leicht löslich in Aceton und Pyri-	—	D.R.P. 159 524 Kl. 12o, franz. P. 317 007, brit. P.

Ester der	Darstellungsweise
	bei Temperaturen unterhalb 50° (zweckmäßig Zimmertemperatur).
7. Essigsäure (alkohollösliches Acetat)	7. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid, Schwefelsäure und Eisessig auf Zellulose (z. B. Baumwollstränge) bei Temperaturen unterhalb 50°, wobei die Reaktion durch Zusatz von Wasser unterbrochen wird, ehe das Produkt alkoholunlöslich wird. Der sich hierbei ausscheidende Niederschlag darf nur noch wenig unveränderte Zellulosestückchen enthalten, muß sich jedoch noch leicht in warmem Alkohol auflösen.
8. Desgl.	8. Durch Behandeln von Zellulose oder zellulosehaltigen Stoffen (Sägespänen) bei unterhalb 70° liegenden Temperaturen zuerst mit schwefelsäurehaltigem Eisessig allein; dann wird, zweckmäßig unter Kühlung, Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid zugesetzt. (Hierbei findet gleichzeitig Hydrolyse und Acetylierung der Rohzellulose statt.) Das Reaktionsprodukt ist eine sirupöse Lösung.
9. Desgl.	9. Durch Behandeln von Zellulose zunächst mit schwefelsäurehaltigem Eisessig, dann mit Tetrachlorkohlenstoff und einem Gemisch aus Essigsäureanhydrid und Tetrachlorkohlenstoff, zweckmäßig bei gegen 30° liegenden Temperaturen und Abtrennen des festen Reaktionsproduktes von der Flüssigkeit durch Pressen oder Schleudern.

Eigenschaften	Verwendungs- zweck	Literatur
<p>din; unlöslich in Wasser. Alkohol und Äther, Essigester, Amylacetat und Glycerin; beständig gegen Alkalien, Ammoniak, verdünnte Säuren sowie gegen höhere Temperaturen (zersetzt sich erst gegen 250°); — wird durch kohlen saure Alkalien nicht, durch Alkalihydroxyde äußerst schwer verseift; — beim Verdunsten der Lösungen hinterbleiben vollständig farblose und durchsichtige Häutchen; diese sind im Gegensatz zu den aus höher acetylierten Verbindungen hergestellten selbst bei beträchtlicher Dicke (z. B. 1/4 mm) vollständig biegsam und werden auch nach längerem Lagern nicht brüchig; — die Eisessiglösung zeigt die charakteristische Eigenschaft, beim Eingießen in Wasser oder Alkohol zu eigentümlichen walzenförmigen Gebilden zu erstarren, welche außerordentlich große Mengen des betreffenden Fällungsmittels enthalten; beim Trocknen schrumpfen diese Gebilde auf einen Bruchteil ihres Volumens zusammen und bilden dann vielfach gekrümmte harte Fäden.</p>		<p>21 628/1901, österr. P. 31 391. F. Bayer & Co.</p>
<p>Gelblichweiße voluminöse Masse; in warmem konzentrierten Alkohol leicht löslich. Die Lösung erstarrt beim Erkalten gelatinös.</p>	<p>Die alkoholischen Lösungen dienen zur Herstellung von Alkoholverbänden oder von Lacken.</p>	<p>D.R.P. 185 837 Kl. 12o (Zusatz zu D.R.P. 159 524), österr. P. 32 637, Zusatz 1425 zu franz. P. 317 007. F. Bayer & Co.</p>
<p>Teils unlöslich, teils schwer löslich in Alkohol; die unterhalb 30° hergestellten Produkte liefern Lösungen in Chloroform, welche sich verspinnen lassen und beim Verdunsten glasklare, äußerst zähe Films hinterlassen; werden diese mit alkoholischer Natronlauge unter Rückfluß gekocht, so hinterbleibt, ohne daß die äußere Form geändert wird, reine Zellulose. — Läßt man bei der Acetylierung die Temperatur auf 70° steigen, so erhält man Produkte, die in Alkohol erheblich leichter löslich sind. Beim Verdunsten der Chloroformlösungen werden ebenfalls völlig klare Häutchen erhalten, deren Zähigkeit jedoch bedeutend verringert ist und aus denen beim Verseifen Zellulose nur in fragmentarischer Form gewonnen werden kann.</p>	<p>Zur Herstellung von Kunstseide u. von Films.</p>	<p>D.R.P. 163 316 Kl. 12o, franz. P. 319 848, brit. P. 11 164/1902. Lederer.</p>
<p>Das Acetat wird infolge seiner Unlöslichkeit in Tetrachlorkohlenstoff unmittelbar in fester, die Struktur des Ausgangsstoffes besitzender Form gewonnen, so daß sich eine besondere Fällung (vgl. Nr. 8) erübrigt.</p>	<p>—</p>	<p>D.R.P. 200 916 Kl. 12o (Zusatz zu D.R.P. 163 316 Kl. 12o); franz. P. 374 370, österr. P. 41 811. Lederer.</p>

Ester der	Darstellungsweise
10. Essigsäure	10. Entfettete Baumwolle, Hydrozellulose oder mercerisierte Zellulose wird mit Wasser vollständig durchfeuchtet unter anfänglicher Kühlung mit Essigsäureanhydrid und geringen Mengen von Schwefelsäure oder von organischen Sulfosäuren oder Phosphorsäuren vermischt, mit oder ohne Zusatz von Eisessig, und alsdann bis zur vollständigen Lösung der Zellulose und dgl. auf 40—70° erwärmt. Aus der Lösung wird in bekannter Weise, z. B. mit Wasser, das Acetat ausgefällt, ausgewaschen und getrocknet.
11. Desgl.	11. Zellulose (in Form von Baumwolle, Papier, Holzzellulose, mercerisierter Zellulose oder Hydrozellulose) wird sorgfältig mit Wasser durchfeuchtet und in Gegenwart von solchen Mitteln, in denen Acetylzellulose unlöslich ist, wie Benzol und Homologen (Toluol), Äther, Monochlorbenzol, m-Dichlorbenzol, Benzylchlorid, Anisol und Phenetol. Essigester, so lange mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid unter Zusatz von Schwefelsäure, organischen Sulfosäuren oder Phosphorsäuren behandelt, bis eine herausgenommene Probe in Chloroform vollkommen löslich ist. Die äußere Form der angewendeten Zellulose bleibt unverändert, so daß sich sogar gespannene Baumwolle oder Baumwollgewebe benutzen lassen.
12. Desgl.	12. Die bei der Acetylierung von Zellulose mit Essigsäureanhydrid entstandene flüssige Reaktionsmasse wird unter sorgfältigem Durchmischen mit Tetrachlorkohlenstoff versetzt, wobei das Acetat in fester Form abgeschieden wird.
13. Desgl.	13. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid, mit oder ohne Zusatz von Essigester, auf rohe Zellulose, Hydrozellulose oder Oxyzellulose in Gegenwart von Mono-, Di- oder Trichloressigsäure oder den Homologen der Chloressigsäuren in der Wärme.

Eigenschaften	Verwendungszweck	Literatur
Die Bildung von Zersetzungs- oder Spaltungsprodukten wird bei dieser Arbeitsweise vermieden. Die bei niedrigerer Temperatur dargestellten Acetylderivate sind in Chloroform, Eisessig und Anilin schwerer löslich und geben zähflüssigere Lösungen als die bei höherer Temperatur dargestellten Ester.	—	D.R.P. 184 145 Kl. 12o, franz. P. 347 906, brit. P. 24 083/1904, österr. P. 35 015. Bad. Anilin- u. Soda-Fabr.
Löslich in Chloroform, Anilin, Eisessig, heißem Nitrobenzol, unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Toluol, Monochlorbenzol, m-Dichlorbenzol, Benzylchlorid, Anisol, Phenetol.	—	D.R.P. 184 201 Kl. 12o, franz. P. 347 906, brit. P. 24 083/1904, österr. P. 35 015. Bad. Anilin- u. Soda-Fabr.
Löslich in Chloroform, Tetrachloräthan und Dichlorhydrin; unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Wasser und Alkohol.	—	D.R.P. 185 151 Kl. 12o, franz. P. 371 356, brit. P. 3103/1907, amer. P. 902 093, österr. P. 31 203. Lederer.
Die flüssige Reaktionsmasse liefert beim Eingießen in Wasser von 70° einen weißen, undurchsichtigen dünnen Faden, beim Eingießen in kalten verdünnten Alkohol einen farblosen, durchsichtigen, seidenglänzenden Faden; mit Chloroform, Epichlorhydrin, Acetyltetrachlorid erhält man nur schwach gelb gefärbte Lösungen. Die aus dieser Acetylzellulose erzeugten Häutchen und Gespinste zeichnen sich durch eine außergewöhnlich hohe Festigkeit aus. — Verwendet man bei der Darstellung der Acetylzellulose auf 1 Teil Hydrozellulose, Oxyzellulose oder Zellulose 2 Teile oder weniger Halogenfettsäure, so erhält man aus den Lösungen Produkte, die Fäden, Films und Zelluloidmassen von besonders hoher Elastizität liefern. Der beim Eindunsten der Lösungen zurückbleibenden Masse läßt sich beim Pressen unmittelbar Form geben.	Zur Herstellung von Films, Kunstseide, Ersatz für Zelluloid.	D.R.P. 198 482 Kl. 12o, franz. P. 368 728. Akt.-Ges. für Anilinfabr. — D.R.P. 203 642 Kl. 12o. Knoll & Co.

Ester der	Darstellungsweise
14. Essigsäure	14. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Zellulose oder ihr nahestehende Umwandlungsprodukte in Gegenwart von flüchtigen einbasischen Mineralsäuren, HCl, HBr, HI, HNO ₃ , oder Gemischen von Salpetersäure mit Halogenwasserstoffsäuren unter Erwärmen auf 70° und unter Zusatz von Eisessig als Lösungsmittel.
15. Desgl.	15. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid mit oder ohne Zusatz von Eisessig auf Zellulose, Hydratzellulose, Oxyzellulose in Gegenwart neutraler, von Alkalisalzen verschiedener Salze, deren Menge bei Anwendung von Chlorzink weniger als die Hälfte der Zellulose beträgt, bei Temperaturen unterhalb des Siedepunktes des Essigsäureanhydrids. (Solche katalytisch, auch in Gegenwart von geringen Mengen Wasser wirkende Neutralsalze sind: Eisenoxydulsulfat, Eisenoxydsulfat, Eisenchlorid, Zinksulfat, Zinkchlorid, Kupfersulfat, Zinnchlorür, Antimontrichlorid, Dimethylaminchlorhydrat, Diäthylaminsulfat, Ammoniumsulfat, Ammoniumchlorid, Magnesiumchlorid, Calciumchlorid.)
16. Desgl.	16. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Zellulose bei etwa 80° unter Verwendung von Phenol- oder Naphtholsulfosäure, mit oder ohne Zusatz von deren Alkalisalzen, als Katalysatoren und mit oder ohne Zusatz von Eisessig als Lösungsmittel.
17. Desgl.	17. Durch Behandeln von Zellulose oder Baumwolle mit Essigsäureanhydrid und Eisessig in Gegenwart von geringen oder größeren Mengen Dimethylsulfat auf dem Wasserbade und Eingießen der erhaltenen Lösung in Wasser.
18. Desgl.	18. Durch Behandeln von trockener Zellulose oder Hydrozellulose mit einem Gemisch aus Essigsäureanhydrid, Eisessig und Chlorzink bei 70° nicht übersteigenden Temperaturen bis zur Bildung eines klaren Lösung und Eingießen der Lösung: a) in Benzin, Tetrachlorkohlenstoff oder Petroläther; b) in Wasser.
19. Desgl.	19. Durch Erwärmen von Zellulose oder Hydrozellulose mit einem Gemisch aus Essigsäureanhydrid, Eisessig und Sulfoessigsäure [CH ₂ ·(SO ₃ H)·COOH] auf 70° nicht übersteigende Temperaturen bis zur klaren, durchsichtigen Lösung und Eingießen in Wasser, Benzin, Tetrachlorkohlenstoff oder Petroläther.

Eigenschaften	Verwendungszweck	Literatur
Farblose, sehr viskose Lösung.	—	D.R.P. 201 233 Kl. 12o, franz. P. 373 994, brit. P. 2026 B/1907, amer. P. 891 218. Knoll & Co.
Helle, sehr viskose Lösung.	—	D.R.P. 203 178 Kl. 12o, brit. P. 2026 A/1907, österreich. P. 41 831. Knoll & Co.
—	—	Franz. P. 324 862. Little, Walker und Mork.
Das mit geringen Mengen Dimethylsulfat erhaltene Produkt ist löslich in Eisessig, Chloroform und Aceton, unlöslich in Alkohol und Äther. Das mit größeren Mengen Dimethylsulfat erhaltene Produkt ist in Eisessig, Chloroform, Aceton und außerdem auch in Alkohol löslich.	—	Franz. P. 345 764, brit. P. 9998/1905, amer. P. 826 229. Chem. Fabr. Flora.
a) Gelatinöse, durchsichtige Masse, die vom anhängenden Fällungsmittel befreit und getrocknet eine grauweiße, in Chloroform fast unlösliche, in Aceton, Phenol, Kresol, Dichlorhydrin und Dinitrochlorhydrin teilweise lösliche Masse bildet. b) Weiße Flocken, löslich in Chloroform, Aceton, Phenol, Kresol und Dichlorhydrin.	Zur Herstellung plastischer Massen, Films, isolierender Überzüge, künstlicher Seide und künstlichen Roßhaars.	Franz. P. 385 179. Soc. anonyme d'explosifs.
Löslich in Chloroform und den üblichen Lösungsmitteln für Acetylzellulose.	Zur Herstellung von plastischen Massen, Films, künstlicher Seide, künstlichem Roßhaar und isolierenden Überzügen.	Franz. P. 385 180. Soc. anonyme d'explosifs.

Ester der	Darstellungsweise
20. Essigsäure	—
21. Desgl.	<p>21. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid auf Zellulose, Oxyzellulose, Hydrozellulose, mercerisierte Zellulose in Gegenwart von Nitrosylsulfat (Bleikammerkristallen), zweckmäßig bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 60—70°, mit oder ohne Zusatz von entweder Lösungsmitteln für Acetylzellulose wie Essigsäure, Ameisensäure, Propionsäure, Chloroform, Acetylen-tetrachlorid (wobei viskose Lösungen des Acetats erhalten werden) oder von solchen Mitteln, in denen die Acetylzellulose unter Erhaltung der Struktur des Ausgangsstoffes in unlöslicher Form gebildet wird, wie z. B. Benzin, Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff. Fällt man den Ester durch Eingießen der Lösungen in Benzin, Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff oder Wasser, so muß das Nitrosylsulfat durch Zusatz von geeigneten Basen oder basischen oder neutralen Salzen organischer oder anorganischer Säuren, z. B. Natriumformiat, neutralisiert werden. Eine größere Menge Nitrosylsulfat zuzusetzen bei der Acetylierung, bewirkt, daß die Löslichkeit des Acetats in Aceton und sogar in Alkohol unzweckmäßig erhöht wird.</p>
22. Desgl. (acetonlösliches Acetat)	<p>22. Behandeln von Zellulose, Oxyzellulose oder Hydrozellulose mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid und Eisessig als Lösungsmittel in Gegenwart von sauren Sulfaten primärer aromatischer Amine (o-Toluidinbisulfat, Anilinbisulfat), zweckmäßig bei Temperaturen unterhalb 70°, so lange, bis eine entnommene Probe nach dem Fällen mit Wasser, Auswaschen und Trocknen vollkommen in Aceton löslich ist. Die erhaltene Lösung des Acetats wird alsdann mit Wasser gefällt.</p>
23. Desgl.	—
24. Desgl.	<p>24. Behandeln von, zweckmäßig bei 105° getrockneter, Zellulose (Baumwolle) mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Sulfurylchlorid, Pyrosulfurylchlorid oder Chlorsulfonsäure, mit oder ohne Zusatz von Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 50—80°.</p>

Eigenschaften	Verwendungszweck	Literatur
Acetylzellulose geht beim Behandeln mit Mineralsäuren oder organischen Säuren wie Salzsäure, Salpetersäure, Oxalsäure, Weinsäure, Monochloressigsäure, Zitronensäure, Milchsäure, Phosphorsäure in Produkte über, die in Aceton und geschmolzenem Kampfer leichter löslich sind als der Ausgangsstoff.	Die Lösungen der mit Säuren behandelten Acetylzellulose in geschmolzenem Kampfer liefern in der Hitze preßbare plastische Massen.	Franz. P. 371 447. F. Bayer & Co.
Löslich in Chloroform, Acetylentetrachlorid, Eisessig, Ameisensäure, Propionsäure, Nitrobenzol, Pyridin, Phenol, Aceton und Gemischen dieser Lösungsmittel.	Zur Herstellung von Zelluloid, Kunstseide, Glühstrümpfen, photographischen Emulsionen, Films, Firnissen, Isolatoren, künstlichem Roßhaar, Anstrichen und Imprägnierungen jeglicher Art.	Franz. P. 413 611 H. Dreyfus.
Löslich in Aceton, in einem Gemisch aus Essigester und Alkohol (4 : 1), in einem Gemisch aus Chloroform und Alkohol und einem Gemisch aus Nitrobenzol und Alkohol.	—	Franz. P. 417 274. F. Bayer & Co.
Leicht löslich in einem Gemisch aus Acetylentetrachlorid und Methyl- oder Äthylalkohol. Diese Lösungen sind dünnflüssiger und lassen sich leichter zu Häutchen verdunsten als entsprechend konzentrierte Lösungen in Acetylentetrachlorid allein.	Die Lösungen dienen z. Herstellung von Firnissen oder Lacken.	Franz. P. 417 319. Walker.
—	—	Franz. P. 423 197. Chem. Fabr. v. Heyden A.-G.

Ester der	Darstellungsweise
25. Essigsäure	25. Durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure, Pyrophosphorsäure, Metaphosphorsäure oder Phosphorpentoxid und Eisessig auf Zellulose oder auf Oxyzellulose, in welchem letzterem Falle auch konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt werden kann, bei 40—90° bis zur Bildung einer zähen gelatinösen Masse und Eingießen des Reaktionsproduktes in Wasser.
26. Desgl.	26. Durch 7—8 stündiges Erwärmen von trockener Baumwolle mit Essigsäureanhydrid, Eisessig und Phosphoroxychlorid oder Phosphorpentachlorid auf etwa 55°.
27. Desgl.	—
28. Desgl.	—
29. Desgl.	—
30. Desgl.	30. Durch Einwirkung von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid auf ein Gemisch aus strukturloser Zellulose und Magnesiumacetat unter Zusatz von Nitrobenzol, dessen Homologen, Dinitrobenzol, bzw. von Epichlorhydrin oder Dichlorhydrin, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches 70° nicht übersteigen darf (vgl. Nr. 2). Die dünnflüssige Lösung wird in Alkohol gegossen und die gefällten weißen Flocken abgepreßt, mit Wasser ausgekocht und mit salzsäurehaltigem, zuletzt mit reinem Wasser ausgewaschen.
31. Desgl.	31. Behandeln von Hydrozellulose zunächst bei 15—20° mit Eisessig und Benzolsulfosäure, dann bei gewöhnlicher Temperatur mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Benzol, wobei die Struktur des Ausgangsstoffes erhalten bleibt. Alsdann wird die Reaktionsmasse zentrifugiert, gewaschen und getrocknet.

Eigenschaften	Verwendungszweck	Literatur
Leicht löslich in Chloroform und den üblichen anderen Lösungsmitteln für Acetylzellulose.	—	Brit. P. 4886/1902. Landsberg.
Leicht löslich in Chloroform und Phenol, unlöslich in kaltem und heißem Wasser.	—	Brit. P. 10 243 1903. Balston und Briggs.
Die kurze Zeit mit Mineralsäuren behandelte Acetylzellulose (in Form von Gespinnstfäden oder Films) zeigt eine Erhöhung der Elastizität und eine erhöhte Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe, Amine und Phenole (z. B. Anilin oder β -Naphthol).	—	Brit. P. 7743/1909, amer. P. 981 574, D.R.P. 234 028 Kl. 29b. Knoll & Co.
Die in Aceton oder Essigester lösliche Acetylzellulose löst sich in einer Mischung von Alkohol und Benzol in der Wärme; beim Abkühlen scheidet sich das Acetat als kristallinische Masse ab; — analog verhält sich der Ester gegenüber einer Mischung aus Toluol und Methylalkohol.	Die Lösungen sind besonders zur Herstellung von Zelluloidersatz geeignet.	Brit. P. 1441/1910. Eichengrün.
Die in Chloroform leicht, in Aceton nur teilweise oder schwer lösliche Acetylzellulose ist in einem Gemisch aus <i>s</i> -Dichloräthylen und Alkohol in der Wärme löslich, die in Aceton leicht lösliche Acetylzellulose ist in dem erwähnten Gemisch bereits bei gewöhnlicher Temperatur löslich; dagegen ist die erwähnte Acetylzellulose in einem Gemisch aus Trichloräthylen und Alkohol unlöslich.	Diese Lösungen dienen zur Herstellung von Films, Firnissen und künstlicher Seide.	Brit. P. 16 932 1910. F. Bayer & Co.
Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln für Acetylzellulose.	—	Amer. P. 627 031, brit. P. 18283/1898. C. O. Weber und Cross.
Triacetat, leichte faserige Masse; leicht löslich in Aceton, Phenol und Chloroform; beim Verdunsten der Lösungen hinterbleiben harte zähe Häute.	Zur Herstellung von Films.	Amer. P. 854 374. Mork.

Ester der	Darstellungsweise
32. Essigsäure	32. Bei der Herstellung des Acetats nach bekannten Methoden wird Ameisensäure als Lösungsmittel verwendet.
33. Desgl.	—
34. Desgl. (Haltbarmachen fertiger Acetyl- zellulose)	34. Fertige Acetylzellulose (oder andere organische Säureester der Zellulose), welche mit Kontaktmitteln mit schädlicher Säurenachwirkung (z. B. Schwefelsäure) hergestellt worden ist, wird gleich nach dem Bildungs- oder Auflösungsprozeß oder gleich nach Verarbeitung der primär erhaltenen Lösungen zu Fäden oder Häuten mit starken Basen wie Ammoniak oder Salzen derartiger Basen mit schwachen Säuren wie Ammoniumacetat oder Natriumacetat bzw. mit Salzen der Salpetersäure wie Ammoniumnitrat behandelt, wobei die beim Prozeß freiwerdende Salpetersäure infolge ihrer bleichenden Wirkung gleichzeitig das Aussehen der Produkte verbessert.
35. Desgl. (unvollständige Acetylierung)	35. Zellulose (Zellulosefaser, Baumwollgarn oder Baumwollgewebe) wird mit einem Gemisch aus 1. Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid und geglühtem Zinkoxyd und Eisessig oder wasserfreiem Zinkacetat bzw. 2. aus Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid in Eisessig aufgelöst, gesättigt und alsdann, zweckmäßig bei 35—40°, während etwa 36—38 Stunden in einem geschlossenen Gefäß belassen. Das Essigsäureanhydrid muß hierbei weniger als die anderthalbfache Menge der angewendeten Zellulose, das Zinkchlorid nicht mehr als 4—10 % des gesamten Reaktionsgemisches betragen. Nach beendeter Einwirkung des Acetylierungsmittels wird die Zellulose so lange mit Wasser gewaschen, bis sie von löslichen Beimengungen befreit ist. Die Acetylierung erfolgt gleichmäßig durch die ganze Masse der Zellulose, ohne Veränderung der Struktur oder des Aussehens der Faser oder des Gewebes (vgl. auch das Acetat Nr. 3 b).
36. Desgl. (Mono- und Di- acetat)	36a) Zellulosetriacetat wird mit wäßriger verdünnter Natronlauge etwa 2 Stunden gekocht. b) Zellulosetriacetat wird ganz kurze Zeit (1—2 Min.) mit heißer konzentrierter Natronlauge oder

Eigenschaften	Verwendungszweck	Literatur
Leicht löslich in Ameisensäure.	Die Lösungen der Acetylzellulose in Ameisensäure dienen zur Herstellung von Überzügen, Imprägnierungen und künstlicher Seide.	Amer. P. 922 340. Fürst Henckel- Donners- mark- Werke.
Leicht löslich in Ameisensäuremethylester.	Die Lösungen dienen zum Überziehen und Isolieren von elektrischen Drähten und Überziehen von Papier.	Amer. P. 972 464. Mork.
Soweit von Lösungen der Acetylzellulose ausgegangen worden ist, können diese ohne Filtration und ohne Waschung und Umlösung des Esters unmittelbar zu Fäden, Filmen und Zelluloidmassen verarbeitet werden.	—	Österr. P. 36 126, 37 138, D.R.P. 196 730 Kl. 29 b, brit. P. 8369/1907, 8727/1908, franz. P. 376 578 und Zu- satz 9194. Knoll & Co.
Die Produkte sind anscheinend Gemische aus Mono- und Diacetylestern; unlöslich in Chloroform, Nitrobenzol, Essigsäure und anderen organischen Lösungsmitteln; vereinigen mit den Eigenschaften der Faser oder des Stoffes die Eigenschaft, substantive Baumwollfarbstoffe zu reservieren und können ohne merkbare Veränderung bei der Mercerisierung die Alkalilaugebehandlung aushalten.	—	D.R.P. 224 330 Kl. 120, franz. P. 383 064, amer. P. 920 828. Cross und Briggs.
a) Monoacetat, löslich in Aceton, Alkohol, Acetylentetrachlorid, Chloroform, Eisessig und Phenol. b) Diacetat, in den für das Monoacetat er-	Auf den dem Verseifungsprozeß unterworfenen Filmen haften	Franz. P. 416 752, brit. P. 20 672/1902. Mork.

Ester der	Darstellungsweise
	<p>längere Zeit mit wäßriger Ammoniaklösung bei 10—20° C behandelt.</p> <p>Bei a und b kann man an Stelle der Natronlauge und des Ammoniaks auch Kalilauge oder Natriumkarbonat verwenden. Die Triazetylzellulose wird in verarbeiteter Form, z. B. als Gewebe oder Garn oder Film verwendet. Die Verseifung kann hierbei durch die ganze Masse gleichmäßig oder nur teilweise erfolgen. Auch hat man es in der Hand, die Ausgangsstoffe nur auf der Oberfläche (oder einseitig) zu verseifen.</p>
37. Essigsäure.	37. Einwirkung von Eisessig und Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Ammoniumsulfat auf Zellulose, Hydrozellulose oder Oxyzellulose bei Temperaturen über 50°, bis eine mit Wasser gefällte Probe nach dem Auswaschen und Trocknen in Aceton, Methyl- oder Äthylacetat löslich ist. Die sirupöse Lösung des Zelluloseacetats wird alsdann in Wasser oder in ein anderes Fällungsmittel wie Benzol oder Toluol gegossen.
38. Ameisensäure.	38. Durch Behandeln von Zellulose, Hydrozellulose oder mercerisierter Zellulose mit Ameisensäure in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure oder gasförmiger Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur.
39. Desgl.	39. Zellulose wird in Schwefelsäure von etwa 55° B. aufgelöst, mit Wasser wieder ausgefällt und mit Wasser ausgewaschen, gegebenenfalls getrocknet und alsdann in 100%iger Ameisensäure gelöst.
40. Desgl.	40. Auflösen von Zellulose in einem Gemisch aus Ameisensäure und Chlorzink.
41. Desgl.	41. Einwirkung von konzentrierter Ameisensäure auf die bei der Kunstseidenfabrikation als Nebenprodukte abfallenden Zellulosehydrate.

Eigenschaften	Verwendungszweck	Literatur
wähnten Lösungsmitteln mit Ausnahme von Phenol unlöslich.	photographische Emulsionen besser als auf den aus reinem Triacetat bestehenden. Kunstseide oder fertige Gewebe, analog behandelt, lassen sich mit einer größeren Anzahl substantiver Baumwollfarbstoffe aus wäßriger Lösung anfärben als das reine Triacetat.	
Filzige Masse löslich in Aceton, Methyl- und Äthylacetat; unlöslich in Benzol und Toluol.	—	Soc. L'Oyonnithe franz. P. 427 265.
Bildet getrocknet eine weiße Masse, die in Ameisensäure, Chlorzinklösungen, verdünnter wäßriger Essigsäure, Schwefelsäure oder Salzsäure löslich ist. Aus der Lösung in Ameisensäure fällt Wasser das Formiat aus.	Zur Herstellung von Films und Fäden, zum Überziehen von Textilfäden oder Bedrucken von Geweben.	D.R.P. 189 836, 189 837 Kl. 12o, franz. P. 376 262. J. P. Bemberg Akt.-Ges.
Gemisch aus Mono-Di- und Triformiat.	Zur Herstellung von Kunstseide.	D.R.P. 219 162, Kl. 12o, franz. P. 405 293, brit. P. 17 036/1909, amer. P. 953 677, österr. P. 45 765. Nitritfabrik Cöpenick A.-G.
Ein vorzugsweise aus Triformiat bestehendes Gemisch aus Mono-, Di- und Triformiat.	—	D.R.P. 219 163 Kl. 12o, franz. P. 405 293, brit. P. 17 036/1909, amer. P. 955 082, österr. P. 45 765. Nitritfabrik Cöpenick A.-G.
Lösung.	Zur Herstellung von Films, Kunstfäden, plastischen Massen, Glanzeffekten durch Aufspritzen der Lösungen.	D.R.P. 233 589 Kl. 12o, franz. P. 420 856. Vereinigte Glanzstofffabriken A.-G.

Ester der	Darstellungsweise
42. Ameisensäure	42. Behandeln von Zellulose, Hydrozellulose, Oxyzellulose, mercerisierter Zellulose mit Ameisensäure in Gegenwart von Nitrosylsulfat (Bleikammerkristallen), mit oder ohne Zusatz von indifferenten Lösungs- oder Fällungsmitteln für den Ameisensäureester und eines Neutralisationsmittels für das Nitrosylsulfat, wie z. B. Basen oder basischen oder neutralen Salzen schwacher Säuren (Natriumformiat), bei gewöhnlicher Temperatur.
43. Desgl.	43. Behandeln von Zellulose, Hydrozellulose, mercerisierter Zellulose oder Oxyzellulose mit Ameisensäure, in Gegenwart von Sulfurylchlorid oder Chlorsulfonsäure, mit oder ohne Zusatz von Chlorzink.
44. Desgl.	44. Behandeln von, zweckmäßig bei 105°, getrockneter Zellulose (Baumwolle) in Gegenwart von Sulfurylchlorid mit Ameisensäure bei gewöhnlicher Temperatur (vgl. auch das Acetat Nr. 24).
45. Propionsäure	45a) Durch Erwärmen von Zellulose mit Propionsäureanhydrid und Monochloressigsäure bei 50—52° bis zur klaren Lösung der Zellulose und Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser. b) Durch Erwärmen von Zellulose mit Propionsäureanhydrid, Eisessig und Trichloressigsäure etwa 85 Stunden auf 80°, wobei sich eine viskose, gleichmäßige Lösung des Esters bildet (vgl. das Acetat Nr. 13).
46. Desgl.	46. Analog dem Acetat Nr. 18 unter Ersatz des Essigsäureanhydrids und des Eisessigs durch Propionsäureanhydrid und Propionsäure.
47. Desgl.	47. Analog dem Acetat Nr. 21.
48. Buttersäure	48. Durch Einwirkung von Butyrylchlorid und Buttersäureanhydrid auf eine trockene innige Mischung aus strukturloser Zellulose und Magnesium- oder Zinkbutyrat oder beider Salze, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches durch Zusatz von Nitrobenzol und dessen Homologen (vgl. das Acetat Nr. 2) auf 70° gehalten werden muß. Aus der erhaltenen Lösung wird der Ester durch Eingießen in Alkohol in leichten voluminösen Flocken abgeschieden.
49. Desgl.	49. Durch Erwärmen von Zellulose mit Buttersäureanhydrid und Monochloressigsäure auf 50 bis 52° bis zur klaren Lösung der Zellulose, wozu etwa 3 Stunden erforderlich sind, und Fällung des Esters durch Eingießen der Lösung in Wasser.
50. Desgl.	50. Analog dem Acetat Nr. 18.
51. Desgl.	51. Analog dem Acetat Nr. 21.

Eigenschaften	Verwendungszweck	Literatur
Löslich in: Chloroform, Epichlorhydrin, Acetylentetrachlorid; unlöslich in: Wasser, Benzin, Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff.	Vgl. das Acetat Nr. 21.	Franz. P. 413 671. H. Dreyfus.
Weißer Masse, löslich in Ameisensäure, in Chlorzinklösung und in Pyridin; unlöslich in Wasser. Beim Verdunsten der Lösungen werden biegsame, durchsichtige und farblose Filme erhalten.	—	Franz. P. 422 542. F. Bayer & Co.
—	—	Franz. P. 423 197. Chem. Fabr. v. Heyden A.-G.
a) Weiße Flocken; löslich in Chloroform, Epichlorhydrin, Acetylentetrachlorid, Äthylmethylketon, Essigester, Benzol, Xylol. Die Lösung in heißem Alkohol gelatiniert beim Erkalten.	Zur Herstellung von Kunstseide, Films, Zelluloidersatz (vgl. das Acetat Nr. 13).	D.R.P. 198 482, Kl. 12o; franz. P. 368 738. A.-G. für Anilinfabr. D.R.P. 203 642, Kl. 12o. Knoll & Co.
—	Vgl. das Acetat Nr. 18.	Franz. P. 385 179. Soc. anonyme d'explosifs.
—	Vgl. das Acetat Nr. 21.	Franz. P. 413 671. H. Dreyfus.
Löslich in Aceton und Essigester; außerdem in den gebräuchlichen Lösungsmitteln für das Acetat.	—	D.R.P. 112 817, Kl. 12o (Zusatz zum D.R.P. 105 347). Fürst Henckel- Donners- marck- Werke.
Löslich in Chloroform, Epichlorhydrin, Acetylentetrachlorid, Äthylmethylketon, Essigester, Benzol, Xylol; die heiße alkoholische Lösung gelatiniert beim Erkalten; unlöslich in Wasser.	Vgl. das Acetat Nr. 13.	D.R.P. 198 482, Kl. 12o; franz. P. 368 738. A.-G. für Anilinfabr.
—	Vgl. das Acetat Nr. 18.	Franz. P. 385 179. Soc. anonyme d'explosifs.
—	Vgl. das Acetat Nr. 21.	Franz. P. 413 671. H. Dreyfus.

Ester der	Darstellungsweise
52. Palmitin- säure	52. Zellulose (aus Viskose) wird mit Magnesium palmitat gut gemischt, fein gemahlen und die getrocknete Mischung mit Palmitylchlorid und Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Nitrobenzol auf 90° erwärmt.
53. Phenylessig- säure	53. Durch Einwirkung von Phenylessigsäurechlorid und Essigsäureanhydrid auf das getrocknete innige Gemisch aus strukturloser Zellulose und phenylessigsäurem Magnesium unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung des Reaktionsgemisches über 70° durch Zusatz von Nitrobenzol oder dessen Homologen (vgl. das Acetat Nr. 2).
54. Benzoesäure	54. Durch Erwärmen von Zellulose (Papier) mit Benzoylchlorid unter Zusatz von Pyridin und Nitrobenzol auf 150° und Eingießen des Reaktionsgemisches in Alkohol, wobei der Ester ausfällt (vgl. auch das Acetat Nr. 4).
55. p-Toluol- sulfosäure	55. Durch Einwirkung von p-Toluolsulfochlorid auf die wäßrige Natron- oder kali alkalische Lösung einer alkalilöslichen Zellulose, zweckmäßig bei gewöhnlicher Temperatur, mit oder ohne Zusatz von Alkohol oder Benzol. — Analog verläuft die Bildung anderer organischer Sulfosäureester der Zellulose.
Gemischte Ester der Zellulose	
56. Essig-Butter- säureester	56. Durch Einwirkung von Acetylchlorid, Essig- oder Buttersäureanhydrid auf das trockene innige Gemisch aus strukturloser Zellulose (aus Viskose) und Magnesiumbutyrat unter Zusatz von Nitrobenzol (vgl. das Acetat Nr. 2), wodurch eine Erhöhung der Temperatur des Reaktionsgemisches über 70° vermieden wird. Nach erfolgter Lösung wird in Alkohol gegossen, wobei der Ester ausfällt.
57. Essig- Rizinussulfo- ölsäureester	57. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid, Eisessig und Sulforzinusölsäure (Sulfopalmitin- oder Sulfomargarinsäure) auf trockene Zellulose (Baumwolle) bis zur vollkommenen Löslichkeit einer gewaschenen und getrockneten Probe in Aceton.
58. Essig-Sal- petersäure- ester	58. Entweder durch Einwirkung von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid, mit oder ohne Anwendung eines Kondensationsmittels (Schwefelsäure), oder von Eisessig und eines Kondensationsmittels wie Schwefelsäure, Dimethylsulfat, Phosphorsäure,

Eigenschaften	Verwendungszweck	Literatur
Viskose Lösung, aus der durch Eingießen in Alkohol weiße voluminöse Flocken gefällt werden. Der Ester ist in Aceton, Essigester und Chloroform, außerdem auch in Nitrobenzol und dessen Homologen (vgl. das Acetat Nr. 2) löslich.	—	D.R.P. 112 817, Kl. 12o (Zusatz zu D.R.P. 105 347). Fürst Henckel-Donnersmark-Werke.
Lösung, aus der durch Eingießen in Alkohol der Ester in Form von voluminösen Flocken gefällt wird; löslich in Chloroform, Aceton, Essigester, Nitrobenzol und dessen Homologen (vgl. das Acetat Nr. 2).	—	D.R.P. 112 817, Kl. 12o (Zusatz zu D.R.P. 105 347). Fürst Henckel-Donnersmark-Werke.
Beim Verdunsten der Chloroformlösung hinterbleiben feste, glänzende Häutchen; unlöslich in Alkohol; besteht aus einem Gemenge von Di- und Tribenzoat.	—	D.R.P. 139 669, Kl. 12o. A. Wohl.
Weißes amorphes Pulver; unlöslich in Wasser, nahezu unlöslich in Kupferoxydammoniak und Chlorzinksalzsäure; ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig; läßt man eine Lösung des Esters in Epichlorhydrin, Chloroform oder Essigester verdunsten, so hinterbleibt ein klares, durchsichtiges Häutchen.	—	D.R.P. 200 334, Kl. 12o. A.-G. für Anilinfabr.
Voluminöse Flocken; im Gegensatz zum Acetat (Nr. 2) löslich in Aceton; außerdem in Essigester und anderen Lösungsmitteln des Acetats. Der Ester enthält eine Butyrylgruppe auf drei Acetylgruppen.	—	D.R.P. 112 817, Kl. 12o (Zusatz zu D.R.P. 105 347). Fürst Henckel-Donnersmark-Werke.
Leicht löslich in Eisessig, Chloroform und Aceton; weiße, weiche Massen, nicht pulverisierbar, von flechtenartigem oder schwammigem Aussehen; nicht entzündlich.	Zur Herstellung von photographischen und kinematographischen Films; mit Kampfer gemischt als Zelluloidersatz.	Franz. P. 409 465; brit. P. 27102/1909. Pauthonier.
Durchscheinende, in Wasser und Alkohol-Äther unlösliche, in Aceton lösliche Masse; brennt ruhiger ab als der Ausgangsstoff und läßt sich leicht teilweise oder ganz denitrieren.	Zur Herstellung von künstlicher Seide, in der Sprengstofftechnik	D.R.P. 179 947, 200 149, Kl. 12o; franz. P. 368 766; österr. P. 34 272. Lederer.

Gemischte Ester der Zellulose	Darstellungsweise
	Benzolsulfonsäure, Benzolsulfinsäure auf Nitrozellulose (Kollodium) oder Zelluloidabfälle bei einer unter 60° liegenden Temperatur, mit oder ohne Zusatz eines indifferenten Verdünnungsmittels wie Tetrachlorkohlenstoff.
59. Derivate der Zellulose mit organischen Carbonsäuren und aromatischen Sulfinsäuren	59a) Behandeln von Zellulose (Baumwolle, Papier), Hydratzellulose, Oxyzellulose mit Essigsäureanhydrid (oder einem anderen organischen Säureanhydrid) und Benzolsulfinsäure (oder einer anderen Sulfinsäure), mit oder ohne Zusatz eines Lösungsmittels (Eisessig) bei 50—60° oder bei niedrigerer Temperatur bis zur völligen Lösung der Zellulose usw. b) Wendet man nur ganz geringe Mengen einer aromatischen Sulfinsäure an und verfährt im übrigen wie unter a angegeben, so erhält man ein an Sulfinsäurederivat armes Säurederivat der Zellulose.
Ester	
60. Wasserlösliche Fettsäureester hydrolysiertes Zellulose	60. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid, Buttersäureanhydrid auf Zellulose in Gegenwart von saurem Pyridinsulfat (Methylpyridinsulfat, Chinolinsulfat) unter Zusatz von Eisessig als Lösungsmittel bei 70—80° bis zur Bildung einer klaren zähflüssigen Lösung.

Eigenschaften	Verwendungszweck	Literatur
	und für pyrotechnische Zwecke.	
<p>a) Beim Eingießen der Lösungen in Wasser oder Alkohol werden die Ester ausgefällt; sie sind nicht einheitliche Körper, sondern Gemische aus schwefelhaltigen und schwefelfreien Säurederivaten der Zellulose. Die Lösungen sind, ohne an Viskosität einzubüßen, sehr lange haltbar und können unverändert bei nicht zu hohen Temperaturen eingedunstet werden. Sie sind daher geeignet, unmittelbar in Luft oder in geeigneten Fällungsmitteln zu Kunstseide versponnen zu werden, ohne daß eine vorherige Ausfällung und Auswaschen der anhaftenden Säure erforderlich ist.</p> <p>b) Die Lösungen sind noch haltbarer und zähflüssiger als die mit größeren Mengen Sulfinsäure hergestellten und hinterlassen beim Eindunsten unmittelbar H ä u t e oder F ä d e n von großer Festigkeit.</p>	Zur Herstellung von Kunstseide, Zelluloidmassen und Films.	D.R.P. 180 666, 108 667, Kl. 12o; franz. P. 369 123; brit. P. 2026/1907; österr. P. 33 508. Knoll & Co.
<p>Löslich in Eisessig, Wasser, verdünntem Alkohol, verdünntem Aceton und in Glycerin; unlöslich in reinem Alkohol und Aceton, Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Die Eisessiglösungen lassen sich zu klaren Häutchen von sehr großer Festigkeit ausgießen. Aus diesen Lösungen werden die Ester durch Ausfällen mit Alkali oder Ammoniak (Aussalzen) oder mit Aceton, Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff in fester Form abgeschieden. Die wäßrige Lösung der Ester ist in der Wärme flüssig und wird beim Erkalten gallertartig. Durch Zusatz von wenig Alkohol oder Aceton wird die Gallerte zu einer klaren, je nach der Konzentration zähen, sirupähnlichen Flüssigkeit gelöst, die beim Eintrocknen klare, sehr geschmeidige und feste, wasserlösliche H ä u t e hinterläßt. In Glycerin sind die Ester ebenfalls leicht löslich und geben ihm eine größere Zähigkeit. Mit 8 % Acetylzellulose entsteht eine Gelatine, die der besten Sprengelatine an Festigkeit gleichkommt.</p>	—	D.R.P. 222 450, Kl. 12o. C. Claessen.

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.

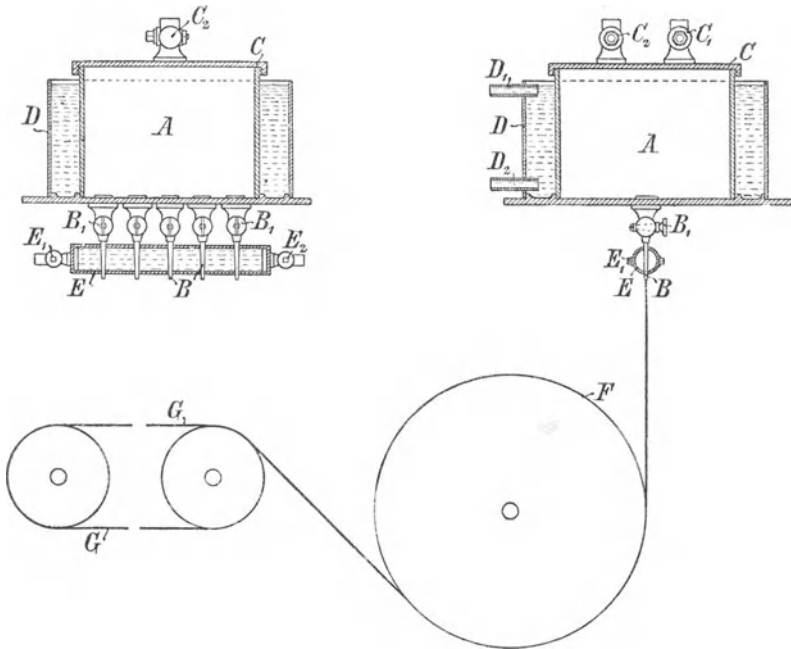


Fig. 152 u. 153.

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°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° 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 Röhrechen 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 C₂ eingeführten komprimierten Luft wird die Gelatinemasse 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 dgl., 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 dgl. 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 Textilzwecke geeigneten und in Wasser unlöslichen Fäden und Gespinsten aus Gelatine durch Behandlung derselben mit doppelchromsaurem Kali oder ähnlich wirkenden Chemikalien.

319. Adam Millar in Glasgow. Verbesserungen in der Herstellung von Fäden für Textilizwecke.

Brit. P. 6700 ¹⁸⁹⁸, schweiz. P. 18 042, amer. P. 625 345.

Die Erfindung besteht in der Herstellung von Fäden für Textilizwecke aus Eialbumin, 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 soweit 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 anderen 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 trockenes Albumin der daraus hergestellten Lösung größere Viskosität und dem daraus hergestellten Faden größere Festigkeit.

Um den Albuminfäden 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 15 522 ¹⁸⁹⁴ 1) und 2713 ¹⁸⁹⁷ 2) 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 färben³⁾, oder der Farbstoff wird dem flüssigen Material zugesetzt, bevor die Fäden gebildet werden.

320. Adam Millar in Glasgow. Verfahren zur Herstellung von langen Fäden aus Seidenraupen.

D. R. P. 93 795 Kl. 29 vom 24. II. 1897 ab, brit. P. 2713 ¹⁸⁹⁷, amer. P. 594 888, schweiz. P. 13 972.

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

1) Siehe Seite 415.

2) Siehe nachstehend.

3) Nach Mitteilungen aus der Praxis läßt sich Vandura-Seide nur in der Masse färben. Die Fäden aus Eiweißstoffen würden demgegenüber einen großen Vorzug haben (Verf.).

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 aufgespelt werden zu können. Eine diesem Zwecke dienende, mechanische Vorrichtung ist in Fig. 154 in Seitenansicht dargestellt.

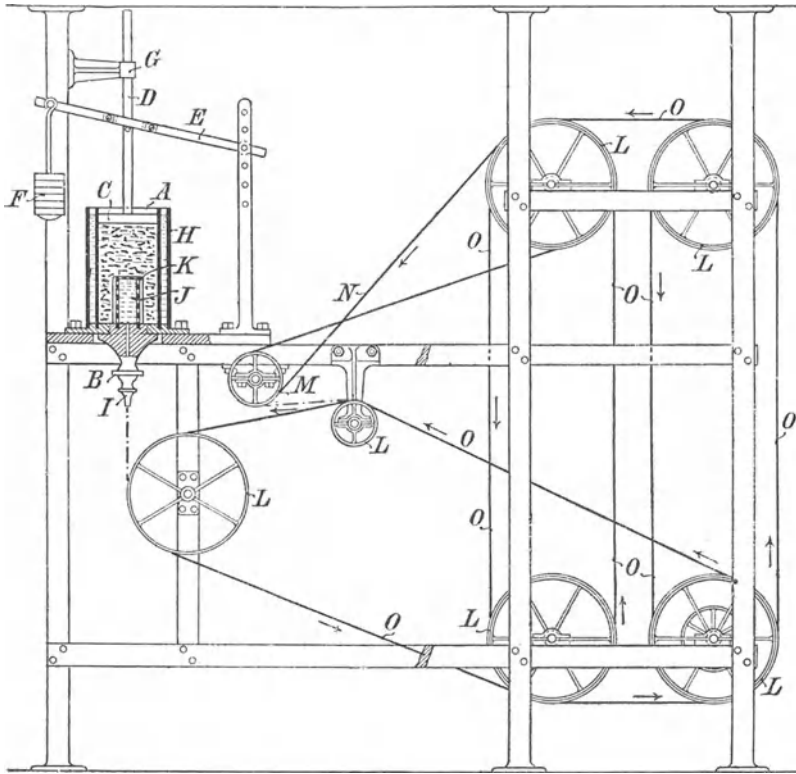


Fig. 154.

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 Abflaßhahn B ist unten mit einem oder mehreren feinen, warzenähnlichen Rohransätzen I versehen. Außerdem befindet sich über dem Auslaßhahn B innerhalb 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.

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 Abflaßhahn 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—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 Wassereextraktionsapparate 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.

321. Joseph Mugnier in Lyon. Verfahren zur Herstellung von tüllartigen Geweben.

D. R. P. 148 587 Kl. 29 b vom 11. V. 1901, brit. P. 9482 ¹⁹⁰¹.

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 Karragheen) 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 erstarren¹⁾. 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,

¹⁾ 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.

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 ev. 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. Glycerin und Borax und unter ev. 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 warmem Wasser her, die 5—6 % von letzterem enthält, fügt 3—4 % Borax, 1½ % Gluten, 1 % 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 Über-

schuß 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 Glyzerin, 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.

322. Dr. Friedrich Todtenhaupt in Dessau. Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden für Haare und Gewebe. D. R. P. 170 051 Kl. 29 b vom 3. VIII. 1904, brit. P. 25 296 ¹⁹⁰⁴, franz. P. 356 404, österr. P. 28 290, amer. P. 836 788.

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. dgl. 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 bzw. der für den bestimmten Fall angewendeten löslichen 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 dgl., 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 hinzugerührt, dann 20 g 10 %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 bis 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 Abdampfungsschale, 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 356 404 beschreibt noch die Fällung von Lösungen des Kaseins in Säuren und Salzen sowie in Glycerin und Wasser. In letzterem Falle dient Alkohol als Fällmittel.

323. Dr. Friedrich Todtenhaupt in Dessau. Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden für Haare und Gewebe. D. R. P. 178 985 Kl. 29 b vom 22. IX. 1905, Zus. z. P. 170 051 vom 3. VIII. 1904.

Durch Patent 170 051 Kl. 29 b (s. vorstehend) ist ein Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden aus Kasein geschützt worden. Dieses besteht im wesentlichen darin, daß das Kasein mit Hilfe von alkalischen Flüssigkeiten zu einer fadenziehenden Flüssigkeit gelöst und den daraus gebildeten Fäden die zur Lösung ver-

wendete Base durch Säuren entzogen wird, während gleichzeitig Formaldehyd darauf wirkt.

Dieses Verfahren besitzt aber den Nachteil, daß die durch die Behandlung der basischen Fäden mit Säuren in den entstandenen Kaseinfäden gebildeten Salze sich sehr schwer auswaschen lassen. Werden diese Salze aber nicht vollständig entfernt, so sind die Fäden nach dem Trocknen brüchig. Dies kann zwar durch einen Zusatz von Glycerin und dgl. zur Spinnlösung vermieden werden, doch sind die Fäden dann weniger wasserfest.

Es hat sich nun gezeigt, daß das Auswaschen der Fäden durch einen Zusatz von Zellulose ganz bedeutend erleichtert wird.

Dieser Zusatz geschieht in der Weise, daß man sich eine Lösung von Zellulose mittels irgend eines der für diese gebräuchlichen basischen Lösungsmittel (z. B. Kupferoxydammoniak) oder eine Lösung von Viskose herstellt und entweder die fertige dicke Lösung der fertigen Kaseinlösung zusetzt, oder in einer mehr oder weniger verdünnten Zelluloselösung so viel Kasein mit Hilfe der nötigen Menge von Basen löst, bis man eine fadenziehende Flüssigkeit erhält.

Die bekannten Zelluloselösungen lassen sich mit der Kaseinlösung leicht in jedem Verhältnisse mischen, vorausgesetzt, daß zu deren Herstellung die gleiche Base verwendet wird.

Für vorliegenden Zweck und um die billige und leicht herzustellende Kaseinspinnlösung nicht unnütz zu verteuern, genügt ein Zusatz von 5—10 % trockener Zellulose, auf das trockene Kasein berechnet.

Nach dem Trocknen erlangen derart hergestellte Fäden eine große Festigkeit und Elastizität, besonders auch beim Anfeuchten mit Wasser.

Durch dieses Verfahren ist man daher in der Lage, elastische, nicht brüchige Fäden selbst von der Stärke eines Roßhaares herzustellen, was aus reinem Kasein nach dem Verfahren des Hauptpatents nur sehr schwer möglich ist.

Patentanspruch: Ausführungsform des Verfahrens nach Patent 170 051, dadurch gekennzeichnet, daß die dort beschriebene Kaseinlösung mit Lösungen von Viskose oder Zellulose in basischen Lösungsmitteln versetzt wird.

324. Dr. Friedrich Todtenhaupt in Harburg, Elbe. Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden.

D.R.P. 203 820 Kl. 29 b vom 14. XII. 1907, Zus. z. P. 170 051 vom 3. VIII. 1904.

In der Patentschrift 170 051 (s. S. 448) ist ein Verfahren beschrieben, nach dem aus alkalischen Kaseinlösungen durch Fällen mit Säuren künstliche Fäden verschiedener Stärke als Ersatz für Naturseide und Naturhaare hergestellt werden können.

Bei der Herstellung dieser Lösungen mittels Basen zum Zwecke ihrer Verarbeitung auf Fäden ist besonders zu beachten, daß die Lösungen genügend viskos, d. h. fadenziehend sind, was man bisher nur bei wäßrigen Lösungen erreichen konnte. Je nach der Reinheit des benutzten Kaseins waren dabei auf 1 Teil trockenes Kasein immerhin 3, 4—7 Teile Wasser nötig.

Das Vorhandensein dieser Wassermengen in den Spinnlösungen hat nun den Nachteil, daß das daraus in Fadenform gefällte Kasein ebenfalls sehr wasserhaltig ist, und daß die erhaltenen Fäden beim Trocknen aneinander festkleben, ein Übelstand, der nur bei Beobachtung besonderer Vorsicht vermieden werden kann.

Nun ist es zwar bekannt, daß heißer Alkohol Kasein in geringer Menge löst. Derartige Lösungen sind indessen nicht fadenziehend dick, sondern sehr dünn, und nach dem Erkalten nicht viskos, sondern gelatinös, so daß an ihre Verarbeitung auf Fäden nicht zu denken ist.

Demgegenüber haben ausgedehnte Versuche ergeben, daß die im Handel befindlichen reinen, in Wasser mehr oder weniger klar löslichen Kaseine, insbesondere die mittels Ätzalkalien oder basischer Salze gereinigten oder auch nur mit diesen behandelten Kaseine mit Basen oder basischen Salzen und Wasser bei Zusatz von Alkoholen oder deren Gemischen dickflüssige Lösungen geben, die sich vorzüglich verspinnen lassen, weil sie weit viskoser als die rein wäßrigen Lösungen sind.

Ersetzt man in einer der in der Patentschrift 170 051 beschriebenen Lösungen 5—10 % des Wassers durch irgendeinen Alkohol, so ist die Lösung zum Spinnen viel zu dünn; man muß vielmehr den Wassergehalt erst erheblich herabsetzen, um eine brauchbare Lösung zu erzielen.

Bei passender Wahl der Alkoholmenge, z. B. 80 Teile Alkohol auf 20 Teile Wasser, kann man mit Leichtigkeit Lösungen herstellen, die auf 1 Teil Kasein nur 1,5 Teile Flüssigkeit enthalten.

Das Verhältnis zwischen Alkohol und Wasser kann im übrigen verschieden gewählt werden; es richtet sich sowohl nach dem zu verarbeitenden Kasein als auch nach der Verspinnungstemperatur; es kann leicht jeweilig durch Vorversuche festgestellt werden.

Aus derart hergestellten Lösungen gelingt es ohne weiteres, durch Fällen mit Säuren oder sauren Salzen Fäden von großer Feinheit herzustellen, die sich bündelweise vereinigen und ohne aneinanderzukleben unmittelbar auf den Walzen trocknen lassen.

Patentanspruch: Eine Ausführungsform des Verfahrens gemäß Patent 170 051, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung von Kunstfäden wäßrig-alkoholische Kaseinlösungen verwendet werden.

325. Dr. Friedrich Todtenhaupt in Dessau. Verfahren zur Herstellung von künstlicher Seide und künstlichen Haaren aus Kasein.

D.R.P. 183 317 Kl. 29 b vom 6. IV. 1906, österr. P. 28 290.

Vorliegende Erfindung betrifft ein besonderes Verfahren zur Herstellung von Kunstseide und Kunsthaaren aus Kasein, und zwar unter Vermittlung von Chlorzink als Lösungsmittel.

Es ist bekannt, daß sich Kasein in vielen Säuren, besonders wenn sie möglichst konzentriert sind, auflöst. Aus diesen Lösungen wird das Kasein meistens beim Verdünnen mit Wasser ausgefällt. Die so zubereiteten Lösungen sind jedoch nicht fadenziehend und können mithin auch keine fadenartigen Gebilde beim Ausfällen geben. Es ist trotzdem versucht worden, Fäden aus Kasein herzustellen in der Weise, daß man das Kasein in Eisessig löst und diese Lösung in feinem Strahle auf ein fortlaufendes Band fallen läßt, auf welchem sie soweit getrocknet werden, daß sie abgenommen und aufgespult werden können. Diese Art der Herstellung hat sich jedoch nicht bewährt und ist bereits verlassen worden.

Es hat sich nun gezeigt, daß man unter Zuhilfenahme von Chlorzink als Lösungsmittel eine sehr gut fadenziehende Lösung von Kasein erhält, die in ein Fällbad gepreßt, zusammenhaltende,

nicht aneinanderklebende Fäden liefert, welche sich gut aufwickeln lassen und nach der bekannten Behandlung mit Formaldehyd allen Verarbeitungsweisen genau so unterworfen werden können wie natürliche Seide und nach anderen bekannten Verfahren hergestellte Textilfäden.

Man kann zur Ausführung des Verfahrens sowohl das frisch aus der Milch mittels Lab oder Säuren gefällte Kasein als auch jedes beliebige Handelskasein verwenden. Bei Benutzung von frisch gefälltem Kasein setzt man ihm zweckmäßig trockenes Chlorzink zu; bei trockenem Handelskasein nimmt man besser konzentrierte Chlorzinklösungen und erwärmt dann auf dem Dampfbade, bis eine vollständig klare oder schwach opalisierende Lösung entstanden ist, der man beliebig Glycerin, Farbstoffe oder dgl. zufügen kann.

Die Menge des Chlorzinks ist, besonders wenn man das trockene Handelskasein benutzt, je nach dessen Herstellungsart und Reinheit verschieden. Im Durchschnitt sind zur Bereitung einer brauchbaren Lösung auf 10 Teile trockenes Kasein 5—8 Teile Chlorzink und 10—20 Teile Wasser nötig.

Als Fällbad kann man reines Wasser benutzen, aber auch verdünnte Säuren oder Basen oder Salzlösungen; ebenso lassen sich verdünnter Methylalkohol, Äthylalkohol oder ähnliche leichte Flüssigkeiten verwenden.

Die Behandlung mit Formaldehyd geschieht entweder im Fällbade selbst, indem man ihn diesem von vornherein zusetzt, oder nachher mit flüssigem oder gasförmigem Formaldehyd.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von künstlicher Seide und künstlichen Haaren aus Kasein, dadurch gekennzeichnet, daß Kasein mittels Chlorzink zu einer fadenziehenden Lösung verarbeitet und dann in bekannter Weise in Form dünner Fäden in ein Fällbad gepreßt oder in ein solches Bad fallen gelassen wird.

Nach Jannin.

326. L. E. Jannin. Herstellung künstlichen Haares aus Gelatine.

Franz. P. 342 112.

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 dem Zusatzpatent 7824 werden nur 20 g Glycerin verwendet. Das Trocknen wird zur Erzielung von Haaren für Bürstenfabrikation unter Spannung und zur Herstellung von Polstermaterial ohne Spannung vorgenommen.

Nach Société anonyme pour l'étude industrielle de la soie Serret.

327. *Société anonyme pour l'étude industrielle de la soie Serret.* Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide.

Franz. P. 354 336.

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.

328. *H. C. M. L. Chatelineau und A. A. R. Fleury.* Plastisches und transparentes Produkt zur Herstellung von Fäden, Häutchen usw.

Franz. P. 354 942.

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 Wasserbad 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.

329. H. Timpe. Herstellung von Textilfäden usw. aus den Proteinkörpern der Milch.

Franz. P. 365 508.

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.

330. H. Bernstein in Philadelphia. Herstellung künstlicher Seide.

Amer. P. 712 756.

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.

Nach Helbronner und Vallée.

331. Dr. André Helbronner und Ernest Vallée in Paris. Verfahren zur Herstellung von löslichem Ossein.

D.R.P. 197 250 Kl. 29 b vom 1. X. 1905, österr. P. 40 163, franz. P. 361 796, schweiz. P. 41 005.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von löslichem Ossein oder Osseinlösungen, die zur Erzeugung von künst-

lichen Fäden, Films, plastischen Massen oder Gegenständen oder dgl. sowie zur Imprägnierung von Geweben oder Papieren Verwendung finden sollen.

Das Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß man Osseïn bei Temperaturen nicht über 60° C. am besten bei gewöhnlicher Temperatur, mit Alkalilauge behandelt. Die Zeitdauer der Einwirkung richtet sich nach dem Konzentrationsgrade der verwendeten Alkalilauge. Man erhält schließlich eine durchsichtige, gleichmäßige Masse, die für sich oder nach dem Auflösen in geeigneten Lösungsmitteln verwendbar ist.

Das Verfahren kann beispielsweise in folgender Weise durchgeführt werden:

1 kg in kleine Stücke zerkleinertes Osseïn wird zunächst der Einwirkung einer Schwefligsäurelösung während ungefähr 12 Stunden unterworfen. Diese Behandlung hat den Zweck, das Osseïn zu bleichen und es von einem etwaigen Kalkgehalt zu befreien. Durch Auswaschen mit fließendem Wasser werden die löslichen Stoffe entfernt und die feuchte Masse dann mit Natronlauge behandelt. Die hierzu verwendete Lösung hat zweckmäßig folgende Zusammensetzung:

Wasser	5 kg
Natron von 30 %	800 g.

Die Behandlung dauert ungefähr vier Tage bei gewöhnlicher Temperatur, darauf wird die Masse innig vermischt, um die Klümpchen, die sich etwa gebildet haben, zu beseitigen, filtriert und von den Gasblasen, die sie enthält, befreit.

Das entstandene Produkt löst sich in Wasser, Lösungen von Ätzalkalien oder Alkalikarbonaten, wäßrigen Ammoniaklösungen, Essigsäure, ammoniakalischen Lösungen von Metalloxyden u. dgl. Es unterscheidet sich von der Gelatine dadurch, daß es auch in kaltem Wasser löslich ist.

Löst man das umgewandelte Osseïn in der Schweizerschen Flüssigkeit (Lösung von Kupferoxydammoniak) auf, so kann man der erhaltenen Lösung Zellulose zusetzen, da letzterer Körper bekanntlich in der Schweizerschen Flüssigkeit löslich ist. Auf diese Weise erzielt man ein technisch verwertbares Gemisch aus einem Eiweißkörper und aus Zellulose ¹⁾. Die Ammoniaknickellösung

¹⁾ Vergl. hierzu Nr. 125, S. 190; Nr. 265 und 266, S. 355; Nr. 323, S. 450.

des Osseins, welche die Einführung von natürlichen Seidenabfällen gestattet, führt ebenfalls zu einem neuen, in der Fabrikation künstlicher Fäden bzw. Fasern verwendbaren Produkt.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von löslichem Ossein zwecks Gewinnung von Lösungen, die zur Erzeugung von künstlichen Fäden, Films, plastischen Massen oder ähnlichen Gegenständen sowie zur Imprägnierung von Geweben oder Papieren Verwendung finden sollen, dadurch gekennzeichnet, daß Ossein bei Temperaturen nicht über 60° C. mit Alkalilauge behandelt und darauf gegebenenfalls in geeigneten Lösungsmitteln, z. B. Wasser, Ätzalkalien, Alkalikarbonaten, wäßrigen Ammoniaklösungen, Essigsäure, ammoniakalischen Lösungen von Metalloxyden u. dgl., gelöst wird.

332. Dr. André Helbronner und Ernest Vallée in Paris. Verfahren zur Herstellung künstlicher Fasern, Platten, Formstücke, plastischer Gegenstände, Überzüge u. dgl. aus Lösungen mit Alkalien nach dem Verfahren des Patents 197 250 behandelten Osseins.

D.R.P. 202 265 Kl. 29 b vom 1. X. 1905, österr. P. 40 676. schweiz. P. 41 555.

In der Patentschrift 197 250 (s. vorstehend) ist ein Verfahren beschrieben, nach dem das Ossein mittels Alkalien in ein neues Produkt übergeführt werden kann, das sich in Wasser, in Lösungen von Ätzalkalien oder Alkalikarbonaten, in Säurelösungen, in ammoniakalischen Lösungen von Metalloxyden (Kupfer-, Nickel-, Silber-, Quecksilber- usw. oxyden), in mit Glycerin versetztem Kupfervitriol, in erwärmtem und konzentriertem Chlorzink usw. auflöst.

Gemäß vorliegender Erfindung sollen diese Lösungen für praktische Zwecke verwendbar gemacht werden, indem man sie ausfällt oder zum Gerinnen bringt.

Dieses Ausfällen oder Koagulieren kann durch eine Anzahl anorganischer oder organischer Substanzen, beispielsweise gewisse neutrale oder saure Metallsalze wie Ammoniumsulfat, Chlorzink, Kupfervitriol, die alkalischen Persulfate, mit Gerbsäure oder Oxalsäure versetztes Chlornatrium, Alkohol, Aceton, Gerbsäure usw., zustande gebracht werden, wobei diese Stoffe entweder einzeln oder im Gemisch miteinander Verwendung finden können.

Auf diese Weise kann man beispielsweise künstliche Fasern oder Fäden dadurch erhalten, daß man die zu koagulierenden Lösungen durch Zieheisen, Spritzdüsen oder dgl. hindurch in die Fällflüssigkeit eintreten läßt. Auch lassen sich unter Benutzung des Verfahrens Platten, Formstücke, plastische Gegenstände, Überzüge, Träger für photographische Emulsionen usw. herstellen.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung künstlicher Fasern, Platten, Formstücke, plastischer Gegenstände, Überzüge und dgl. aus Lösungen mit Alkalien nach dem Verfahren des Patents 197 250 behandelten Osseins, dadurch gekennzeichnet, daß man diese Lösungen nach der Formgebung mittels neutraler oder saurer Metallsalze wie Ammoniumsulfat, Chlorzink, Kupfervitriol, mittels alkalischer Persulfate, Gerbsäure, mit Gerbsäure oder Oxalsäure versetzten Chlornatriums oder mittels organischer Flüssigkeiten wie Alkohol und Aceton zum Gerinnen bringt, wobei die Gerinnungsmittel einzeln oder in Gemischen verwendet werden können.

Nach dem schweizerischen Patent wird durch Zusatz von Farbstoffen zu der zu verarbeitenden Osseinlösung ein gefärbter Faden erzielt.

Nach Follet und Ditzler.

333. Pierre Follet und Godefroid Ditzler in Verviers. Verfahren zur Herstellung von Fäden aus reinem Fibroin. D.R.P. 211 871 Kl. 29 b vom 6. XI. 1906, franz. P. 382 859, brit. P. 22 753 ¹⁹⁰⁷.

Man hat bereits vorgeschlagen, die von Verunreinigungen befreiten Abfälle natürlicher Seide in einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. Nickeloxydulammoniak, aufzulösen und die Lösung mittels Durchführung durch Spinddüsen und Ausfällen mit einer geeigneten Säure in Fäden überzuführen. Diese Verfahren gestatten im allgemeinen nicht, Fäden aus reinem Fibroin zu erhalten, weil die benutzten Lösungen für das Spinnen nicht genügend konzentriert sind. Man hat deshalb vorgeschlagen, derartige Lösungen zunächst mit Zelluloselösungen zu vermischen und die Mischung dann zu verspinnen.

In diesem Falle weisen aber die beim Spinnen erhaltenen Fäden im Vergleich zu den Fäden der natürlichen Seide eine ungenügende Elastizität auf.

Die vorliegende Erfindung hat ein Verfahren zur Darstellung von Fäden aus reinem Fibroin zum Gegenstande, bei dem ein besonderes Lösungsmittel benutzt wird, das gestattet, das Fibroin in sehr großer Menge (z. B. 25—30 %) aufzulösen und infolgedessen besonders konzentrierte Lösungen herzustellen, mit deren Hilfe man imstande ist, Fäden zu erzeugen, die eine mit der Seide vergleichbare Elastizität besitzen, d. h. eine derartige Elastizität, die gestattet, die Fäden auch nach dem Erstarren bis zu dem gewünschten Feinheitsgrad auszuziehen.

Das Verfahren ist im wesentlichen dadurch gekennzeichnet, daß reines Fibroin, das in bekannter Weise durch Degummierung von natürlicher Seide oder Seidenabfällen erhalten wird, in einer wäßrigen Lösung der durch Einwirkung von Ammoniakgas auf eine Lösung von Nickelsulfat erhaltenen violetten Kristalle unter Zusatz einer geringen Menge Natronlauge aufgelöst wird; die auf diese Weise erhaltene Lösung wird versponnen und in geeigneter Weise gefällt. Sie liefert elastische Fäden, die nunmehr ausgezogen werden, bis sie den gewünschten Feinheitsgrad erlangt haben, wobei gleichzeitig ihr Glanz und ihre Gleichförmigkeit erhöht werden.

Bei der praktischen Ausführung des Verfahrens verfährt man folgendermaßen:

Die Seide oder die Seidenabfälle werden zunächst nach einem beliebigen bekannten Verfahren zwecks Entfernung der natürlichen oder von den Vorbehandlungen stammenden Verunreinigungen degummiert. Das auf diese Weise erhaltene Produkt ist reines Fibroin, das gut gespült wird. Dieses Fibroin muß nunmehr in dem oben erwähnten besonderen Lösungsmittel aufgelöst werden.

Um dieses Lösungsmittel darzustellen, leitet man Ammoniakgas in eine Lösung, die in 100 g Wasser ungefähr 20 g Nickelsulfat enthält. Während der Einwirkung des Ammoniakgases scheiden sich aus der Lösung kleine violette Kristalle ab, die man abtrennt und in 100 g Wasser auflöst. Man fügt der erhaltenen Lösung dann unter den angegebenen Mengenverhältnissen 3—4 g Natronhydrat zu.

In diesem Lösungsmittel löst man das Fibroin auf; wie bereits angegeben, löst sich dieses in Mengenverhältnissen von 25—30 % auf unter Bildung einer konzentrierten Lösung, die leicht versponnen werden kann. Man fügt der Lösung zweckmäßig 3—4 g

Glyzerin zu, filtriert und verspinnt in üblicher Weise durch Fälen in verdünnter Schwefelsäure oder dgl.

Die erhaltenen Fäden werden nach dem Erstarren allmählich ausgezogen, bis sie die gewünschte Feinheit erhalten haben. Sie können nach dem Waschen den weiteren gewöhnlichen Behandlungsweisen, z. B. dem Färben, Bleichen usw. unterworfen werden.

Das beschriebene Verfahren weist den wesentlichen Vorteil auf, daß die Lösung der natürlichen Seide oder der Seidenabfälle viel länger aufbewahrt werden kann, da sie viel weniger gärfähig als die nach dem bekannten Verfahren erhaltene Lösung ist. Außerdem ist die Konzentration der Lösung viel höher, was sich leicht infolge der viel größeren Metallmenge erklären läßt, die das Lösungsmittel im Vergleich zu den in gewöhnlicher Weise durch Auflösung eines Oxyds oder eines Hydrats in einer wäßrigen Ammoniaklösung erhaltenen Ammoniakverbindungen enthält, die nur soviel Metall aufnehmen können, als der in Lösung befindlichen, gegebenen Ammoniakmenge proportional ist.

Bei dem oben beschriebenen Verfahren ist besonders die Anwendung der Kristalle, die durch Einwirken von Ammoniakgas auf Nickelsulfat in Lösung erhalten werden, als Lösungsmittel erwähnt worden. Man kann jedoch das Nickelsulfat auch durch ein anderes Metallsulfat, das bekannte analoge Eigenschaften besitzt, z. B. durch Kupfer- oder Kobaltsulfat, oder ein anderes lösliches Salz dieser Metalle ersetzen, ohne daß das Verfahren an sich eine Veränderung erfährt.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung von Fäden aus reinem Fibroin, dadurch gekennzeichnet, daß das Fibroin unter Zusatz einer geringen Menge Natronlauge in der wäßrigen Lösung derjenigen Kristalle aufgelöst wird, die durch Einwirkung von Ammoniakgas auf eine Lösung von Nickelsulfat oder Kupfersulfat oder einem anderen gleichartigen Sulfat oder anderen Salzen dieser Metalle erhalten worden sind, worauf die so erhaltene konzentrierte Lösung von reinem Fibroin auf bekanntem Wege in Fäden übergeführt wird.

2. Ausführungsweise des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die nach dem Verfahren des Anspruches 1 dargestellten elastischen Fäden nach dem Erstarren stufenweise ausgezogen werden, bis sie in den gewünschten Feinheitsgrad

übergeführt sind, unter gleichzeitiger Erhöhung des Glanzes und der Gleichförmigkeit des Fadens.

Nach Boistesselin und Gay.

334. H. du Boistesselin und Ch. Gay. Verfahren zur Herstellung einer animalischen Kunstseide.

Franz. P. 403 193.

Das Verfahren bezieht sich auf die Verarbeitung tierischer Albuminstoffe wie Kasein, Fischgräten u. dgl. Es werden z. B. 10 g Kasein mit 600—800 g Natronlauge von 30—32° B. behandelt. Das Kasein quillt und löst sich. Die Lösung wird mit Salzsäure, die auf das Zehnfache verdünnt ist, langsam neutralisiert, wobei jeder Überschuß an Säure vermieden wird. Man erhält ein weißes, halb durchsichtiges Produkt, das nach dem Pressen vollständig löslich in kaltem Wasser ist. Die Erfinder nennen dies Produkt „Kaseid“. Ferner werden Fischgräten zunächst durch Salzsäure von Mineralstoffen befreit, und zwar wird auf 1 kg Gräten ungefähr 1 kg Salzsäure von 22° B. genommen, das mit Wasser auf 5° B. verdünnt ist. Die Gräten werden dann mit kaltem Wasser gewaschen und durch Behandlung mit Dampf von vermindertem Druck von Ossein befreit. Danach wird mit Wasser von etwa 60° gewaschen und dann in der oben für Kasein angegebenen Weise weiterbehandelt. Das erhaltene Produkt wird „Fibrisin“ genannt. Eine Lösung von Kaseid oder Fibrisin in Wasser verspinnt sich sehr gut unter wenig erhöhtem Druck und wird durch starke Säuren, Eisenoxydsalze, Kochsalz usw. gefällt. Man erhält einen wasserfesten, nicht brüchigen Faden, der die Eigenschaften der Naturseiden besitzt.

Über künstliche Seide aus Fleisch: s. Kunststoffe, 1. Jahrg. Nr. 11, S. 220.

d) Auf die Herstellung künstlicher Seide bezügliche, allgemeiner Anwendung fähige Verfahren und Apparate.

In Nachstehendem 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.

Spinnverfahren und Spinn- vorrichtungen, Spindüsen, Walzen.

Die Strehlenertschen Spinnapparate.

335. Robert Wilhelm Strehlenert in Stockholm. Verfahren und Vorrichtung zum Spinnen künstlicher Seide.

D.R.P. 96 208 Kl176 vom 10. II. 1897 ab, brit. P. 3832 ¹⁸⁹⁷, amer. P. 702 163, schweiz. P. 13 695.

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, so daß infolgedessen die Möglichkeit eines kontinuierlichen Betriebes gegeben ist.

Die Vorrichtung ist in Fig. 155 und 156 im Vertikalschnitt dargestellt, und zwar zeigt Fig. 155 eine Vorrichtung für nicht kontinuierlichen, Fig. 156 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 sind und in entsprechen-

den Öffnungen eines gemeinsamen, in dem Gestell F gelagerten
Zahnrades D, das mittels einer geeigneten Triebvorrichtung E

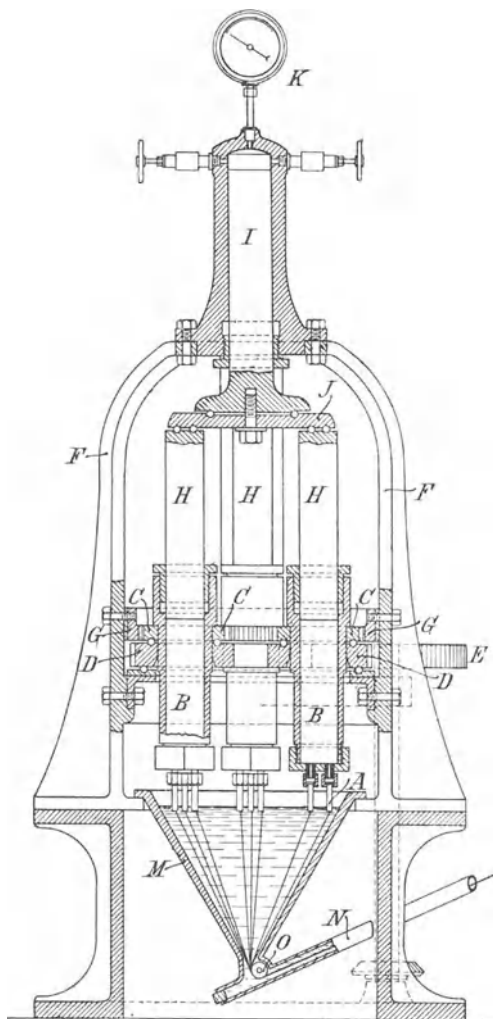


Fig. 155.

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, so daß die Zylinder B bei der Umdrehung des Zahnrades D sowohl eine

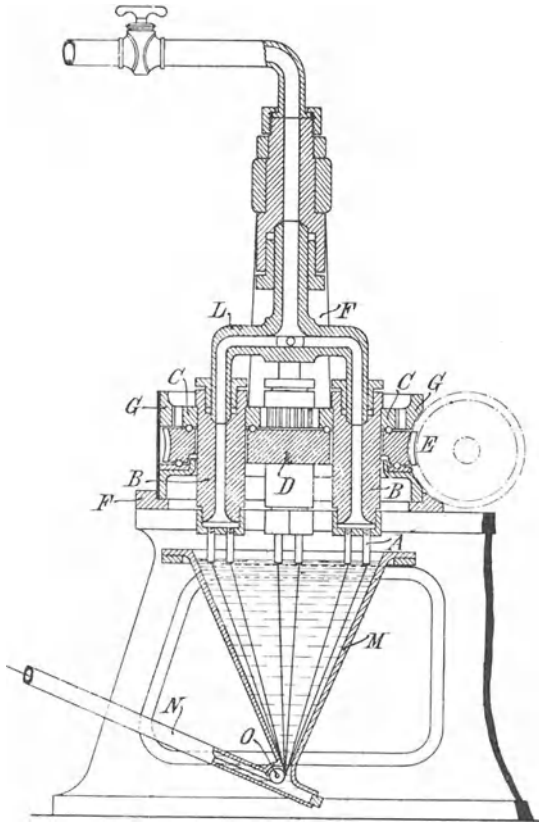


Fig. 156.

kreisförmige Bewegung als auch eine in dieser Kreisbahn rotierende Bewegung erhalten. In den Zylindern B (Fig. 155) 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 Aus-

dressung kann nach Beobachtung des Druckes der hydraulischen Leitung am Manometer K geregelt werden. Die in Fig. 156 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 Röhrende (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, so daß 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 aus-

treten, 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.

336. Robert Wilhelm Strehlenert in Stockholm. Vorrichtung zum Spinnen künstlicher Seide.

D.R.P. 101 844 Kl. 76 vom 10. XII. 1897, Zus. z. D.R.P. 96 208, brit. P. 58 ¹⁸⁹⁹, schweiz. P. 17 950.

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. 157 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

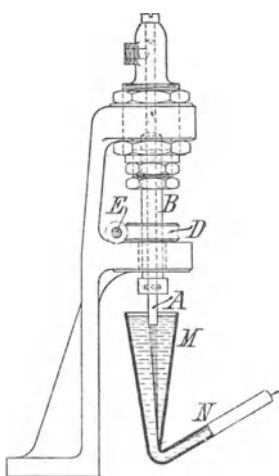


Fig. 157.

in der Drehachse des Mundstücks liegen, so werden die Löcher bei der Umdrehung des Mundstücks um sich selbst sich 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.

Patentanspruch: Eine Vorrichtung zum Spinnen künstlicher Seide der durch Patent 96 208 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.

337. Robert Wilhelm Strehlenert in Stockholm. Vorrichtung zum Spinnen künstlicher Seide.

D.R.P. 102 573 Kl. 76 vom 10. XII. 1897, zweiter Zus. z. D.R.P. 96 208, schweiz. P. 17 950.

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Vorrichtung zum Spinnen künstlicher Seide nach dem durch Patent 96 208 (s. S. 463) 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. 467) 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. 158 dargestellt.

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

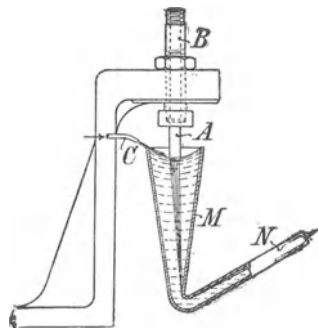


Fig. 158.

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 Zufußrohr 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 96 208 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.

338. Robert Wilhelm Strehlenert in Djursholm (Schweden).
Vorrichtung zum Auffangen von Textilfasern beim
Spinnen von künstlicher Seide.

D.R.P. 143 763 Kl. 29b vom 10. IV. 1902, brit. P. 28 364 ¹⁹⁰²,
amer. P. 716 138.

Vorliegende Erfindung betrifft einen Apparat, mittels dessen die Arbeitsweise der in der Patentschrift 102 573 (s. vorstehend) beschriebenen Vorrichtung, bei welcher eine Drehung der Koagulationsflüssigkeit in der wagerechten Ebene durch tangential 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 Fadenabzugs 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 159 und 160 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 Koagulierungs-

flüssigkeit in den Trichter B bringen soll, wird am besten tangential zur Peripherie des Trichters B angeordnet. Die Koagulationsflüssigkeit 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

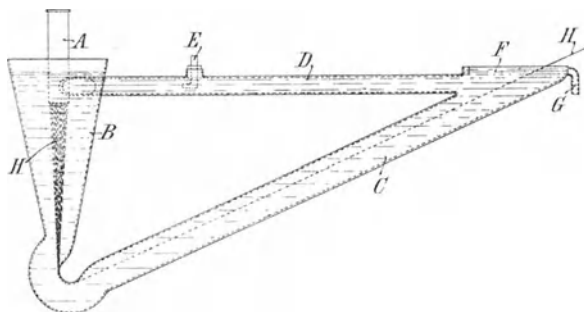


Fig. 159.



Fig. 160.

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 Anordnung 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.

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 dgl. Die überflüssige Koagulierungsflüssigkeit fließt durch Abfluß G ab.

Patentansprüche: 1. Vorrichtung zum Auffangen von in ein Koagulierungsgefäß 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 Zufußrohr für die Koagulierungsflüssigkeit derartig in die Rückleitung einmündet, daß erstere nach dem Spinntrichter hin geleitet wird, zum Zweck, den Umlauf der Flüssigkeit einzuleiten bzw. 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.

339. Robert Wilhelm Strehlenert in Berlin. Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Seide.

D.R.P. 148 038 Kl. 29b vom 9. IV. 1903.

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.

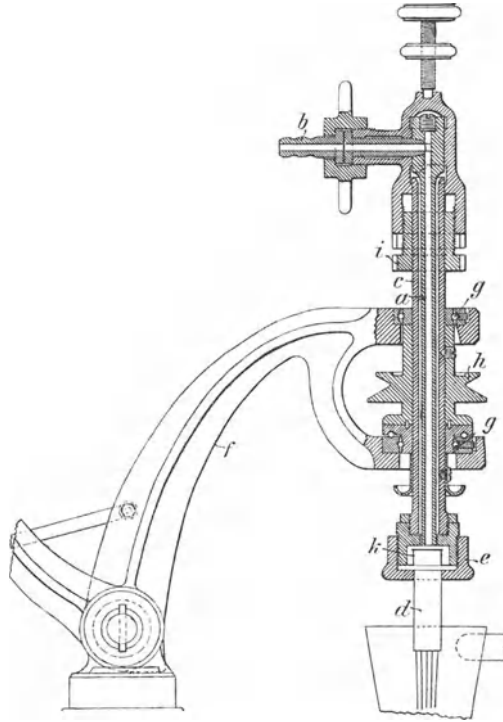


Fig. 161.

In Fig. 161 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 Zwischenraumes, 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 wirkendes Druckes nicht wieder nach unten zum Mundstück gelangen kann.

Patentanspruch: Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Seide mit drehendem Preßmundstück, dadurch gekennzeichnet, daß die Zuführung der Seidenlösung mittels eines feststehenden Rohres (a) bewirkt wird, welches von einem sich drehenden, oben in einer Stopfbüchse geführten, das Preßmundstück tragenden Mantel umgeben ist.

Die Tophamschen Vorrichtungen.

340. *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. 125 947 Kl. 29 a vom 22. XII. 1900 und 127 046 Kl. 76 c vom 22. XII. 1900, brit. P. 23 157¹⁹⁰⁰, amer. P. 702 382, schweiz. P. 24 301.

Vorliegende Erfindung bezieht sich auf Vorrichtungen, durch welche Gespinnstfäden aus Lösungen von Zellulose oder anderem 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. 162 stellt die allgemeine Anordnung der Vorrichtungen dar. Gegenstand der Erfindung ist die Vorrichtung zum Filtrieren und Entlüften der Lösung und die Vorrichtung, durch welche die gebildeten Fäden versponnen und in Strähne geformt werden. Erstere (A) ist in Fig. 164 im Querschnitt dargestellt;

Fig. 163 zeigt einen Schnitt durch das Rohrstück, an welchem das Filter drehbar angelenkt ist; Fig. 165 veranschaulicht im Aufriß und teilweise im Schnitt die Vorrichtung C zur Herstellung der Strähne; B (Fig. 162) ist ein Gefäß für die Absetzlösung ¹⁾, aus welcher die Fäden zur Spinnvorrichtung gelangen.

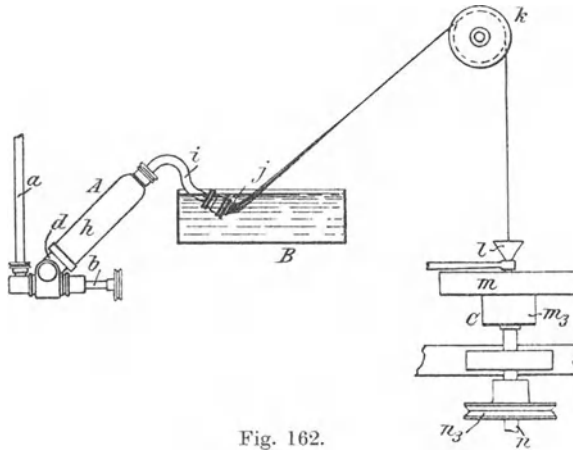


Fig. 162.

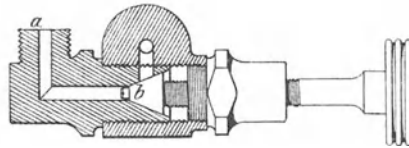


Fig. 163.

Die Lösung tritt aus der Zuleitung a in ein Rohrgehäuse mit Ventil b. In einem seitlichen Ansätze des Gehäuses ist ein Gelenkstück d drehbar und durch eine Schraube e feststellbar angeordnet. 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.

¹⁾ Fällflüssigkeit!

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

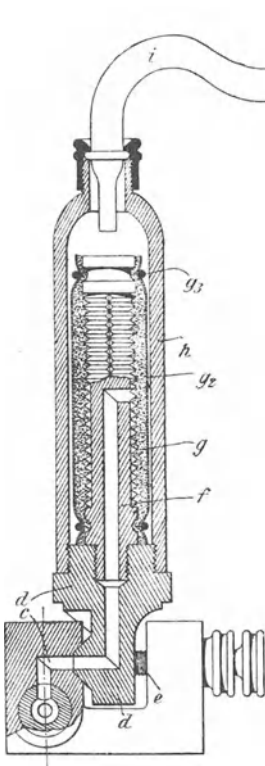


Fig. 164.

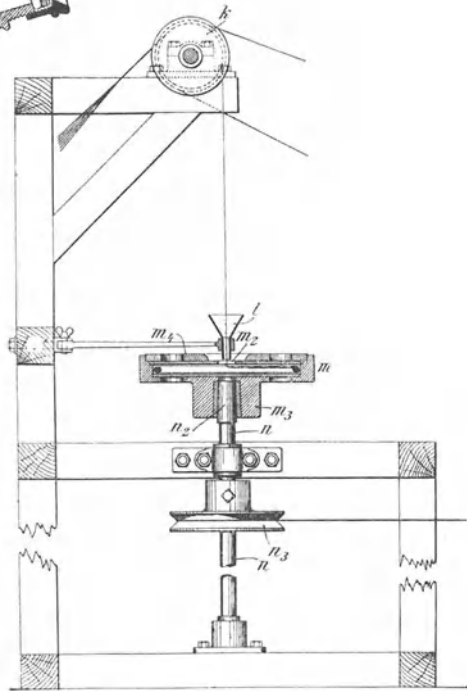


Fig. 165.

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 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 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_2 in eine Trommel m eingeführt, welche sich mit großer Geschwindigkeit dreht. Hierdurch werden die einzelnen Fäden versponnen und infolge der Zentrifugalkraft gezwungen, sich in 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_3 von dem kegelförmigen oberen Teile n_2 der Welle n getragen wird, die mit der Treibrolle n_3 versehen ist. Die Trommel m trägt einen Deckel m_4 , 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 dgl., 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 Baumwollage (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 (m₂) versehene Trommel (m) abhebbar auf dem Endzapfen einer angetriebenen Welle (n) sitzt.

341. Charles Fred Topham in Kew-Gardens (Engl.). Vorrichtung zum Regeln des Zuflusses von flüssigen oder halbflüssigen Stoffen.

D.R.P. 138 507 Kl. 29 b vom 21. V. 1901, brit. P. 10 029 ¹⁹⁰¹,
österreich. P. 12 388.

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.

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. 166) in Fäden austreten soll, wird mit Hilfe von Pumpen durch das

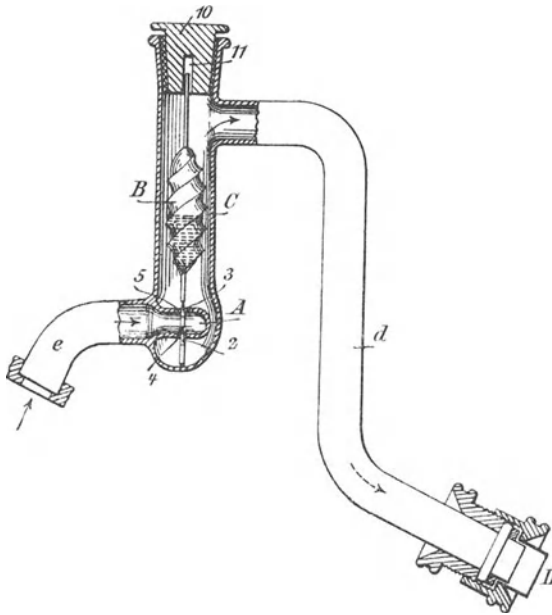


Fig. 166.

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 dgl. 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.

342. Dr. Edmund Thiele in Barmen. Verfahren und Vorrichtung zur Aufsammlung und Weiterverarbeitung von künstlicher Seide.

D.R.P. 133 427 Kl. 29 a 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 gleich-

mäßige Einwirkung der verschiedenen Flüssigkeiten, mit denen die abgeschiedenen Fäden behandelt werden.

Diese Übelstände sollen durch den Erfindungsgegenstand beseitigt werden, dessen wesentliche Teile aus den nachfolgenden Patentansprüchen ersichtlich sind.

Patentansprüche: 1. Ein Verfahren zur Aufsammlung von künstlicher Seide, dadurch gekennzeichnet, daß man die Seidenfäden in einem mit Flüssigkeit gefüllten zylindrischen Gefäße (Spinntopf) herabsinken läßt, dessen Weite etwa dem Durchmesser der durch freiwillige Lagerung der Fäden entstehenden regelmäßigen Schraubenwindungen entspricht, wobei die Fäden unmittelbar im Spinntopf gesponnen oder nach dem Spinnen und nach Bedarf nach Abstreifen von einer die Fäden von den Spinnöffnungen abziehenden Walze aufgesammelt werden können.

2. Ein Spinntopf zur Ausführung des unter 1. beanspruchten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß dessen Boden kegelförmig erhöht ist, um die Ablagerung des Fadens in Schraubenwindungen 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 Höherwerden 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 aufgesammelten Fäden im Spinntopf selbst weiter behandeln zu können.

6. Ein Spinntopf zur Ausführung des unter 1. beanspruchten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß er zwecks Zwirnsens 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 heraustretenden Fäden ein Verzwirnen der letzteren zu erzielen. (2 Zeichnungen.)

343. Dr. Edmund Thiele in Barmen-Rittershausen. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Seide.

D.R.P. 148 889 Kl. 29 b vom 25. XII. 1902, brit. P. 16 588 ¹⁹⁰³,
österreich. P. 18 082, franz. P. 334 507, schweiz. P. 29 680, amer.
P. 750 502.

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 und dgl. 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 Durch-

laufen der hängenden Flüssigkeitssäule sich sofort ohne Richtungsänderung außerhalb des Bades befindet und infolge dieser sofortigen Zugänglichkeit bequem weiter behandelt, insbesondere aufgewickelt werden kann.

Fig. 167 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 gelenkig angesetzten Trichterrohr *d* und wird hierbei durch das

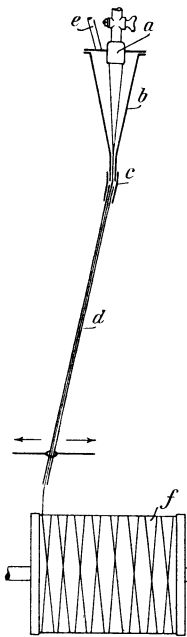


Fig. 167.

darin enthaltene Fällbad zum Erstarren gebracht. Zur steten Erneuerung des Fällbades und zur besseren Führung des Faserbündels 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.

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*).

enden in die Fällflüssigkeit eintauchen. Je nachdem man also den Flüssigkeitsspiegel am einen oder am anderen Ende des Knierohres höher hebt, kann man den Flüssigkeitsstrom in entgegengesetzten Richtungen durchfließen lassen.

Fig. 168 stellt beispielsweise eine Ausführungsform der neuen Vorrichtung schematisch dar.

Die Spinnlösung tritt durch Spinnbrause a in Fadenform in das Spinngefäß b ein. Der Faden durchläuft dieses Gefäß und wird hierauf auf die Walze c aufgewickelt. Die Fällflüssigkeit fließt vom Sammelbehälter d in den offenen Hilfsbehälter e, dessen Flüssigkeitsspiegel durch das Überfallrohr f konstant erhalten wird, und tritt durch Rohr g in das oben geschlossene Spinngefäß ein, um dieses zu durchlaufen und schließlich aus dem Untersatz h abzufließen.

Bei der dargestellten Ausführung ist der Spiegel im Hilfsbehälter etwas höher als derjenige im Untersatz h, so daß die Fällflüssigkeit in der beschriebenen Richtung fließt. Senkt man dagegen den Flüssigkeitsspiegel in e durch Tieferstellung des Überfallrohres f oder des ganzen Behälters, so wird der Flüssigkeitslauf umgekehrt. Man muß dann die Fällflüssigkeit aus dem Sammelbehälter d unmittelbar in den Untersatz h abfließen lassen.

Patentanspruch: Ausführungsform der Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Seide nach Patent 148 889, dadurch gekennzeichnet, daß das Spinngefäß (b) heberartig mit einem tiefer stehenden Hilfsbehälter (e) in der Weise verbunden ist, daß die Fällflüssigkeit aus dem Hilfsbehälter in das Spinngefäß oder umgekehrt gesaugt wird, je nachdem der Flüssigkeitsspiegel im Hilfsbehälter höher oder tiefer als im Spinngefäßuntersatz (h) liegt.

Die Cochiussche Spinnvorrichtung.

345. *Friedrich Cochius in Düren, Rhld.* Apparat zur Herstellung von Kunstfäden.

D.R.P. 163 293 Kl. 29 b vom 15. IV. 1902, franz. P. 331 404, brit. P. 9017¹⁹⁰³, österr. P. 24 957, schweiz. P. 34 222.

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.

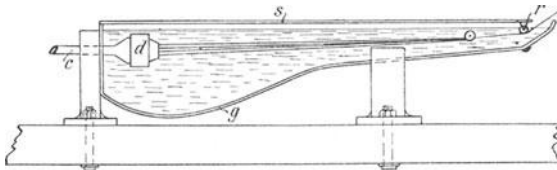


Fig. 169.

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. 169 stellt einen senkrechten Längsschnitt und Fig. 170

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 Haspel usw. in bekannter Weise aufgewickelt oder verarbeitet.

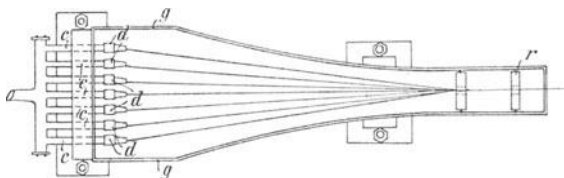


Fig. 170.

Um ein Verdunsten der in die Koagulierungsflüssigkeit 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 austritt, ist eine Rolle *r*, die praktisch mit einer kleinen Einschnürung 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 Koagulierungsflüssigkeit 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 brit. und die franz. Patentschrift beschreiben noch Vorrichtungen, um beim Zuführen der Spinn- und Koagulationsflüssigkeiten den Abfluß der Koagulationsflüssigkeit abzusperren 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.

346. *La Société générale de la soie artificielle Linkmeyer, Société anonyme in Brüssel.* Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Seide.

D.R.P. 168 830 Kl. 29 a vom 21. VI. 1904, österr. P. 28 581.

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 dgl. 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. 171 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.

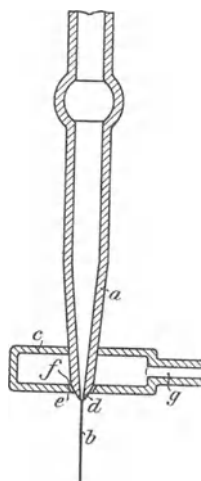


Fig. 171.

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 Seitenkante 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, so daß 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, so daß 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.

347. Rudolf Hömberg in Charlottenburg. Verfahren zur Erzeugung eines besonderen Glanzes auf künstlichen Fäden.

Belg. P. 168 556 vom 17. II. 1903.

Bekanntlich nimmt Baumwollstückware, wenn sie einen Kalander 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 hierzu 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 bzw. 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 erstarrten Fäden durch Laufenlassen gegen Flächen einen veränderten Querschnitt gibt.

Der Spinnapparat von Ryon und Waite.

348. *E. H. Ryon in Waltham und Ch. N. Waite in Lansdowne.*

Apparat zur Herstellung künstlicher Seidenfäden.

Amer. P. 732 784.

Die bekannten Spinnvorrichtungen, welche z. B. durch mit Gewichten belastete Kolben, Preßluft oder dgl. 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, so daß 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. (4 Zeichnungen.)

Das Cooleysche Verfahren.

349. *John Francis Cooley in Boston, Grafschaft Suffolk (Massachusetts).* Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung seidenartig glänzender Gespinnstfasern.

Österr. P. 14 566 Kl. 29 b, amer. P. 745 276.

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 ausgesetzt. Hierbei kann als Ausgangsmaterial u. a. Kolloidium dienen.

Fig. 172 stellt teils in Ansicht, teils im Schnitt eine Form eines Apparates zur Ausführung des Verfahrens dar, Fig. 173 zeigt die Zuführungsvorrichtung in größerem Maßstabe im Schnitt.

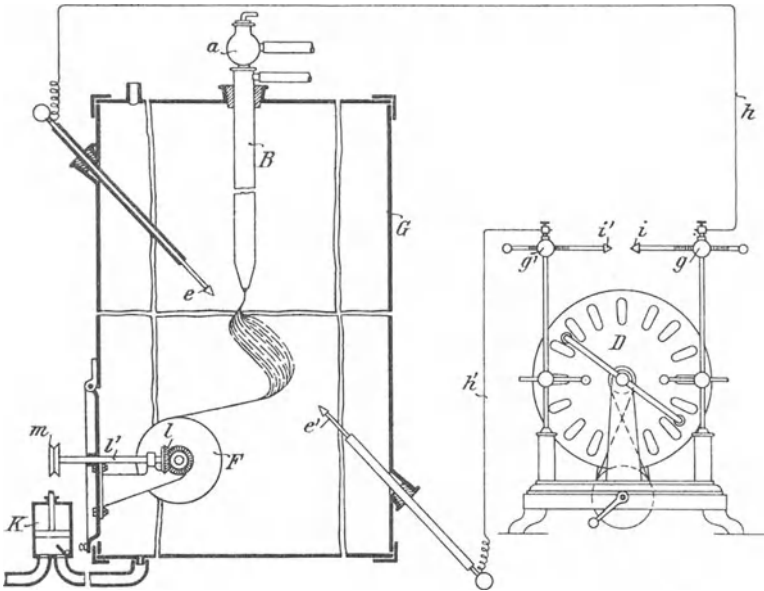


Fig. 172.

Man wendet am besten eine Kolloidiumlösung, 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 Volumprozent 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 Kegel-

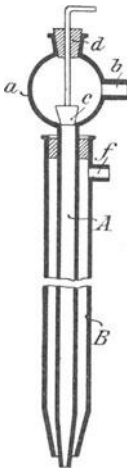


Fig. 173.

ventil 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 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 Entladungsstromes ausgeschiedenen Körpers weich bleibt. Die Mündung des Rohres A (und vorzugsweise auch die Mündung des einschließenden Rohres B) kann konisch sein, so daß 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 Wimhurstsche oder Holtzsche Maschine dar, deren positiver Pol beispielsweise bei g und deren negativer bei g' liegt. Der Pol g ist durch einen Draht h mit der einstellbaren Elektrode e und der andere g' durch Draht h' mit der einstellbaren Elektrode e' verbunden, so daß durch Regelung des Zwischenraumes zwischen den freien Enden der Elektroden e, e' 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' gegeneinander einstellbar angeordnet werden, durch welche das konvektive Feld zwischen den Elektroden e , e' 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 P 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' 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' angezogen werden. Aber bevor die Fasern den Pol e' 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 kon-

vektiven 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 Kollodium, 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.

Die Granquistschen Spinnapparate.

350. Carl Arvid Granquist in Stockholm. Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Seide.

D.R.P. 111 333 Kl. 76 vom 5. I. 1899, österr. P. 5640 Kl. 76, brit. P. 23 729 ¹⁸⁹⁹.

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. 174 zeigt die Seitenansicht einer Ausführungsform der Vorrichtung, Fig. 175 einen Schnitt nach 2 - 2 der Fig. 174 und Fig. 176 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

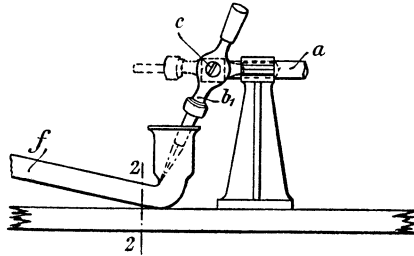


Fig. 174.

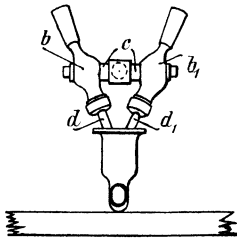


Fig. 175.

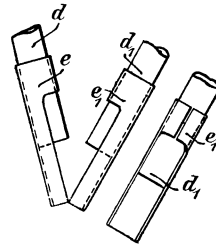


Fig. 176.

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. 175) 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 Mund-

stückhalter können auf dem Flüssigkeitszuleitungsrohr auch nicht drehbar angebracht sein.

Fig. 176 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.

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.

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.

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. 111 248 Kl. 76 vom 5. I. 1899, brit. P. 23 729 ¹⁸⁹⁹) arbeitet in der Weise, daß die Fäden über eine zylindrische, sich drehende Rolle in schräger Richtung geleitet werden.

Vorrichtungen nach Gocher Ölmühle.

351. Gocher Ölmühle, Gebr. van den Bosch in Goch, Rhld.
Vorrichtung zur Herstellung von Fäden, Films und ähnlichen Gebilden aus Lösungen.

D.R.P. 186 203 Kl. 29 a vom 13. VIII. 1905.

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Gebilde, z. B. Fäden, Films aus viskosen Lösungen, bei welcher in bekannter Weise jede einzelne Austrittsöffnung (Düse, Sammeldüse) ausgeschaltet bzw. ausgewechselt werden kann, ohne den Arbeitsgang der Vorrichtung zu stören oder die Vorrichtung ganz abzustellen.

Das Neue besteht in der Einrichtung, die ermöglicht, sämtliche Spinddüsen mit einem Male abstellen zu können.

Die Vorrichtung besteht aus einem wagerechten Rohr d (Fig. 177), welchem die Lösung durch ein Rohr a zugeführt wird. Letzteres ist zweckmäßig mit einer aus feinmaschigem Drahtnetz bestehenden Filtervorrichtung, einem Schauglas, einem Absperrventil p und einem mit Ventil r versehenen Lufteinlaßrohr versehen. Das Rohr d besitzt so viele Öffnungen, als die Lösungen Austrittsöffnungen haben sollen, und ist mit einem bzw. zwei Überwurfsrohren e versehen, die den Öffnungen des Rohres d entsprechende Öffnungen von gleicher Anzahl besitzen, an welchen jedoch Austrittsrohre h angebracht sind. Die ineinander gelagerten oder aufeinander geschliffenen Rohre haben an beiden Enden einen gemeinschaftlichen Verschluß f, der indes so angeordnet ist, daß sich die Überwurfsrohre e mit den an ihren Austrittsöffnungen angebrachten Austrittsrohren h um das Rohr d drehen können. An den Rohren h ist je ein Gelenkhahn i angebracht, der in seiner Fortsetzung ein Gewinde besitzt, in das ein Rohransatz (bzw. Düsenrohr) l aus Glas mit Metallfassung eingeschraubt ist, welches an seinem oberen Ende zweckmäßig noch mit einer Filtervorrichtung m und an seinem unteren Ende mit einer oder mehreren Öffnungen n von dem gewünschten Querschnitt ausgestattet ist.

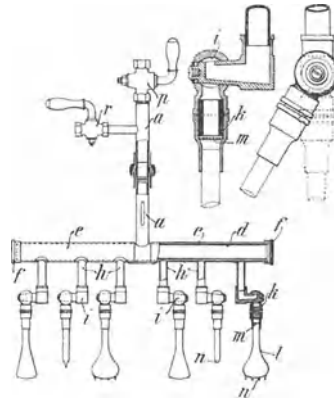


Fig. 177.

Die Vorrichtung arbeitet folgendermaßen:

Wenn die betreffende Lösung in dem Rohr d steht und die Öffnungen der Rohre d und e genau übereinander gebracht sind, so kann die Lösung ungehindert durch die Austrittsrohre h und die entsprechenden Ansätze l austreten. Dreht man indes die Überwurfsrohre e mit den daran befestigten Rohren h soweit, daß die Öffnungen des Rohres d von den Flächen der Überwurfsrohre e bedeckt werden, so ist die Lösung in dem Rohr d eingeschlossen und an ihrem Austritt gehindert.

Durch diese einfache Drehung kann somit die ganze Vorrichtung zum Stillstand gebracht werden.

Soll dieses nicht bewirkt werden, sondern nur ein Düsenrohr bzw. eine Öffnung außer Betrieb gesetzt werden, so wird der betreffende, an dem Gelenkhahn i befindliche Ansatz l hochgeschlagen, wodurch gleichzeitig ermöglicht ist, diesen abzuschrauben und zu reinigen bzw., falls erforderlich, durch einen neuen zu ersetzen.

Soll die ganze Vorrichtung außer Betrieb gesetzt werden, so schließt man den Hahn p und öffnet gleichzeitig den Hahn r, so daß Luft eintreten und die noch in den Rohren zurückbleibende Lösung durch die Öffnungen n ausfließen kann. Man läßt so lange Luft eintreten, bis keine Lösung mehr austritt.

Sodann werden die Ansätze l mittels der Gelenkhähne i nach oben geschlagen, so daß etwa noch in der Vorrichtung verbliebene Lösung nicht mehr zu den Auslaßöffnungen n gelangt, auch werden die Überwurfsrohre e mit den daran befestigten Rohren h nach oben gedreht. Die etwa zurückbleibende Lösung kann nur bis zu dem eigentlichen Trägerrohr d gelangen, so daß man nicht nur die Glasrohre l abschrauben, sondern auch, wenn nötig, die Gelenkhähne i und die Rohre h reinigen kann.

Patentanspruch: Vorrichtung zur Herstellung von Fäden, Films und ähnlichen Gebilden aus Lösungen, bei welcher die Ausschaltung der Düse durch Drehung bewirkt wird, dadurch gekennzeichnet, daß behufs Anordnung beliebig vieler Düsen das Zuffußrohr (a) mit einem Rohr (d) in Verbindung gebracht ist, um das ein zweites, mit mehreren, in bekannter Weise um Gelenkhähne (i) drehbaren Düsen (l) versehenes Rohr (e) drehbar angeordnet ist.

352. Gocher Ölmühle, Gebr. van den Bosch in Goch (Deutschland). Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Fäden. Schweiz. P. 39 711, franz. P. 373 887, brit. P. 3606 ¹⁹⁰⁷, österr. P. 36 922 (Rheinische Kunstseide-Fabrik Akt.-Ges. in Köln a. Rh.).

Bekanntlich werden künstliche Fäden, z. B. künstliche Seidenfäden, dadurch hergestellt, daß eine schleimige, zähe Lösung durch feine Öffnungen getrieben wird und die so entstehenden feinen Lösungsstrahlen mit einer Fällflüssigkeit in Berührung gebracht werden, welche eine Fällung bzw. eine Erstarrung der Strahlen zu Fäden hervorrufft.

Gegenstand vorliegender Erfindung ist nun eine Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Fäden, die eine mit einer Zuleitung versehene Kammer für eine Lösung, aus welcher die künstlichen Fäden durch Fällung hergestellt werden sollen, besitzt, deren Boden zu einander parallele feine Kanäle für den Austritt der Lösung in Strahlenform aufweist. Der obere Teil der Kammer ist von einer zweiten Kammer für eine Fällflüssigkeit umgeben, wobei diese zweite Kammer feine Bodenkanäle besitzt, die zu den Kanälen der ersten Kammer parallel liegen, damit die Strahlen aus allen Kanälen gleiche Richtung haben.

In Fig. 178 ist der Gegenstand der Erfindung in einer beispielsweise Ausführungsform im Vertikalschnitt dargestellt.

b ist eine Kammer, welche eine Zuleitung a besitzt. In ihrem auswechselbaren Boden d, der an der Kammerwand durch Gewinde c befestigt ist, sind feine, zueinander parallele Kanäle d¹ angeordnet. Der obere Teil der Kammer b ist von einer zweiten Kammer g umgeben. Der Boden k dieser zweiten Kammer bildet mit dem oberen Teil der Kammer b ein Stück und stößt bei o flach gegen die äußere Wand von g.

In dem Boden k sind feine Kanäle g¹ angeordnet, die zu den Kanälen d¹ parallel liegen. f ist eine absperrbare Zuleitung zur Kammer g. h ist ein Leitzylinder, der Ansätze i besitzt, auf welche sich der Boden k aufstützt, so daß beide Kammern in den Leitzylinder eingesetzt sind. p soll eine Verschlusskappe bedeuten, die seitliche Kanäle p¹ besitzt.

Die Kammer b ist zur Fällung mit der schleimigen zähen Spinnlösung bestimmt, die Kammer g zur Fällung mit der Fällflüssigkeit. Die aus der Kammer g nach unten austretenden Fällflüssigkeitsstrahlen werden gleiche Richtung haben wie die aus der Kammer b tretenden Lösungsstrahlen. Hierdurch soll verhindert werden, daß die feinen, in der Zeichnung durch ge-

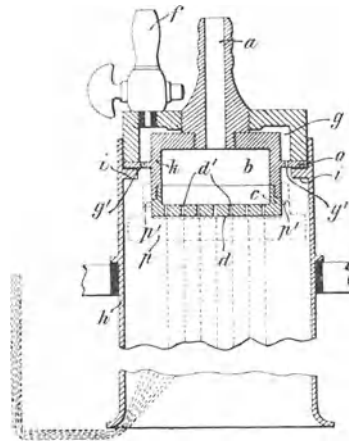


Fig. 178.

strichelte Linien angedeuteten Fäden sich verwirren und etwa vor Erstarrung miteinander verschmelzen, was möglich wäre, wenn die Fällflüssigkeit so zu den Lösungsfäden zugeführt würde, daß sie deren Richtung seitlich beeinflussen könnte. Es soll so möglich sein, einen aus mehreren, z. B., wie in der Zeichnung angegeben ist, 7 Einzelfäden zusammengesetzten Gesamtfaden herzustellen, dessen Einzelfäden nicht miteinander verschmolzen sind.

Da der Boden *d* auswechselbar ist, kann man die Anzahl und die Feinheit der zu erzielenden Fäden abändern.

Es könnten mehrere Lösungs- und Fällflüssigkeitskammern in einem gemeinsamen Leitzylinder angeordnet sein.

Die Höhe der Leitzylinder richtet sich nach der Erstarrungsgeschwindigkeit der Lösung. In vielen Fällen wird eine Höhe von 30—50 cm genügen.

Die Fäden werden unterhalb des unteren Randes des Leitzylinders, der vorteilhaft in einem Gefäß so aufgehängt ist, daß die sich im Gefäß sammelnde Fällflüssigkeit bis zu den unteren Öffnungen der Kanäle *d*¹ reicht, herumgeführt und können dann aufgespult werden.

Vorrichtungen nach Mertz.

353. E. Mertz. Maschine zum Spinnen künstlicher Seide.

Franz. P. 364 912, schweiz. P. 34 741.

Die Maschine gestattet, den Walzen, auf die die gesponnenen Fäden aufgewickelt werden, während des Spinnens eine ver-

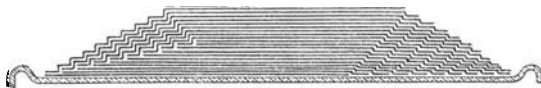


Fig. 179.

schiedene Geschwindigkeit zu geben und dadurch die Nummer des gesponnenen Fadens zu verändern. Es geschieht dies durch Verschieben des die Maschine antreibenden Riemens auf einer konischen Riemenscheibe. Weiter geschieht die Bewickelung der Spulen in der aus Fig. 179 ersichtlichen Weise, was für das

Abspulen vorteilhaft sein soll. Die Spinnöffnungen sitzen auf dem Zuführungsrohr 31 (Fig. 180) und werden durch in der Längsrichtung des kegelförmigen Dornes 37 verlaufende Kanäle 38 und die Umfassung 33 gebildet. 33 ist durch Bajonettverschluß leicht auswechselbar. Eine weitere Reinigung der Kanäle 38 wird dadurch ermöglicht, daß der Dorn 37 an seinem unteren Ende auf einem Gummipolster 41 ruht, gegen das er gedrückt wird, wenn die Kanäle 38 verstopft sind. Dadurch wird zwischen 37 und 33 ein breiterer Raum geschaffen, durch den die Verunreinigungen nach außen weggeführt werden. Oder die Spinnöffnungen befinden sich einzeln oder zu mehreren auf dem nach unten eingebogenen Ende von Glasröhren, die durch eine geeignete Dichtung auf den Zuführungsrohren für die Spinnlösung befestigt sind (Fig. 181). Verunreinigungen oder Luftblasen sammeln sich in dem Ringraum oberhalb der Spinnöffnungen an.

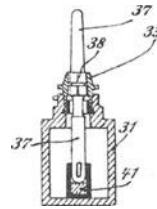


Fig. 180.



Fig. 181.

Die Patente enthalten 12 Zeichnungen.

Diese Vorrichtung ist von dem Erfinder in dem

354. Schweizer. P. 34 741/648

dahin abgeändert worden, daß durch eine besondere Bewegung des Fadenführers die einzelnen Windungen auf den Spulen möglichst parallel liegen und die Fäden der einzelnen Lagen sich in möglichst spitzem Winkel schneiden. (4 Zeichnungen.)

Vorrichtungen nach Friedrich.

355. E. W. Friedrich in Brüssel. Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Fäden.

D.R.P. 172 264 Kl. 29 a vom 8. IX. 1904, brit. P. 17 381 ¹⁹⁰⁵, franz. P. 357 172, österr. P. 30 705, amer. P. 827 434, schweiz. P. 35 080.

Bei dieser Vorrichtung werden die aus Zelluloselösungen durch Einführung in eine Erhärtungsflüssigkeit in bekannter Weise hergestellten einzelnen Fäden durch die Bewegung dieser Flüssigkeit derart zusammengedreht, daß diese Zusammendre-

hung erst erfolgt, nachdem die Fäden bereits erhärtet sind. Es wird so ein Zusammenkleben der einzelnen Fäden vermieden, wie es bei bekannten Vorrichtungen eintreten kann, bei denen die Flüssigkeit in ihrer Gesamtheit in Drehung versetzt wird, so daß schon beim Austritt in diese Flüssigkeit ein Zusammen-drehen der Fäden stattfinden kann. Aus dem Rohr a (Fig. 182) tritt die zur Herstellung der Fäden dienende Masse durch die

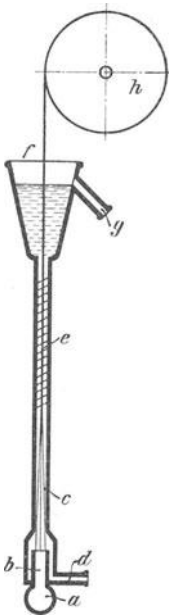


Fig. 182.

mit einer Anzahl feiner Öffnungen versehene Düse b in das Rohr c ein, in das gleichzeitig durch das Rohr d die Koagulierungsflüssigkeit eintritt. Es bilden sich dünne Fäden, die bei dem Hochsteigen im Rohr dadurch zusammengedreht werden, daß der Teil e des Rohres schraubenförmig ¹⁾ ausgebildet ist. Hierdurch wird die aufsteigende Flüssigkeit in Drehung versetzt, wodurch die Fäden umeinander geschlungen werden. Sollte hierbei ein Einzelfaden reißen, so wird er wieder mit um den Hauptfaden geschlungen. Durch geeignete Wahl der Anzahl der Drehungen des Rohres hat man es in der Hand, wie oft man die Fäden umeinander schlingen will, was bei den Vorrichtungen, bei denen die gesamte Flüssigkeit in Drehung versetzt wird, ebenfalls nicht der Fall ist. Der fertige Faden tritt aus dem oberen Teile des Gefäßes bei f aus und wird z. B. mittels der Rolle h weitergeführt. Die Koagulierungsflüssigkeit fließt durch g ab. Die Bewegung des Fadens und der Erstarrungsflüssigkeit kann auch

von oben nach unten oder in anderer geeigneter Weise geschehen, doch ist die Bewegung von unten nach oben am zweckmäßigsten, weil hierbei jede Luftblasenbildung in den Röhren verhindert wird. Auch gestattet diese Bewegungsrichtung dem Faden, seinem Bestreben, infolge seines geringen spezifischen Gewichtes nach oben zu steigen, nachzugeben, was für die Fadenbildung vorteilhaft ist.

Patentansprüche: 1. Vorrichtung zur Herstellung künst-

¹⁾ S. besonders schweiz. P. 35 080.

licher Fäden, dadurch gekennzeichnet, daß die in bekannter Weise aus einer mit kapillaren Öffnungen versehenen Düse in ein Rohr austretenden einzelnen Fäden zunächst in einer parallel dem Fadenlaufe in dem Rohr bewegten Flüssigkeit jeder für sich zum Erstarren gebracht und alsdann durch eine Drehbewegung der Flüssigkeit umeinander geschlungen werden.

2. Ausführungsform der Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Bewegung des Fadens und der Erstarrungsflüssigkeit von unten nach oben erfolgt.

356. E. W. Friedrich in Brüssel. Vorrichtung zur Trennung von Kunstfäden von der Erstarrungsflüssigkeit und zum Aufspulen dieser Fäden.

D.R.P. 172 265 Kl. 29 a vom 8. IX. 1904, franz. P. 357 172, schweiz. P. 35 080.

Um eine möglichst schnelle Trennung der Fäden von der anhaftenden Erstarrungsflüssigkeit zu erzielen und sie alsbald aufzuspulen, läßt man die Fäden auf ein saugfähiges endloses Tuch auflaufen, das fortwährend durch Quetschwalzen von der aufgesaugten Flüssigkeit befreit wird und so seine Saugfähigkeit dauernd behält. Auf dem Tuche liegt in einiger Entfernung von der Stelle, wo der Faden auf das Tuch gelangt, eine Spule auf, die zur Aufwicklung des Fadens dient und, da sie ihre Drehung durch Reibung an dem Tuche erhält, dem Faden weder voreilen noch gegen ihn zurückbleiben kann. (1 Zeichnung.)

Vorrichtung nach Leclaire.

357. Ch. C. Leclaire. Sich drehende Spinnvorrichtung.
Franz. P. 359 026.

Die Vorrichtung, durch die der gebildete Faden sofort gewirnt wird, befindet sich an dem oberen Ende eines sich drehenden senkrecht stehenden Rohres, welches durch den Boden des die Fällflüssigkeit enthaltenden Gefäßes hindurchgeht und an seinem unteren Ende angetrieben wird. Statt in ein Fällbad kann auch in Luft oder einen unter Druck oder Vakuum stehenden Raum gesponnen werden. Die zu verspinnende Lösung wird durch ein seitliches Rohr sehr nahe bei den Spinnöffnungen

zugeführt, um Erhitzung und Zersetzung der Spinnlösung zu vermeiden. Durch einen Hebel kann der Spinnkopf aus dem Fällbade gehoben werden, wenn er gereinigt werden soll. (4 Zeichnungen.)

Vorrichtung nach Linkmeyer.

358. Rudolf Linkmeyer in St. Gilles b. Brüssel. Apparat zur Gewinnung von Kunstfäden.

D.R.P. 222 131 Kl. 29b vom 23. I. 1906.

Die Erfindung betrifft einen Apparat zur Gewinnung von Kunstfäden, bei dem Fadenbruch nicht entstehen kann, und der durch seine große Fadengeschwindigkeit und Schonung des Materials sehr wirtschaftlich arbeitet.

Das Wesen der Erfindung besteht darin, daß das Spinnen der Fäden — von ihrem Eigengewicht unterstützt — durch ein Fließen der Fällflüssigkeit in der Bewegungsrichtung der Fäden, die, nach abwärts gezogen, die Flüssigkeitsmasse in Strömung und Kreislauf versetzen, bewerkstelligt wird, und zwar in der Weise, daß die Fäden die Aufwärtsbewegung der Flüssigkeit nicht mitmachen.

Zur Ausführung dieses Grundgedankens dient eine Vorrichtung, bestehend aus einem Gefäß, das in einen Untersatz hineinragt. Im Innern des Gefäßes sind Röhren angeordnet, in denen die Flüssigkeit und die Fäden sich nach abwärts bewegen. Diese Röhren münden unten ebenfalls in den Ansatz; die obere Mündung dient zur Aufnahme der mit den Spinnöffnungen versehenen Mundstücke. Die ganze zirkulierende Flüssigkeitssäule wird vom Luftdruck getragen.

In der Zeichnung ist der Gegenstand der Erfindung beispielsweise veranschaulicht. Es zeigen:

Fig. 183 einen vertikalen Querschnitt,

Fig. 184 eine Stirnansicht des Apparates.

Der Apparat besteht aus einem langen schmalen Kasten 1, dessen breite Vorder- und Rückwände am besten aus Glasscheiben gebildet werden. Das obere Ende des Kastens 1 ist durch einen Deckel 2 luftdicht abgeschlossen, während das untere offene Ende in den mit der Fällflüssigkeit gefüllten Untersatz 3 hineinragt. Im Innern des Kastens 1 sind ein oder mehrere hohle Glaszylinder 4 senkrecht angeordnet. Diese hohlen Glaszylinder münden unten

ebenfalls in den Ansatz; in das obere Ende ragen die mit Spinnöffnungen versehenen Mundstücke 5 hinein, aus denen die Zelluloselösung in das den Kasten 1 ausfüllende Fällungsbad ausfließt. An den Deckel 2 des Kastens kann das Saugrohr 6 einer Vakuumpumpe angeschlossen werden, um den Kasten 1 durch Ansaugen

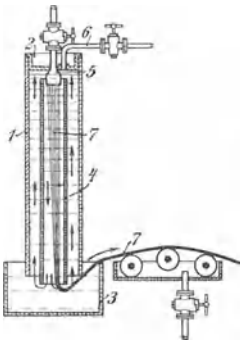


Fig. 183.

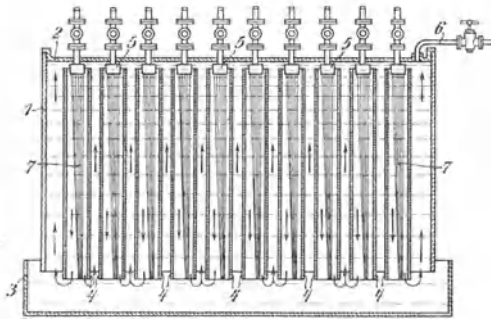


Fig. 184.

mit dem Fällungsbad anzufüllen. In dieser Weise wird die ganze Säule der Fällungsflüssigkeit vom Luftdruck getragen. Die aus dem Mundstück 5 austretenden Fäden 7 werden durch den Glaszylinder 4 abwärts gezogen und nach dem Austreten aus dem Fällungsbad in bekannter Weise über mehrere Reihen Walzen geleitet und nachher aufgewickelt. Durch die kontinuierliche Bewegung der Fäden 7 in den Glaszylindern 4 zirkuliert die Gesamtmenge des Fällungsbad in den letzteren in Richtung der Fadenbewegung. Die Aufwärtsbewegung der Flüssigkeitsmasse erfolgt außerhalb des Rohres 4 im Gefäß 1, wie sie durch die Pfeile angedeutet ist. Diese Aufwärtsbewegung machen aber die Fäden nicht mit. Durch diese Anordnung werden die auf den Fadenabzug störend wirkenden Gegenströmungen in den Glaszylindern 4 vermieden.

Patentanspruch: Apparat zur Gewinnung von Kunstfäden, dadurch gekennzeichnet, daß in einem oben geschlossenen, unten in einen Untersatz (3) hineinragenden, mit Fällflüssigkeit zu füllenden Gefäße (1), welches oben mit einem zur Luftpumpe führenden Rohr (6) versehen sein kann, eine oder mehrere, oben und unten offene, bis in den Untersatz reichende Röhren (4) an-

gebracht sind, in welche am oberen Ende die mit Spinnöffnungen versehenen Mundstücke (5) hineinreichen.

Verfahren nach Cuntz

359. L. Cuntz. Verfahren zur Herstellung von Zellulosegebilden aus Zelluloselösungen.

Franz. P. 383 411.

Wäßrige Zelluloselösungen (z. B. Viskoselösungen, Lösungen von Zellulose in Chlorzink oder Kupferoxydammoniak) werden nicht sofort nach dem Austreten aus der Spinnöffnung koaguliert, sondern zunächst geformt. Dies kann geschehen z. B. in Aceton, Benzol, Petroleum, Schwefelkohlenstoff, Ölen, wie Terpentinöl, überhaupt in Stoffen, die sich mit der Zelluloselösung nicht verbinden und damit keinen Niederschlag geben. Das geformte Gebilde tritt dann in das Fällbad ein, das aus Säuren, Alkalien, Salzlösungen oder Mischungen davon besteht. Die Formung kann auch in der Luft erfolgen. Die gefällten Fäden werden in der üblichen Weise nachbehandelt. Um künstlicher Seide möglichst hohen Glanz zu verleihen, muß nach der Fadenbildung und beim Trocknen jede Kontraktion vermieden werden.

Vorrichtungen nach Dreaper.

360. W. Porter Dreaper in Felixstowe. Verbesserungen an Vorrichtungen zur Herstellung künstlicher Seide.

Brit. P. 13 868 ¹⁹⁰⁷.

Es handelt sich um eine Vorrichtung zur Ausführung des Thieleschen Streckspinnverfahrens (s. S. 172 u. ff.), bei dem zuerst eine schwächere und dann eine stärkere Fällflüssigkeit verwendet wird. Einem aufrechtstehenden, oben geschlossenen Zylinder A (Fig. 185) wird die zu verspinnende Lösung durch E zugeführt. In das Rohr B tritt die schwach wirkende Fällflüssigkeit durch D ein, während die stärker wirkende Fällflüssigkeit durch C zunächst in den Raum zwischen B und A gelangt. Beide Flüssigkeiten durchfließen A in derselben Richtung, ohne sich zu früh miteinander zu vermischen. Es wird dadurch eine gleichmäßige Fällung erzielt.

361. W. Porter Dreaper in Felixstowe. Verbesserungen an Apparaten zur Herstellung künstlicher Seide u. dgl.
Brit. P. 21 872 1908.

Die Vorrichtung ist eine Verbesserung der im britischen Patent 13868 1907 (s. vorstehend) beschriebenen. Die zu verspinnende Lösung wird durch A (Fig. 186) und die Brause M zugeführt. Die erste,

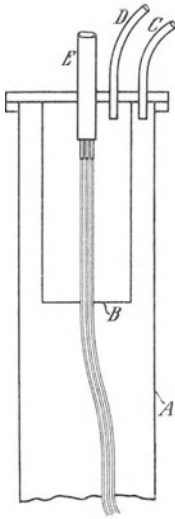


Fig. 185.

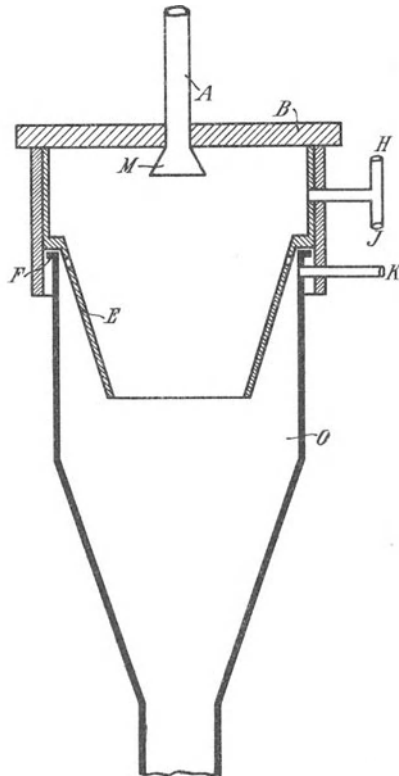


Fig. 186.

schwächere Fällflüssigkeit tritt durch J, die zweite stärkere durch K ein. H dient zum Ansaugen der Lösung und zur Entfernung der Luft aus der Spinnvorrichtung. Aus dem Raum O entweicht die Luft bei F, falls da nicht abgedichtet ist, oder durch Löcher im oberen Teile von E.

Vorrichtung nach Chandelon.

362. Th. Chandelon. Einrichtung zur Herstellung künstlicher glänzender Fäden.

Franz. P. 394 009, brit. P. 19 276 ¹⁹⁰⁸, österr. P. 38 990.

Eine Gruppe von Spinnöffnungen, bei der Herstellung eines Grègefadens z. B. zwanzig, tauchen in eine gemeinsame Rinne, die von der Erstarrungsflüssigkeit durchströmt wird. Der gebildete, aus der Zahl der Spinnöffnungen entsprechend vielen Einzelfäden bestehende Faden wird durch die Rinne auf eine Walze geführt und dort aufgewickelt. Reißt ein Einzelfaden, so wird er durch die Walze, die sich in der Richtung der Füllrinne dreht, mitgenommen und mit den anderen Fäden aufgewickelt. Die Zuführungsrohre zu den Spinnöffnungen sind für sich absperrbar, eine gemeinsame Hauptleitung speist die Zuführungsrohre. (5 Zeichnungen.)

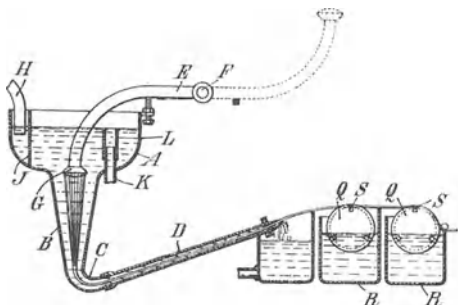


Fig. 187.

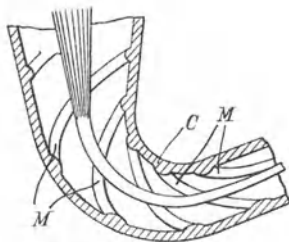


Fig. 188.

Vorrichtung nach Crombie.

363. W. A. E. Crombie. Vorrichtung zur Herstellung von Fäden aus Lösungen.

Franz. P. 405 782, brit. P. 16 557 ¹⁹⁰⁸.

Dem mit einem kegelförmigen Ansatz B versehenen Fälltroge A (Fig. 187) wird die Fällflüssigkeit durch das Rohr H zugeführt, das hinter der durchlocherten Wand J mündet, um Strömungen im Fällbade zu vermeiden. Die Spinnlösung wird durch die Rohre F und E und die Brause G zugeführt. Ein gleichmäßiger Flüssigkeits-

stand in A wird durch das Abflußrohr K und den verschiebbaren Ansatz L aufrechterhalten. Das Rohr D ist innen mit schraubenförmig verlaufenden Wülsten M (Fig. 188)

versehen, die auch durch Rinnen ersetzt sein können, um den Faden vor Berührung mit der Wandung von C und D zu schützen und ihm eine Drehung zu verleihen. Die aus D austretenden Fäden werden über Rollen Q geführt, die in der Richtung der Fäden mit Rillen versehen sind und in Tröge R tauchen, welche bei ihrer Drehung die zur weiteren Behandlung der Fäden nötigen Chemikalien oder Waschflüssigkeit auf die Fäden bringen. Einschnitte S,

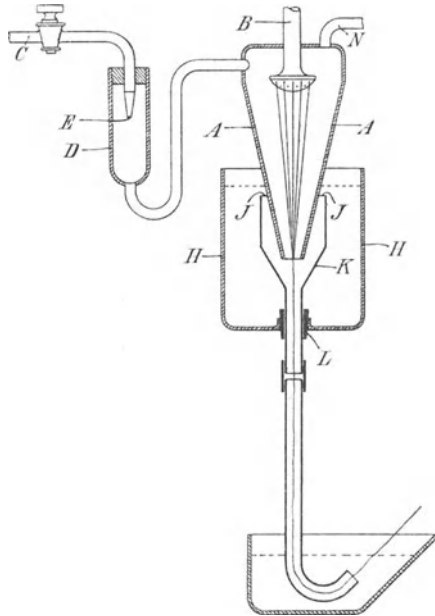


Fig. 189.

die in der Richtung der Walzenachse verlaufen, dienen zur Einführung eines Messers zum Abschneiden der Fäden, falls sie sich verwirren und um die Walzen wickeln.

Vorrichtung nach Crombie und Schubert.

364. W. A. E. Crombie und F. Schubert. Vorrichtung zur Erzeugung von Fäden aus Lösungen.

Franz. P. 409 387, brit. P. 24 922 ¹⁹⁰⁸.

Die Vorrichtung arbeitet mit 2 Fällflüssigkeiten. Dem Behälter A (Fig. 189) wird die erste Fällflüssigkeit von C über das Glasrohr D zugeführt. Die zweite Fällflüssigkeit ist in dem Troge H enthalten, sie reicht höher als J, der Trichter K ist bei L höher und tiefer zu stellen, dadurch wird der Raum J enger oder weiter.

Die Spinnlösung fließt durch B zu. Man füllt durch Saugen bei N den Raum A mit Fällflüssigkeit und schließt N. Dann führt man eine genügende Menge der ersten Fällflüssigkeit so ein, daß das Niveau der zweiten Lösung sich unter dem der zugeführten Zellosose befindet. A und D bilden einen Siphon, und die erste Fällflüssigkeit fließt so schnell aus D ab, als sie durch E zugeführt wird, d. h. so rasch, daß die Lösung in A auf der gewünschten Stärke erhalten bleibt und die zweite Lösung nicht nach A gelangt. Beide Lösungen vermischen sich nur langsam durch Diffusion.

Spinnmaschine nach Borzykowski.

365. B. Borzykowski. Maschine zum gleichzeitigen Spinnen mehrerer Kunstfäden.

Franz. P. 420 682.

Ein gemeinsames Zuführungsrohr für die zu verarbeitende Lösung trägt mehrere Spinnöffnungen, die in ein gemeinsames Fällbad münden. Die Fäden gelangen auf Spulen, die zu beiden Seiten des Fällbades und übereinander angeordnet sind und alle von einer Welle aus angetrieben werden. Die Spulen bewegen sich in Bädern, durch die die Fäden ausgewaschen werden; während eine Spule bewickelt wird, liegt schon eine zweite bereit, die schnell an die Stelle der vollen tritt. Der Apparat soll sehr schnell und ohne Abfall arbeiten. (2 Zeichnungen.)

Spinndüse nach Bernstein.

366. Alexander Bernstein in Berlin. Düse zur Herstellung von künstlicher Seide und ähnlichen Erzeugnissen.

D.R.P. 216 391 Kl. 29a vom 6. II. 1909.

Die Düsen, welche bisher für die Herstellung von künstlicher Seide und ähnlichen Erzeugnissen benutzt worden sind, haben Kapillarlöcher von unveränderlichem Querschnitt, durch welche die gelatinösen Lösungen hindurchgepreßt werden. Hierin liegt ein erheblicher Nachteil; denn der Druck, unter welchem sich die Lösungen befinden, ist für alle Düsen derselbe; die Dehnung des Fadens ist durch die maschinelle Einrichtung gegeben; um also auf einer bestimmten Düse einen Faden von bestimmter Stärke

erzeugen zu können, müßte der Querschnitt der Löcher in der Düse verstellbar sein.

Die Wandungen der Kapillarlöcher sollen glatt sein; und schließlich ist es wünschenswert, daß sich Verstopfungen einzelner Löcher schnell beseitigen lassen.

Allen diesen Anforderungen entspricht die nachstehend beschriebene Düse, von welcher Fig. 190 ein Längsschnitt und Fig. 191 eine untere Ansicht ist.

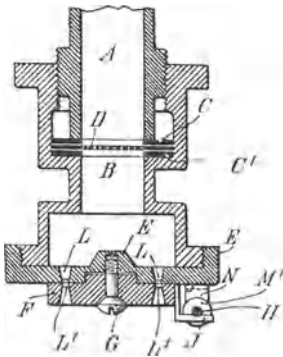


Fig. 190.

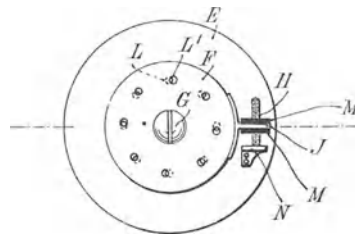


Fig. 191.

A ist ein Rohr, das durch einen Hahn mit dem Hauptrohr verbunden ist, in welchem sich die gelatinöse Lösung befindet. Das Rohr A trägt ein Gewinde, an welchem die Düse B angeschraubt wird. Hierbei werden zwei Lederscheiben C und C¹ zusammengepreßt, zwischen denen sich eine Siebplatte D befindet.

Der untere, erweiterte Teil der Düse trägt zwei Platten E und F, die mit Durchbohrungen L und L¹ versehen sind. Diese Platten können aus Metall, Hartgummi oder irgendeinem geeigneten Material hergestellt sein, welches der chemischen Einwirkung der Lösungen widersteht. Von diesen Platten ist die obere E an der Düse befestigt, die untere F dagegen drehbar angebracht, und zwar so, daß sie durch eine Schraube G an die obere Platte festgezogen werden kann. Die Durchbohrungen L und L¹ stimmen in ihrer Lage in den beiden Platten vollkommen überein; sie sind zylindrisch da, wo die Platten sich berühren, und erweitern sich konisch nach außen.

In der Lage, welche in Fig. 190 angegeben ist, sind daher Öffnungen der Düse vorhanden, welche dem Durchmesser der zylindrischen Durchbohrung entsprechen. In Fig. 191 ist eine Drehung der Platte F angenommen, durch welche die Durchlaßöffnung sich verkleinert, und es sind der Deutlichkeit halber nur die zylindrischen Durchbohrungen gezeichnet. Es ist klar, daß man durch diese Drehung die Durchlaßöffnungen, welche aus zwei Kreisabschnitten bestehen, nach Belieben verkleinern kann, und zwar bis auf Null. Um die genaue Einstellung der Durchlaßöffnungen zu bewirken, trägt die Platte F einen Bügel J, während auf der Platte E eine Schraube H befestigt ist, an der zwei Muttern $M M^1$ den Bügel J bewegen können.

Die Schraube H ist unter Vermittlung eines Konsols N mit der Platte E verbunden.

Der Faden hat in dem Augenblick, in welchem er die Düse verläßt, einen länglichen zweispitzigen Querschnitt, der sich jedoch selbsttätig und namentlich auch infolge der sofort eintretenden Streckung mehr oder weniger stark abrundet. Im übrigen ist es nicht nötig, daß der Faden einen vollständig runden Querschnitt hat, im Gegenteil wird das Aussehen der Kunstseide nicht schädlich durch Abweichen vom runden Querschnitt beeinflusst, wohl aber wird die Wiedergewinnung des Lösungsmittels der Nitrozellulose bei flachem Fadenquerschnitt erleichtert, weil die Oberfläche des Fadens in diesem Falle im Verhältnis zum Querschnitt größer ist als bei kreisrundem Faden.

Da die Durchbohrungen der Platten E und F ziemlich groß sind, hier etwa 2 mm angenommen, so können die Löcher ohne Schwierigkeit ausgeschliffen werden, so daß glatte Wandungen entstehen, während beim Auflösen von eingeschmolzenen Drähten in Glas dies nicht mit Sicherheit zu erreichen ist.

Die beschriebene Anordnung hat noch folgenden Vorteil. Wenn sich eines der Löcher verstopft, so wird die Zweigleitung A durch den Hahn vom Hauptrohr abgeschlossen und die Platte F so gedreht, daß die volle Durchlaßöffnung von 2 mm vorhanden ist. Die Verstopfung ist dann sofort beseitigt, während gegenwärtig die Düsen auseinandergenommen und die Verstopfung durch Auskochen entfernt werden muß.

In solchen Fällen, in denen die Löcher nicht im Kreise, sondern in gerader Linie angeordnet werden sollen, tritt an Stelle der dreh-

baren Platte ein Schieber, dessen Einstellung in gleicher Weise erfolgt.

Patentanspruch: Düse zur Herstellung von künstlicher Seide und ähnlichen Erzeugnissen, gekennzeichnet durch zwei übereinanderliegende und zueinander derartig bewegliche Platten, daß die eine Platte den Querschnitt der Durchlaßöffnungen der anderen zu regeln gestattet.

Spinndüse nach Reents und Eilfeld.

367. Wilhelm Reents und Friedrich Eilfeld in Plauen i. V.

Düse zur Herstellung künstlicher Seidenfäden mit am unteren Ende nach innen kegelförmig erweiterten Öffnungen zum Austritt der Seidenfäden.

D.R.P. 221 572 Kl. 29a vom 30. VI. 1909.

Die Erfindung ist eine Düse zur Herstellung künstlicher Seidenfäden und betrifft eine Einrichtung zum Regeln der Fadenstärke. In der unteren Verschlußplatte der Düse, welcher in bekannter Weise die zur Herstellung der Seide dienende Masse unter Druck zugeführt wird, sind eine Anzahl vorzugsweise konzentrischer, äußerst feiner Öffnungen angebracht, welche sich in bekannter Weise nach innen kegelförmig erweitern, und mit denen dünne, ebenfalls kegelförmig zulaufende und gemeinsam verschiebbare Nadeln im Eingriff stehen, die sich in der Stellung, in welcher sie die Öffnungen völlig freilassen, nicht genau über diesen befinden, sondern sich an deren kegelförmige Wandungen anlehnen. Wird nun eine durch Feder- oder ähnliche Wirkung ständig nach oben gehaltene, sämtliche Nadeln tragende Platte durch ein von der Außenseite der Düse aus mittels eines über einer Skala spielenden Zeigers verstellbares Exzenter nach unten, d. h. nach der Verschlußplatte der Düse hin, gedrückt, so gleiten die Nadelspitzen an den kegelförmigen Wandungen der feinen Öffnungen nach unten und verschließen letztere mehr oder weniger in der Weise, daß sich annähernd halbmondförmige Durchtrittsöffnungen für die Seidenfäden ergeben, so daß sich diese in verschiedenen Stärken erzeugen lassen.

Die Zeichnung veranschaulicht in vergrößertem Maßstabe die Düse zur Herstellung künstlicher Seidenfäden in einer beispielsweise Ausführungsform. Die Fig. 192 und 193 sind Längs-

schnitte in zueinander senkrechten Ebenen bei freien Durchtrittsöffnungen für die Seidenfäden, und Fig. 194 ist ein der Fig. 193 entsprechender Schnitt bei geschlossenen Öffnungen. Die Fig. 195

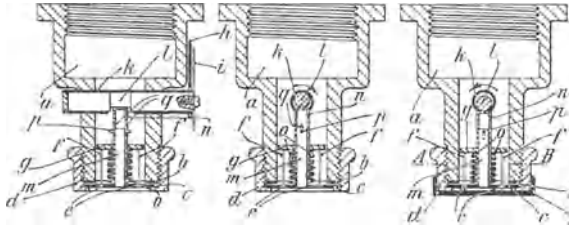


Fig. 192.

Fig. 193.

Fig. 194.

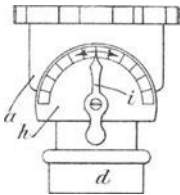


Fig. 195.

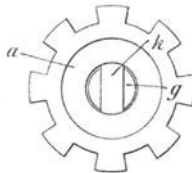


Fig. 196.

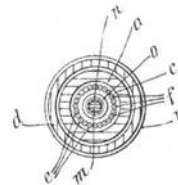


Fig. 197.

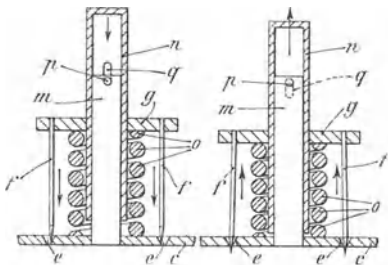


Fig. 198.

Fig. 199.

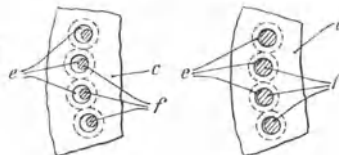


Fig. 200.

Fig. 201.

und 196 zeigen die Vorrichtung in Ansicht und Draufsicht, während in Fig. 197 ein Schnitt nach der Linie A-B der Fig. 194 dargestellt ist. Die Fig. 198 und 199 sind Längsschnitte eines Teiles der Vorrichtung in größerem Maßstabe bei verschiedenen Nadelstellungen, und in den Fig. 200 und 201 ist der Eingriff der Nadel in die kegelförmigen Öffnungen der Verschlussplatte, abermals vergrößert, veranschaulicht.

Auf das untere Ende der in bekannter Weise zum Anschluß an eine Druckleitung oder ein unter Druck stehendes, die zur Herstellung der künstlichen Seidenfäden dienende Masse enthaltendes Gefäß eingerichteten Düse a ist unter Zwischenschaltung einer Dichtung b die Verschlußplatte c aufgesetzt, die in ihrer Lage durch die Überwurfmutter d festgehalten wird. In dieser Platte befinden sich, vorzugsweise in konzentrischer Anordnung, eine Anzahl nach außen enger und sich, wie es auch bei anderen Ausführungen schon üblich ist, nach innen kegelförmig erweiternder Öffnungen e, durch welche die Seidenmasse hindurchgepreßt und mithin zu Fäden geformt wird, die in einem Wasserbade sofort erhärten und zu einem stärkeren Faden vereinigt werden. Wie besonders die Fig. 198, 199, 200 und 201 zeigen, stehen mit diesen Öffnungen feine, nach unten zugespitzte Nadeln f, die an einer gemeinsamen Platte g befestigt sind, derart im Eingriff, daß sich ihre Spitzen in der Höchststellung gegen die kegelförmigen Wandungen der Öffnungen e legen, letztere also völlig freilassen, während sie diese mehr oder weniger verschließen und dem freien Öffnungsquerschnitt eine nahezu halbmondförmige Gestalt geben, wenn sie der Platte c genähert werden, bis in der tiefsten Stellung (Fig. 194 und 199) die Öffnungen ganz verschlossen sind. Es läßt sich also die Fadenstärke durch entsprechende Einstellung der Nadeln beliebig regeln.

Diese Einstellung erfolgt von der Außenseite der Düse mittels eines über einer Skala h spielenden Zeigers i, der mit einer in der nur unten teilweise offenen Büchse k gelagerten Exzenterwelle l starr verbunden ist, so daß das Exzenter ganz nach Belieben von seiner höchsten Stellung (Fig. 192 und 193) aus mehr oder weniger der tiefsten Stellung (Fig. 194) genähert werden kann. Gegen das Exzenter legt sich eine die Platte g tragende und auf einem festen Bolzen m verschiebbare Büchse n, die durch die Feder o ständig nach oben gedrückt wird. Daraus geht hervor, daß je nach der Exzenterstellung die Nadeln f verschieden weit in die Öffnungen e eintreten und daher deren freien, die Fadenstärke bestimmenden Querschnitt entsprechend beschränken. Einesteils zur Geradföhrung der Nadeln und andernteils um ein Abspringen der Büchse n von dem Bolzen m zu verhüten, ist in letzterem ein Stift p angebracht, der sich in länglichen Schlitzten q der Büchse n führt.

Da nun sowohl letztere als auch die in die Öffnungen eingreifenden Nadeln sehr fein ausgeführt sind, und mithin eine Reinigung kaum möglich ist, so muß dafür Sorge getragen werden, daß bei der Unterbrechung der Arbeit die Seidenmasse nicht in den Öffnungen erstarrt und diese verstopft, und zu diesem Zweck ist auch hier wie bei anderen ähnlichen Vorrichtungen noch ein besonderer Deckel r vorgesehen (Fig. 194), der sich luftdicht an die Überwurfmutter d anschließt und demnach, sobald die Düse außer Betrieb gesetzt wird, den Zutritt der Luft zu den Öffnungen e verhindert.

Patentansprüche: 1. Düse zur Herstellung künstlicher Seidenfäden mit am unteren Ende nach innen kegelförmig erweiterten Öffnungen zum Austritt der Seidenfäden, dadurch gekennzeichnet, daß mit den Öffnungen (e) zum Zwecke der Veränderung ihres Querschnitts kegelförmig verlaufende, in verschiedenen Höhen einstellbare Nadeln (f) im Eingriff stehen.

2. Düse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Einstellung der Nadeln mittels einer Exzenterwelle (l) erfolgt, die von außen durch einen über einer Skala (h) spielenden Zeiger (i) drehbar ist und sich gegen eine durch Federwirkung nach oben gedrückte, mit einer die Nadeln tragenden Platte (g) festverbundene Büchse (n) legt, welche auf einem festen, eine Geradföhrung für die Büchse aufweisenden Bolzen (m) verschiebbar ist.

Herstellung von Spinndüsen nach Woegerer.

368. C. Woegerer. Verfahren zur Herstellung von Spinn-
düsen zur Herstellung künstlicher Seide.

Amer. P. 988 424.

Auf dem Umfange eines Glasstabes, der durch Hitze erweicht ist, werden in der Richtung der Achse des Glasstabes feine Metalldrähte eingeschmolzen. Der Stab mit den Drähten wird dann quer zur Achse in feine Scheiben zerschnitten, die in geeigneten Fassungen eingeschmolzen werden. Dann wird durch Säuren das Metall herausgelöst. (6 Zeichnungen.)

Walze nach Röhrens.

369. J. Röhrens, W. Röhrens und H. Röhrens. Glaswalze für das Spinnen künstlicher Fäden.

Franz. P. 364 269, österr. P. 27 038.

Die Walze besteht nicht wie die früher verwendeten ganz aus Glas, sondern nur der zylindrische Teil ist aus Glas, während die Seitenteile, zwischen die der Glasmantel gespannt wird, aus gegen Säuren und Laugen widerstandsfähigem Metall besteht. Das Einspannen des Mantels zwischen den Seitenteilen geschieht durch Zugstangen, die dicht am Mantel angeordnet sind und einen Kautschuküberzug tragen, so daß der Mantel elastisch unterstützt ist. (2 Zeichnungen.)

Vorbehandlung von Zellulose für die Herstellung von Kunstfäden, Herstellung von Zelluloselösungen, Herstellung von Fäden mit besonderen Eigenschaften.

Verfahren nach Glum.

370. Otto Glum & Co. in Düren. Verfahren zur Herstellung in Lösungsmitteln leicht löslicher und leicht lösliche Derivate liefernder Zellulose durch Erhitzen.

D.R.P. 217 316 Kl. 29b vom 16. X. 1908.

Seitdem der Verbrauch an Lösungen der Zellulose und ihrer Derivate in den Fabrikationen von Kunstseide, Zelluloid, rauchlosem Pulver usw. ein bedeutender und immerfort wachsender geworden ist, ist man bestrebt, zur Verbilligung der Fabrikationen die Zellulose in einen Zustand überzuführen, der möglichste Ersparnis an Lösungsmitteln herbeiführt. Man hat dieses Ziel zu erreichen gesucht, indem man inerte Gase von hoher Temperatur oder überhitzten Wasserdampf lange Zeit auf Zellulose einwirken ließ (s. S. 48, Nr. 25). Die Behandlung der Zellulose nach diesem Verfahren leidet aber an dem Übelstande, daß selbst durch langanhaltende Einwirkung, die das Verfahren naturgemäß verteuert, ein gleichmäßiges Produkt nicht erzielt werden kann, da die heißen Gase oder Dämpfe die Zellulose nur schwer und ungleichmäßig durchdringen.

Es ist nun gelungen, ein Verfahren zu finden, durch das die genannten Übelstände vollständig beseitigt werden. Die danach erhältliche Zellulose ist nicht nur für sich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln hochgradig und gleichmäßig löslich, sondern sie liefert auch Derivate, die die gleiche wertvolle Eigenschaft Lösungsmitteln gegenüber aufweisen.

Die Zellulose wird zu diesem Zwecke in ein Bad aus einer höhere Temperaturen vertragenden Flüssigkeit, z. B. Glycerin oder Öl, eingetragen, die die Zellulose leicht und vollständig zu durchdringen vermag, und hierin auf Temperaturen über 100° C. erhitzt. Höhe der Temperatur und Zeitdauer der Erhitzung, die in Wechselwirkung stehen, sind abhängig von der Art der zu behandelnden Zellulose und von ihrer ins Auge gefaßten äußeren Beschaffenheit. Wird die Behandlung längere Zeit fortgesetzt oder die Temperatur über eine bestimmte Grenze hinaus erhöht, so zerfällt die Zellulose, d. h. sie verliert ihre faserige Struktur. Man hat es also in der Hand, den letztgenannten Zustand herbeizuführen oder zu vermeiden.

Beispiele: Man behandelt trockene Baumwolle 3 Stunden lang mit Glycerin bei 120° und erhält so eine leicht lösliche Zellulose, die ihre ursprüngliche Struktur fast ganz beibehalten hat.

Oder man behandelt trockene Baumwolle in einem reichlich Öl fassenden Bade bei 140° länger als 4 Stunden. Es tritt dabei ein die höhere Löslichkeit nicht beeinflussender Zerfall der Faser ein, der sich besonders erst nach dem Entfetten der Zellulose nach bekanntem Verfahren und dem Trocknen bemerklich macht. Bei niedrigerer Temperatur oder kürzerer Zeitdauer der Behandlung bleibt auch in diesem Falle die Struktur gut erhalten.

Nach der Behandlung wird die Zellulose von der betreffenden Flüssigkeit unter deren eventueller Wiedergewinnung befreit und, wenn nötig, gebleicht und getrocknet.

Die auf diese Weise erhältliche Zellulose erfordert zu ihrer vollständigen Lösung nur ungefähr die Hälfte des sonst nötigen Lösungsmittels. Ebenso ist für die daraus nach üblichem Verfahren hergestellten Derivate, z. B. Nitrozellulose, Zellulosexanthogenat u. dgl., nur etwa die Hälfte des sonst gebräuchlichen Lösungsmittels erforderlich, um Lösungen gleicher Konsistenz zu erhalten.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung in Lösungsmitteln leicht löslicher und leicht lösliche Derivate liefernder

Zellulose durch Erhitzen, dadurch gekennzeichnet, daß Zellulose vor ihrer Lösung oder Überführung in ihre Derivate bei Temperaturen über 100° in bei diesen Temperaturen beständigen Flüssigkeiten wie Glycerin oder Öl behandelt wird.

Verfahren nach Opfermann, Friedemann und der Akt.-Ges. für Maschinenpapier-Fabrikation.

371. Dr. Erich Opfermann in Aschaffenburg, Dr. Erich Friedemann in Elberfeld und Aktien-Gesellschaft für Maschinenpapier-Fabrikation in Aschaffenburg. Verfahren zur Reinigung und Vorbereitung von Handels-Holzzellstoff für die Zwecke der Herstellung von Kunstfäden und Nitrozellulosen o. dgl.

D.R.P. 219 085 Kl. 29b vom 16. IV. 1909, franz. P. 402 462, brit. P. 10 604 ¹⁹⁰⁹.

Bei der Herstellung von Kunstfäden und Nitrozellulosen hat sich Holzzellstoff als Ersatz für Baumwolle bisher nur in beschränktem Maße als brauchbar erwiesen, da selbst die besten Handelssorten im Gegensatz zur Baumwolle noch verschiedene Verunreinigungen wie Inkrusten, Holzgummi und Harz enthalten. Diese Verunreinigungen erschweren aber die Verarbeitung des Holzzellstoffes auf obengenannte Produkte erheblich und beeinträchtigen die Beschaffenheit und Eigenschaften der fertigen Fabrikate.

Man hat zwar schon den Vorschlag gemacht, diese Verunreinigungen dadurch zu beseitigen, daß man den Holzzellstoff mit ätzenden Alkalien behandelt. Diese sind zwar geeignet, Inkrusten, Holzgummi und Harz zu lösen, gleichzeitig greifen sie jedoch den Holzzellstoff derart an, daß bei einer nachfolgenden Bleiche eine erhebliche Neubildung von Oxyzellulose eintritt, die einerseits die Darstellung hochnitrierter Zellulosen erschwert und andererseits bei der Kunstseidefabrikation nach dem Kupferoxydammoniakverfahren zur Bildung stark oxyzellulosehaltiger Lösungen von mangelhafter Spinnbarkeit und Viskosität Veranlassung gibt.

Diese Übelstände werden gemäß der Erfindung dadurch vermieden, daß man den Holzzellstoff mit verdünnten Lösungen von kohlen-sauren Alkalien eventuell unter vorsichtigem Zusatz von ätzenden oder Schwefelalkalien unter Druck kocht. Dadurch wird gleichzeitig bei der nachfolgenden Bleiche eine Ersparnis an Bleich-

mitteln um etwa 50 % erzielt. Die Konzentration der Alkalilauge beträgt je nach der Beschaffenheit des angewandten Zellstoffes etwa $\frac{1}{2}$ —2 %, die Kochdauer etwa 3—6 Stunden bei einem Druck von etwa 2—3 Atmosphären. Ein geringer Zusatz von ätzenden oder Schwefelalkalien erhöht die Weichheit des Produktes, ohne seine Festigkeit zu verringern.

Die Ausführung des Verfahrens gestaltet sich beispielsweise so, daß man 50 kg Holz Zellstoff mit 1000 l einer Lösung, die im Liter 10 g wasserfreie Soda enthält, 6 Stunden lang bei 2,5 Atmosphären Druck kocht und darauf den Stoff völlig auswäscht.

Patentanspruch: Verfahren zur Reinigung und Vorbereitung von Handels-Holz Zellstoff für die Zwecke der Herstellung von Kunstfäden und Nitrozellulosen o. dgl., dadurch gekennzeichnet, daß man den Holz Zellstoff mit Lösungen von kohlen sauren Alkalien eventuell unter vorsichtigem Zusatz von ätzenden oder Schwefelalkalien unter Druck kocht.

Vgl. hierzu und zu dem vorher angeführten Patent S. 48, Nr. 25.

Verfahren nach Gocher Ölmühle.

372. Gocher Ölmühle Gebr. van den Bosch in Goch, Rheinpr.
Verfahren zur unmittelbaren Herstellung farbiger Zellulosegebilde.

D.R.P. 178 308 Kl. 29b vom 2. IV. 1905, franz. P. 366 126, brit. P. 6924 ¹⁹⁰⁶, schweiz. P. 35 911, amer. P. 931 634 (O. Müller).

Bei der Herstellung von künstlichen Fäden, Fasern, Streifen, Films oder dgl. aus Zellulose (z. B. Baumwolle, Sulfitzellulose) erhielt man an sich farblose bzw. weiße Zellulosegebilde, welche in beliebiger Weise, ähnlich wie es bei natürlichen Fasergebilden geschieht, gefärbt wurden. Dieses Färben konnte unter Umständen auch dadurch geschehen, daß Zelluloselösungen, aus welchen die Zellulosegebilde hergestellt wurden, mit dem entsprechenden Farbstoff versehen wurden.

Versuche haben nun ergeben, daß man bei Anwendung eines bestimmten Zellulose Rohstoffes, nämlich des aus den Baumwollensamenschalen erhältlichen Zellulosestoffes oder Zellstoffersatzes, unmittelbar farbige Zellulosegebilde wie Films, Fäden und dgl. herstellen kann, was auf Grund der Eigenschaften der sonst zur

Herstellung solcher Gebilde benutzten üblichen Zellulosestoffe nicht vorauszusehen war.

Es ist als überraschend zu bezeichnen, daß der Farbstoff des genannten Zellulosestoffes weder durch das Lösungs-, noch durch das Fällmittel wesentlich beeinflußt wird.

Zur Ausführung des Verfahrens wird die Baumwollensamenschalenzellulose (Zellstoffersatz), in der man bei ihrer Herstellung die gewünschten in ihr vorhandenen Farbmengen belassen hat, in den üblichen Lösungsmitteln (Ätzalkali mit Schwefelkohlenstoff, Schweizers Reagens, Chlorzink) gelöst und die Lösung in bekannter Weise durch geeignete Öffnungen in eine geeignete (z. B. saure) Fällflüssigkeit eintreten gelassen. Die erhaltenen Fäden, Films oder dgl. können je nach Wunsch einer weiteren Behandlung unterzogen werden. Als Fällflüssigkeit kann eine Lösung einer Säure oder saurer Salze, die auch andere Salze enthalten kann, Verwendung finden.

Auf diese Weise erhält man Zellulosegebilde, welche je nach den in der angewendeten Baumwollensamenschalenzellulose bei ihrer Herstellung belassenen Farbstoffmengen in einer vom Rot bis zum zartesten Gelb gehenden Farbe erscheinen.

Die Tiefe der Farbe kann auch dadurch geregelt werden, daß man die entsprechende Menge der bei der Herstellung der Baumwollensamenschalenzellulose erhaltenen alkalischen Farbstofflösung vor, bei oder nach dem Auflösen der genannten Zellulose zusetzt.

Überdies kann die angewendete Baumwollensamenschalenzelluloselösung auch noch andere Zellulose (z. B. Baumwolle) gelöst enthalten, wobei es gleichgültig ist, ob die Schalenzellulose gemischt oder gemeinschaftlich mit der anderen Zellulose gelöst oder die Lösungen getrennt hergestellt und dann gemischt werden. Wesentlich ist immer das Vorhandensein gelöster Baumwollensamenschalenzellulose (Zellstoffersatz).

Dieses für die Herstellung der Zellulosegebilde nach vorliegender Erfindung zu benutzende Ausgangsmaterial (Zellstoffersatz) kann man beispielsweise folgendermaßen erhalten:

Die Baumwollsaatschalen werden, gleichgültig ob ihnen noch Baumwollfasern anhängen oder nicht, in einer Natronlauge von 3—10^o B. einige Stunden gekocht, wobei die Wirkung der Lauge durch Anwendung von Druck befördert werden kann.

Die Kochflüssigkeit wird darauf von der Masse getrennt und diese mit Wasser ausgewaschen. Hiernach kann man die Masse in einem chlorhaltigen Bad (z. B. von Natriumhypochlorit) mit einem Gehalt von etwa 3—4 % wirksamem Chlor zweckmäßig bei etwa 35° C. längere Zeit mazerieren.

Die Masse erhält dadurch eine knorpelartige Beschaffenheit. Je nach der Zeitdauer der Einwirkung gewinnt man auf diese Weise ein Produkt, in welchem mehr oder weniger des dem Ausgangsmaterial anhaftenden Farbstoffes belassen ist, was, wie oben beschrieben, den verschiedenen Färbungsgrad der aus diesem Material herzustellenden Gebilde bedingt. Von dem Chlorbad wird die Saatschalensubstanz getrennt. Es folgt dann ein Auswaschen mit Wasser, dessen Wirkung man gewünschtenfalls durch Anwendung von bekannten Antichlormitteln unterstützen kann. Die so erhaltene knorpelartige Substanz ist nunmehr für vorliegendes Verfahren geeignet.

Durch geeignete Behandlungsweise oder Zusätze, z. B. von Metallsalzen oder Farbstoffen, kann man natürlich die bei dem beschriebenen Verfahren erzielte Naturfarbe noch erheblich abändern.

Patentanspruch: Verfahren zur unmittelbaren Herstellung farbiger Zellulosegebilde, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Lösung von Baumwollensamenschalenzellulose durch Eintreten in eine Fällflüssigkeit unter Benutzung einer entsprechenden Öffnung zu den gewünschten Gebilden formt.

Hinsichtlich der Gewinnung des Zellstoffs s. noch schweiz. P. 42 536.

Herstellung von Fäden aus Zellulose und Schwefelsäure.

Nach Langhans.

373. Rudolf Langhans in Berlin. Verfahren zur Umwandlung von Zellulose in eine formbare Masse durch aufeinanderfolgende Anwendung von Schwefelsäure verschiedener Konzentrationsstufen.

D.R.P. 72 572 Kl. 21 vom 17. VI. 1891, franz. P. 217 557,
amer. P. 571 530.

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Umwandlung von Zellulose in eine formbare Masse durch aufeinanderfolgende

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° 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 % Säurehydrat 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 — 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.

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

D.R.P. 82 857 Kl. 29 vom 16. IV. 1893.

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 Zellosen mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und bei 40° getrocknet. Diese Zellosen 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 gewässelter Schwefelsäure behandelt, und zwar mittels 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 bzw. Zuckerkörper zu verlangsamen bzw. aufzuhalten. Dies erzielt man

1. durch Hinzukneten einer wäßrigen Phosphorsäure von 45 % H_3PO_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 säureabspaltend, 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 bzw. der folgeweisen 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- bzw. 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.

Verfahren nach Hofmann.

375. Dr. Karl Hofmann in München. Verfahren zur Herstellung von Zelluloselösungen, die zur Erzeugung künstlicher Fäden, künstlichen Roßhaars oder von Films geeignet sind.

D.R.P. 227 198 Kl. 29b vom 27. VIII. 1909.

Es ist bekannt, daß Essigsäure auch im wasserfreien Zustand die Zellulose nicht merklich auflöst, während konzentrierte starke Mineralsäuren die Zellulose zwar lösen, aber auch bei gewöhnlicher Temperatur alsbald soweit abbauen, daß sich brauchbare Fäden aus derartigen Lösungen nicht erhalten lassen (vgl. Zeitschrift für Farben- und Textilindustrie 1905, S. 383, und 1907, S. 2).

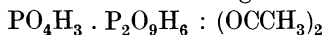
Verwendet man Mischungen z. B. gleicher Volumina konzentrierter Schwefelsäure und Essigsäure, so erhält man allerdings dickflüssige Lösungen; aber auch diese enthalten die Zellulose in stark hydrolysierter Form und lassen sich nicht auf Fäden u. dgl. verarbeiten.

Demgegenüber wurde nun gefunden, daß konzentrierte Phosphorsäure in Mischung mit konzentrierter Essigsäure entsprechend ihrer im Vergleich zur Schwefelsäure schwächeren Säurenatur die Zellulose viel weniger abbaut und doch zu einem zähen Sirup auflöst, aus dem in der üblichen Weise durch Wasser, Laugen, Salzlösungen oder auch durch Alkohole Fäden, Haare oder Films gewonnen werden, die nach Glanz, Festigkeit und chemischer Beschaffenheit den unter dem Namen Glanzstoff und Viskoseseide bekannten Produkten ähnlich sind, wie die nach C. Schwalbes

Angaben in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft 40, 1347 und 4523 bestimmte Kupferzahl = 0,8 zeigt.

Dabei tritt nicht etwa Acetylierung der Zellulose ein; denn von den Acetylzellulosen unterscheidet sich der aus Essigsäure-Phosphorsäurelösung erhaltene Stoff durch seine Unlöslichkeit in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Anilin, durch sein Bindungsvermögen für basische Farbstoffe sowie durch seine Zusammensetzung. Bei Prüfung nach Ost (Zeitschrift für angewandte Chemie 1906, I., S. 995) konnte gebundene Essigsäure nicht nachgewiesen werden.

Das besondere Lösungsvermögen von Phosphorsäure-Essigsäuremischungen für Zellulose beruht wahrscheinlich auf der Bildung von Phosphoessigsäure, die bei tiefer Temperatur in Kristallen von der Zusammensetzung:



daraus abgeschieden werden kann.

Zur Verwendung kommen in dem neuen Verfahren außer konzentrierter Essigsäure, sog. Eisessig, konzentrierte Phosphorsäure, die man aus Phosphorsäure beliebiger Herkunft und Konzentration gewinnen kann. Dabei erhitzt man zweckmäßig so lange, bis ein eingetauchtes Thermometer 220° zeigt, wobei eine teilweise Umwandlung in Pyrophosphorsäure erfolgt. Durch Zusatz von wasserbindenden Mitteln wie Essigsäureanhydrid oder Natriumacetat kann man den Wassergehalt der Mischung auf das erforderliche Minimum herabdrücken. An Stelle der gewöhnlichen, chemisch nicht veränderten Zellulose kann die durch Säuren, Laugen oder Bleichmittel vorbereitete Oxyzellulose oder Zellulosehydrat verwendet werden.

Beispiel: 300 ccm konzentrierte Phosphorsäure werden mit 300 ccm Eisessig vermischt und die Mischung mit 20—25 g Zellulose bei gewöhnlicher Temperatur so lange verrührt, bis eine viskose Masse entstanden ist. Diese läßt sich durch Auspressen aus kapillaren Öffnungen oder engen Schlitzten in die gewünschte Form bringen und durch wäßrige oder alkoholische Flüssigkeiten koagulieren. Zur Erhöhung der Festigkeit und des Glanzes werden Fällern, Waschen und Trocknen unter Spannung vorgenommen.

Patentanspruch: 1. Verfahren zur Herstellung von Zelluloselösungen, die zur Erzeugung künstlicher Fäden, künstlichen

Roßhaars oder von Films geeignet sind, dadurch gekennzeichnet, daß Zellulose, Zellulosehydrat oder Oxyzellulose mit Essigsäure unter Zusatz von Phosphorsäure behandelt werden.

2. Ausführungsform des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphorsäure zum Teil in Form von Pyrophosphorsäure verwendet wird.

Verfahren nach Vereinigte Glanzstoff-Fabriken Akt.-Ges.

376. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken Akt.-Ges. Verfahren zur Herstellung viskoser, beständiger Zelluloselösungen.

Franz. P. 424 621, brit. P. 309 ¹⁹¹¹.

Gewöhnliche Zellulose läßt sich durch ein Gemisch von Ameisensäure und konzentrierter Phosphorsäure in Lösung bringen; Zellulosehydrate, z. B. Abfälle von der Kunstseidenherstellung, lassen sich durch dies Mittel auch in Lösung bringen. Man bringt z. B. in ein Gemisch von 1 kg Ameisensäure von 99 % mit 1 kg konzentrierter Phosphorsäure unter Rühren 200 g entfettete, schwach gebleichte Baumwolle. Ohne daß man weiter zu rühren braucht, ist die Zellulose nach einigen Stunden in eine viskose, schwach bräunliche Flüssigkeit verwandelt. Verwendet man Abfälle von Kunstseide, so ist schon in der halben Zeit ein schwachgelber Sirup entstanden. Die Lösungen dienen in der üblichen Weise zur Herstellung künstlicher Seide.

Verfahren nach Weertz.

377. M. Weertz in Bradford. Verbesserung in der Herstellung von Zelluloselösungen.

Brit. P. 12 422 ¹⁹¹⁰.

Als Ausgangsstoff zur Herstellung der Lösung dienen die sogenannten Pflanzenseiden, z. B. Kapokfaser und Bombaxfaser, die nach dem Entfetten und Bleichen in den bekannten Lösungsmitteln für Zellulose gelöst werden. Die Lösungen sollen sich zu sehr feinen Fäden verspinnen lassen.

Verfahren nach Gebauer.

378. Julius Gebauer in Charlottenburg. Verfahren zur Erhöhung der Elastizität sowie der Festigkeit von künstlichen Fäden, Gespinsten und Geweben aus künstlichen Fäden in feuchtem Zustande.

D.R.P. 232 605 Kl. 29b vom 10. I. 1908, franz. P. 403 264, brit. P. 30 510 ¹⁹⁰⁹.

Die Verwendung von künstlichen Fäden ist bis jetzt wegen ihrer für manche Zwecke nicht genügenden Elastizität und Dehnbarkeit, besonders aber wegen ihrer beim Feuchtwerden stark verminderten Festigkeit eine beschränkte.

Durch das den Gegenstand der Erfindung bildende Verfahren werden diese Übelstände in einem bisher nicht erreichten Grade vermindert und somit ein Fortschritt auf dem Gebiete der Kunstseidenindustrie erzielt. Das Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß man Kunstfäden, Gespinste oder Gewebe aus derartigen Fäden unter Zuhilfenahme von Kautschuk erzeugt oder damit behandelt und darauf vulkanisiert.

Der Kautschuk kann also entweder der Spinnmasse zugegeben werden oder in Lösung auf die aus den Kapillaren beim Spinnen austretenden Fäden oder auch auf die fertigen Fäden oder die daraus hergestellten Gespinste, Gewebe, Geflechte u. dgl. aufgebracht werden. In allen Fällen aber muß die kautschukhaltige Ware vulkanisiert werden, und zwar am einfachsten nach einer der üblichen Methoden mit Schwefelchlorür u. dgl.

Zu diesem Zwecke kann natürlich der Schwefel in geeigneter Form als solcher oder als Schwefelverbindung dem Kautschuk auch unmittelbar beigelegt werden, wobei sofort sowohl Kautschuk als auch Schwefel enthaltende Produkte erhalten werden, die in üblicher Weise vulkanisiert werden können.

Es ist bekannt, Kautschuk ohne nachträgliches Vulkanisieren bei der Herstellung von Kunstfäden u. dgl. zu benutzen. Auf diese Weise gewonnene Produkte weisen indessen mit der Empfindlichkeit des unvulkanisierten Kautschuks verbundene Mängel, wie geringe Lagerfähigkeit, ferner Empfindlichkeit gegen Temperaturschwankungen und gegen die Einflüsse von Luft und Chemikalien auf, Übelstände, die durch das Vulkanisieren beseitigt werden. Dabei werden Elastizität und Feuchtigkeitsfestigkeit der Pro-

dukte durch das neue Verfahren in einem Maße erhöht, wie es bisher mit üblichen Imprägnierungsmitteln nicht möglich war.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Erhöhung der Elastizität sowie der Festigkeit von künstlichen Fäden, Gespinsten und Geweben aus künstlichen Fäden in feuchtem Zustande, dadurch gekennzeichnet, daß die Fäden entweder aus kautschukhaltigen Lösungen gesponnen oder beim Spinnen durch Kautschuklösungen hindurchgeführt oder aber fertige Fäden, Gespinste oder Gewebe mit Kautschuklösungen nachbehandelt und darauf mit geeigneten Vulkanisierungsmitteln wie Schwefelchlorür versetzt und auf übliche Weise vulkanisiert werden.

2. Abänderung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vulkanisierungsmittel den Kautschuklösungen von vornherin beigemischt und in den erhaltenen Produkten in üblicher Weise zur Wirkung gebracht werden.

379. Julius Gebauer in Charlottenburg. Verfahren zur Erhöhung der Elastizität sowie der Festigkeit von künstlichen Fäden, Gespinsten und Geweben aus künstlichen Fäden in feuchtem Zustande.

D.R.P. 235 220 Kl. 29b vom 10. I. 1908, Zus. z. P. 232 605 vom 10. I. 1908, franz. Zusatzp. 11 164/403 264.

Das Wesen des Verfahrens des Hauptpatents (s. vorstehend) besteht darin, elastische und gegen Feuchtigkeit widerstandsfähige Kunstfäden usw. unter Mitwirkung von Kautschuk mit nachherigem Vulkanisieren zu liefern.

Den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildet eine weitere Vervollkommnung dieses Verfahrens in der Weise, daß die in Betracht kommenden Gebilde vor dem Vulkanisierungsprozesse einer Behandlung mit Albumin wie Eiweiß oder Blut- oder Pflanzenserum unterworfen werden, und daß das Albumin durch Dämpfen unter Druck während einer der Stärke der Kunstfäden usw. entsprechenden Zeitdauer, und zwar gleichzeitig mit der Vulkanisierung koaguliert wird.

Durch die Mitverwendung des Albumins wird das Verfahren des Hauptpatents insofern verbessert, als die gleichen Wirkungen mit Kautschuk allein unter Umständen nur bei höherer Temperatur und mit verhältnismäßig viel Schwefel zu erzielen sind, wobei man

Gefahr läuft, die Fasern infolge Bildung von Hartgummi zu verhärten. Auch für das Färben der Fasern ist das neue kombinierte Verfahren von besonderem technischen Werte, weil die Farben besser fixiert werden.

Patentanspruch: Weitere Ausbildung des durch das Patent 232 605 geschützten Verfahrens zur Erhöhung der Elastizität sowie Festigkeit von künstlichen Fäden, Gespinsten und Geweben aus künstlichen Fäden in feuchtem Zustande, dadurch gekennzeichnet, daß die gemäß dem Verfahren des Hauptpatents gewonnenen kautschukhaltigen Gebilde vor dem Vulkanisieren mit Albuminlösungen behandelt werden und das Albumin in ihnen gleichzeitig mit der Vulkanisierung koaguliert wird.

Verfahren nach Bernstein.

380. A. Bernstein. Verfahren und Vorrichtung zum Entfernen von Luft aus Lösungen, die zur Herstellung künstlicher Fäden dienen.

Franz. P. 424 796.

Die von Luft zu befreienden Lösungen werden zentrifugiert und unter Verdrängung der in den Leitungen vorhandenen Luft in vertikal stehende Vorratsgefäße übergeführt. Durch das Schleudern werden auch feste Bestandteile aus den zu verspinnenden Lösungen ausgeschieden, die durch die Luftblasen in der Lösung schwebend erhalten wurden. Die Entfernung der Luft führt zu einer Konzentrierung der Lösung und zu festeren Fäden. Das Verfahren kann kontinuierlich oder intermittierend ausgeführt werden. (3 Zeichnungen.)

Waschen und Trocknen von Kunstfäden.

Verfahren nach Friedrich.

381. Ernst Willy Friedrich in Brüssel. Verfahren zum Waschen und Trocknen von Kunstfäden auf den Spulen. D.R.P. 178 410 Kl. 29a vom 16. VI. 1905, franz. P. 366 793, brit. P. 12 842 ¹⁹⁰⁶, österr. P. 31 802.

Naturgemäß müssen die künstlichen Fäden, wie sich solche z. B. bilden, wenn man eine Zelluloselösung durch feine Öffnungen

in eine Erstarrungsflüssigkeit austreten läßt, aus dieser durch Spulen aufgewunden werden. Da nun aber die Kunstfäden in diesem Zustande eine äußerst geringe Festigkeit haben, so ist es selbstverständlich, daß man das Fadenmaterial in diesem aufgewundenen Zustande zu waschen und zu trocknen versuchte.

Dies bot nun bisher die größten Schwierigkeiten, denn erstens müssen die im Kunstfaden noch enthaltenen Chemikalien auf das sorgfältigste entfernt werden, wenn man den Bestand eines Fadengebildes durch das nachfolgende Trocknen nicht überhaupt in Frage stellen will, und zweitens bieten die ziemlich engen Lagen der Fäden auf den Spulen dem Eindringen der Waschflüssigkeit einen großen Widerstand. Diese Schwierigkeiten hat man wohl bis jetzt dadurch zu überwinden versucht, daß man das Waschwasser in Form eines Regens auf die mit dem Fadenmaterial versehenen Spulen auffallen ließ.

Gegenstand vorliegender Erfindung ist nun ein Verfahren, bei dem die angeführten Schwierigkeiten als überhaupt nicht vorhanden zu betrachten sind, und mittels dessen man ein einwandfreies Fadenmaterial erhält.

Das Verfahren beruht darauf, daß man die Spulen während des Waschens in Umdrehung versetzt, und zwar derart, daß die Waschflüssigkeit durch das ganze Fadenmaterial hindurch gleichmäßig verteilt wird und Zeit hat, auch in die tieferen Lagen einzudringen. Zu diesem Zwecke werden die Spulen um ihre im wesentlichen wagerecht gelegte Achse in langsame Umdrehung versetzt. Hierbei läßt man die Spulen nur teilweise, beispielsweise etwa zur Hälfte, eintauchen. Die Behandlung künstlicher Fäden mit Flüssigkeiten, derart, daß sie innerhalb einer solchen in Umdrehung versetzt werden, ist zwar schon vorgeschlagen worden, aber abgesehen davon, daß es sich dabei weniger um eigentliche Waschverfahren als um eine Koagulierung während des Aufspulens handelte, wurde die Spule vollständig in die Flüssigkeit eingetaucht, wodurch die nachstehend zu erörternde Wirkung nicht erzielt werden konnte. Man verwendet, um zweckentsprechend arbeiten zu können, am besten Spulen von größerem Durchmesser. Dadurch hat man den Vorteil, daß die Fadenlage im Verhältnis zur Fadenmenge sehr dünn ist.

Das Verfahren wird beispielsweise zweckmäßig folgendermaßen ausgeführt.

Wie aus der untenstehenden Zeichnung ersichtlich, in der Fig. 202 einen Querschnitt durch eine Waschvorrichtung, Fig. 203 einen dazu senkrechten Schnitt durch den Waschtrog mit Seitenansicht der Spule darstellt, werden eine oder mehrere derartige Spulen *a*, die mit Fadenmaterial *b* in beliebiger Weise belaufen sind, in einen Waschtrog *c* derart eingesetzt, daß sie sich darin

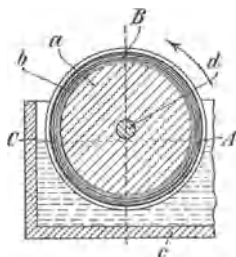


Fig. 202.

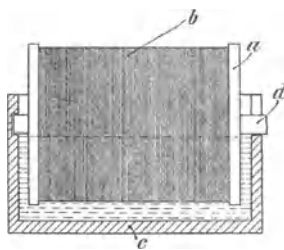


Fig. 203.

um ihre wagerecht liegende Achse *d* drehen können, die durch die Wandung des Waschtroges hindurchgeführt ist und von außen her in beliebiger Weise angetrieben wird. Man läßt dabei die Spulen etwa zur Hälfte eintauchen, so daß die Flüssigkeit nahezu bis an die Achse reicht. Darauf setzt man die Spulen in der Richtung der Fäden so langsam in Umdrehung, daß die Waschflüssigkeit durch die Zentrifugalkraft nicht mitgenommen wird. Gerade auf dieser Langsamkeit der Umdrehung beruht die neue technische Wirkung. Denn da bei der langsamen Umdrehung der Spulen die Zentrifugalkraft fast gleich Null ist, so hat die durch Absorption und Adhäsion mit hochgenommene Waschflüssigkeit genügend Zeit, um in die unteren Fadenlagen einzudringen. Das Waschmittel wird demnach während der Drehung der Spulen eine Eigenbewegung unter dem Einfluß der Schwerkraft ausführen, und zwar wird diese Eigenbewegung, wenn die Umdrehung der Spulen in der Pfeilrichtung erfolgt, der Bewegung der Spulen und damit des Fadenmaterials vom Verlassen der Flüssigkeit bis zum höchsten Punkte des Weges, d. h. also von *A—B*, entgegengesetzt sein. Während der weiteren Bewegung vom höchsten Punkte bis zum Wiedereintritt in die Waschflüssigkeit, d. h. von *B—C*, wird dagegen die Eigenbewegung in derselben Richtung erfolgen wie die Bewegung der Fäden, und die Waschflüssigkeit wird daher der

Bewegung der Fäden voraneilen. Hierdurch wird eine intensive Durchdringung des ganzen Fadenmaterials mit der Waschflüssigkeit erzielt. Auf der anderen Seite hat die eingedrungene und in dem oberen Teile der Umdrehung mitgenommene Flüssigkeit beim Wiedereintreten des Fadenmaterials in die Waschflüssigkeit, also während der Bewegung von C—A durch die Waschflüssigkeit hindurch, infolge der langsamen Drehung ausreichend Zeit, sich durch neue Waschflüssigkeit zu ersetzen, da sie durch die aufgenommenen Chemikalien ein höheres spezifisches Gewicht bekommen hat als die Waschflüssigkeit. Auf diese Weise wird ein vollkommenes und rationelles Auswaschen der Kunstfäden mittels einer sehr einfachen und daher billigen Einrichtung erreicht.

Um die so gewaschenen Kunstfäden zu trocknen, muß man sie auch während des Trocknens auf den Spulen lassen, denn wie schon gesagt, haben die Fäden bis zu diesem Zeitpunkte eine so geringe Haltbarkeit, daß ein praktisch ausführbares Abspulen unmöglich ist. Würde man nun einfach die bewickelten Spulen in einen Trockenraum stellen, so würde sich naturgemäß der Rest der Waschflüssigkeit an der tiefsten Stelle der Spule ansammeln. Die Praxis hat aber ergeben, daß diese Stellen der Kunstfäden später eine geringere Haltbarkeit und auch ein anderes Verhalten Farbstoffen gegenüber haben als die zuerst trocken gewordenen Stellen der Kunstfäden. Um diese Übelstände zu vermeiden, hat es sich als am zweckmäßigsten erwiesen, wenn man den Spulen bei horizontaler Lage der Achsen und in der Richtung der Fäden auch während des Trocknens eine langsame Drehung gibt, so daß der Rest des Waschwassers wohl mit hochgenommen wird, aber Zeit hat, sich gleichmäßig im gesamten Fadenmaterial zu verteilen. Mit anderen Worten, die Drehung muß so langsam sein, daß die Zentrifugalkraft nicht zur Wirkung kommt. Durch diese Art des Trocknens erhält man ein in seiner Festigkeit und seinem Verhalten Farbstoffen gegenüber ganz gleichmäßiges Fadenmaterial, und die Trocknung verläuft noch einmal so rasch als bei Stillstand der Spulen.

Die Anordnung beim Trocknen kann der beim Waschen ganz entsprechend sein, nur sind natürlich die Spulen frei und nicht in eine Flüssigkeit eintauchend gelagert.

Patentanspruch: Verfahren zum Waschen und Trocknen von Kunstfäden auf den Spulen, dadurch gekennzeichnet, daß die

Spulen, die während des Waschens nur teilweise in die Waschflüssigkeit eintauchen, in langsame Umdrehung um die im wesentlichen wagerecht liegende Achse versetzt werden, so daß einerseits beim Waschen die Waschflüssigkeit durch die Zentrifugalkraft nicht mitgenommen wird und in die unteren Fadenlagen einzudringen vermag und andererseits beim Trocknen der Rest der Waschflüssigkeit sich gleichmäßig im Fadenkörper verteilen kann.

Verfahren nach Gocher Ölmühle.

382. *Gocher Ölmühle, Gebr. van den Bosch in Goch, Rhld.*

Verfahren zur Herstellung von künstlichen Fäden.

D.R.P. 188 910 Kl. 29a vom 15. XI. 1905, franz. P. 374 790, brit. P. 4015 ¹⁹⁰⁷ (O. Müller), schweiz. P. 42 026, österr. P. 32 553.

Künstliche Fäden werden bekanntlich aus Zellulose oder dgl. in der Weise hergestellt, daß diese unmittelbar oder nach Umwandlung in Zellosederivate in geeigneten Lösungsmitteln aufgelöst wird und die Lösungen durch Öffnungen von entsprechendem Querschnitt in ein entsprechendes Fällbad geführt werden, wobei die erhaltenen Gebilde zu Fäden erstarren.

Die Nachbehandlung, welche diese Fäden erhalten, soll nun nach vorliegender Erfindung derart ausgeführt werden, daß die Fäden beim Waschen, Färben usw. möglichst unempfindlich gegen Wasser, selbst gegen kochendes Wasser werden, eine größere Festigkeit und Weichheit und den Glanz der Naturseide erhalten.

Zu diesem Zwecke werden gewellte Spulen benutzt, auf welche die erzeugten Fäden aufgespult werden. Hierbei wird der Faden über Kreuz geführt, so daß nur an den Kreuzungsstellen Faden auf Faden liegt und Hohlräume entstehen, durch die die Flüssigkeit in innige Berührung mit dem Faden treten kann.

Durch diese Kreuzwicklung entstehen bei den Spulen Quadrate, die sich bei dem weiteren Aufspulen immer mehr vertiefen. Die Versuche zeigten, daß diese Vertiefungen nur dann eine genügende Einwirkung der für die Nachbehandlung anzuwendenden Flüssigkeiten gestatten, ohne dabei eine schädliche, zu lange Berührung der Flüssigkeit mit den Fäden eintreten zu lassen, wenn gewellte Spulen für diese Kreuzwicklung angewendet werden. Bei Parallelwicklung und Benutzung von glatten Spulen werden die Fäden nur teilweise von den Nachbehandlungsflüssigkeiten beeinflusst,

weil letztere unterhalb des Fadens nicht zirkulieren können. Damit sie wenigstens einigermaßen auf die Gesamtmasse des Fadens einwirken können, muß die Nachbehandlung erhebliche Zeit dauern.

Wendet man Kreuzwicklung bei glatten Spulen an, so können die Nachbehandlungsflüssigkeiten ebenfalls nicht genügend zirkulieren. Sie bleiben in den quadratischen Vertiefungen stehen und üben so eine unerwünschte Wirkung auf die künstlichen Fäden aus.

Man kann deshalb bei Kreuzwicklung auf glatten Spulen nach der Nachbehandlung den Faden nicht mehr richtig abspulen, sondern erhält ein zusammengeklebtes, gewebeartiges Gebilde.

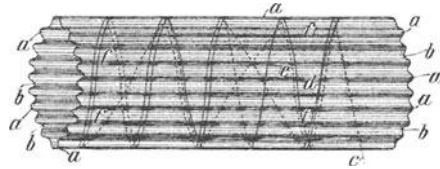


Fig. 204.

Die Nachbehandlung solcher Fäden, die aus beispielsweise 12—80 Einzelfäden bestehen, kann im Strang nicht stattfinden, weil die Fäden sich völlig verwirren und von dem Strang nicht mehr auf Spulen gebracht werden können. Die Anwendung der Kreuzwicklung auf gewellte Spulen hilft allen solchen Übelständen ab, indem die quadratischen Vertiefungen die Nachbehandlungsflüssigkeiten nicht dauernd aufnehmen, sondern ihneneinen leichten, glatten Durchgang gestatten, weil sie nach unten hin in die Oberflächenkanäle der Spulen münden, die nach beiden Seiten hin offen sind und offen bleiben. Da die Fäden, indem sie sich von Wellenrücken zu Wellenrücken ziehen, die Wellenböden überspringen, wird auch jede übermäßige Spannung verhindert.

In Fig. 204 ist in einem Beispiel die Art der Aufspulung des Fadens bei einer gewellten Spule gezeigt, die aus den Wellenrücken a und aus den Wellenböden b besteht. Der künstliche Faden erhält von c aus eine Kreuzführung d, e. Durch die bei dieser Wicklung gebildeten Hohlräume f treten die zum Waschen, Bleichen usw. dienenden Flüssigkeiten.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von künstlichen Fäden, dadurch gekennzeichnet, daß diese unmittelbar nach ihrer Formung auf längsgewellte Spulen mittels Kreuzwicklung aufgespult werden, worauf der so aufgewickelte Faden den üblichen oder gewünschten weiteren Behandlungen, wie Behandlung in Bädern, Trocknen usw. unterworfen wird.

Verfahren nach Henckel von Donnersmarck.

383. Fürst Guido Donnersmarck'sche Kunstseiden- und Acetatwerke in Sydowsaue b. Stettin. Verfahren und Vorrichtung zum Auswaschen und Auslaugen von Garnspulen, insbesondere von solchen, deren Fäden aus Zelluloselösungen bereitet sind.

D.R.P. 187 090 Kl. 29a vom 3. V. 1905.

Den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildet ein Verfahren, um auf Spulen gewickelte Fäden, welche aus gallertartigen Massen durch Fällung entstanden sind, z. B. künstliche Seide, auf möglichst vorteilhafte Weise auszulaugen. Die bisher bekannte gewordenen Arbeitsweisen der Spulenwäscherei bestehen darin, daß man die Spulen einfach in Wasser stellt oder fließendes Wasser über die Spulen strömen läßt, oder aber daß man Wasser auf festliegende oder bewegte Spulen tropfen läßt und das abtropfende Wasser zur Vorwäscherei darunter liegender Spulen benutzt. Die Spulen müssen in letzterem Falle von unten nach oben fortbefördert werden, und es ist eine gründliche Auslaugung nur durch Anwendung von viel Zeit, Wasser und Arbeitskraft möglich.

Die erstgenannte Arbeitsweise ist durch großen Wasserverbrauch unvorteilhaft ausgezeichnet, so daß das Auswaschen im Gegenstromprinzip einen entschiedenen Vorteil bezeichnet. Das oben angegebene Verfahren hat aber den Nachteil, daß durch den erforderlichen Transport während des Waschprozesses und durch die sehr schwer regelbare Fallwirkung der Tropfen Verletzung des Materials nicht ausgeschlossen ist, während andererseits eine gleichmäßige und ununterbrochene Ausscheidung der Chemikalien nicht stattfinden kann.

Den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildet nun ein Verfahren zum Auslaugen derartiger Garnspulen, durch welches diese Auslaugung mit ganz geringem Wasseraufwand und in schonendster Weise erzielt wird, indem man das Auslaugen in Wasser mit dem Gegenstromprinzip ausführt. Dies erreicht man dadurch, daß die übereinander liegenden Gruppen oder batterieweise gelagerten Spulen sich in einem bleibend gefüllten Wasserbehälter befinden und die Auslaugung nach dem Prinzip der Verdrängung nach dem spezifischen Gewicht erfolgt, während die Spulengruppen oder Batterien absetzend oder stetig langsam auf-

wärts rücken. Wesentlich ist, daß die Spulen sich während der Auslaugung unter Wasser befinden.

In der Zeichnung sind zwei Ausführungsformen geeigneter Vorrichtungen für das Verfahren dargestellt, an denen das Verfahren erläutert werden möge. Um möglichst an Raum zu sparen, werden die Spulen reihenweise auf Stäbe oder abgedichtete

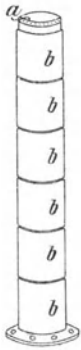


Fig. 205.

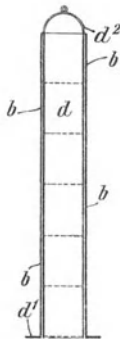


Fig. 207.

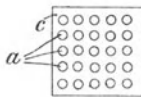


Fig. 206.

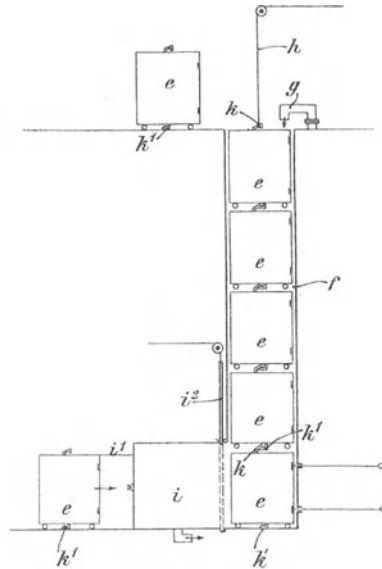


Fig. 208.

Rohre aufgesteckt, welche durch eine Grundplatte verbunden und mit dieser ein geschlossenes Ganzes sind. Zur Erleichterung der Handhabung und der Beschickung solcher Batterien kann die Einrichtung auch so getroffen sein, daß die Spulen außerhalb des Batterie Brettes zunächst auf ein hohles Rohr gesteckt werden, welches unten einen Flansch trägt, um das Herabgleiten der Spulen zu verhindern, und oben mit einem Griff versehen ist. Diese hohlen, mit Spulen beschickten Rohre lassen sich dann leicht dorthin bringen, wo die Batterie Bretter mit den Stäben oder Rohren zum Aufstecken stehen, und es können dann die mit Spulen beschickten Rohre einfach auf die Stäbe usw. aufgesteckt werden. Die fertig beschickten Batterien, in denen sich die

Spulen auf den Stäben oder Rohren aufgesteckt befinden, werden nun in einen Wasserbehälter gebracht, indem das Wasser und die Spulenbatterien sich im Gegenstrome gegeneinander bewegen.

In den Zeichnungen zeigt Fig. 205 ein Einzelrohr a des Batteriebrettes c (Fig. 206), auf das die Spulen b übereinander aufgesteckt sind. Fig. 206 zeigt schematisch ein solches Batteriebrett mit den Rohren a von oben gesehen. Fig. 207 zeigt eine Anordnung, wie oben beschrieben, nämlich ein Hilfsrohr d im Schnitt, welches

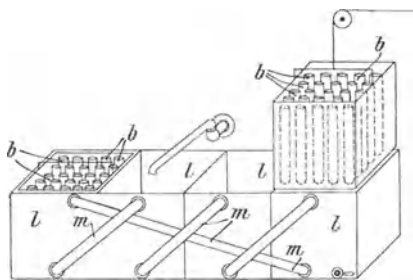


Fig. 209.

an seinem unteren Ende einen Flansch d^1 trägt und an dem oberen Teil mit dem Bügel d^2 versehen ist. Auch hier sind die Spulen mit b bezeichnet. Das ganze Rohr ist von einer solchen Weite, daß es auf die Rohre oder Stäbe a aufgesteckt werden kann. In Fig. 208 sind e in solcher Weise beschickte Batterien,

die gegebenenfalls in einem geeigneten Rahmen oder Gehäuse untergebracht sind. f ist ein turmförmiger Auslaugebehälter, welcher durch das Rohr g oberhalb mit Wasser versorgt wird. Durch h ist ein Flaschenzug oder eine sonstige Hebevorrichtung angedeutet, um die Batterien aus dem Wasserbehälter herausheben zu können. i ist eine Schleuse mit zwei Türen i^1 und i^2 . Um die Batterien e aneinander kuppeln zu können, sind sie an ihrer oberen und unteren Seite mit einem entsprechenden Haken k und k^1 versehen.

Die Arbeitsweise in dieser Vorrichtung ist nun folgende:

Die Batterien werden unten durch die Schleuse i eingefahren und verbinden sich durch die Haken k und k^1 zu einer Kette. Der Auslaugebehälter f ist mit Wasser gefüllt und es verdrängt das Wasser die in den Fäden enthaltenen Salze derart, daß, wenn die Batterien oben ankommen, diese ausgewaschen sind. Es wird dann die oberste Batterie hochgezogen, durch die Schleuse eine neue Batterie eingefahren, unten angekuppelt und sodann die oben herausgezogene Batterie weggefahren. In Fig. 209 ist eine andere Ausführungsform dargestellt, in welcher die Auslaugung

nicht in einem lotrechten, sondern in einem wagerechten Gefäß geschieht. Die Gefäße I sind in an sich bekannter Weise durch Rohre m derart miteinander verbunden, daß sie hintereinander geschaltet sind, und es findet die Wasserzuführung zu jeweilig demjenigen Gefäße statt, welches die am meisten gewaschene Batterie enthält. Auch hier sind entsprechende Hebevorrichtungen zum Auswechseln der Batterien vorgesehen.

Patentansprüche: 1. Verfahren zum Auswaschen und Auslaugen von Garnspulen, insbesondere von solchen, deren Fäden aus Zelluloselösungen bereitet sind, dadurch gekennzeichnet, daß Spulen, Spulengruppen oder Batterien von Spulen mit einer Wassermasse überdeckt werden und die Wasserbewegung zur Bewegung der Spulen im Gegenstrom geschieht.

2. Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Spulen, Spulengruppen oder Batterien turmförmig übereinander gesetzt in einem mit Wasser gefüllten Gefäß untergebracht werden, durch welches sich das Wasser von oben nach unten bewegt, während die Spulen absetzend oder stetig von unten nach oben bewegt werden.

3. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Wassergefäß an seinem unteren Ende eine Schleuse besitzt, um während der Füllung des Gefäßes neue Spulenbatterien unten einführen zu können, während die ausgewaschenen an der Oberseite herausgenommen werden.

Sonstige Nachbehandlung von künstlicher Seide.

Das Bardysche Pergamentierverfahren.

384. Bardy. Verfahren, die Widerstandsfähigkeit von Zellulosefäden aller Art gegen Wasser zu erhöhen.

Franz. P. 313 464.

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.)

Die Verfahren nach Eschaliér.

385. Xaver Eschaliér in Villeurbanne. Verfahren zur Erhöhung der Festigkeit von Kunstfäden und ähnlichen Gebilden.

D.R.P. 197 965 Kl. 29b vom 16. XI. 1906, österr. P. 40 067, franz. P. 374 724 mit Zus. 8122, brit. P. 25 647 ¹⁹⁰⁶.

Die Erfindung hat zum Gegenstand ein Verfahren zur Erhöhung der Festigkeit von Kunstfäden und ähnlichen Gebilden, die mit Hilfe von Zelluloselösungen gewonnen werden.

Zu diesem Zwecke hat man bereits versucht, Formaldehyd zu verwenden, dessen erhärtende Wirkung auf die Gelatine seit langem bekannt war. Diese Versuche haben aber zu einem befriedigenden Ergebnis nicht geführt.

Um eine bemerkenswerte Erhöhung der Festigkeit von Kunstfäden zu bewirken, vor allem in feuchtem Zustande, muß man die Aldehyde auf die Fäden unter besonderen Bedingungen wirken lassen, die der Erfindung gemäß darin bestehen, daß man die Fäden mit einer Lösung tränkt, die gleichzeitig einen Aldehyd, insbesondere Formaldehyd oder dessen Polymere, und eine Säure oder sonstige sauer reagierende Stoffe enthält, darauf die Fäden in einem trocken gehaltenen Raum, gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur, austrocknet und sie schließlich durch Waschen von den ihnen anhaftenden Teilen der Tränkungsmitel befreit.

I.

Kunstseide oder ähnliche Gebilde werden zunächst mit einem Bade von folgender Zusammensetzung durchtränkt:

Formaldehyd, käufliche 40 %ige Lösung	5 bis 25 Teile,
80 %ige käufliche Milchsäure	5 „ 15 „
Wasser	90 „ 60 „
	100 100.

Darauf werden sie in einen geschlossenen Behälter gebracht, der u. U. luftleer gemacht werden kann und in dem Gefäße mit trockenem oder geschmolzenem Chlorealcium oder konzentrierter Schwefelsäure aufgestellt sind: Der Behälter wird alsdann ungefähr 4—5 Stunden lang auf etwa 40—50° C. erwärmt, worauf man erkalten läßt. Die Temperatur und die Zeitdauer der Erhitzung

können in weiten Grenzen verändert werden. Man kann das Verfahren sogar bei gewöhnlicher Zimmertemperatur ausführen. Es dauert dann aber entsprechend länger. Die Gebilde werden schließlich mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Bemerkt wird, daß Kunstseide aus nitrirter Zellulose geringere Mengen der Reagentien erfordert als diejenige aus wäßrigen Zelluloselösungen.

Mit dem Austrocknen kann man auch bei etwa 30° C. beginnen, hierauf während 5—6 Stunden auf 40—50° C. gehen und dann erkalten lassen. Man bewirkt hierdurch eine gleichmäßigere Verteilung der Tränkungsmitel auf den Fäden oder dgl. Auch kann man die Fäden oder dgl. auf drehbare Vorrichtungen bringen, die man während der ganzen Dauer des Verfahrens oder wenigstens während des Trocknens in Bewegung erhält.

II.

Man benutzt als Bad eine Lösung von folgender Zusammensetzung:

Formaldehyd in 40 %iger käuflicher Lösung	5 bis 20 Teile,
Chromalaun oder Aluminiumalaun . . .	5 „ 15 „
Wasser	90 „ 65 „
	100 100.

Die in Verwendung kommenden Alaunarten können Natrium-, Kalium- oder Ammoniaksalze sein. Im übrigen wird das Verfahren, wie unter I. angegeben, durchgeführt, jedoch werden die Fasern oder dgl. zunächst in angesäuertem und erst dann in reinem Wasser gewaschen und schließlich getrocknet. Für Fäden aus Nitrozelluloselösungen wurden die besten Ergebnisse mit folgendem Bade erreicht:

40 %iger Formaldehyd	10 Teile,
Chromalaun (violett)	10 „
Wasser	80 „
	100.

III.

Man erhält sehr gute Ergebnisse, wenn man die beiden vorstehenden Verfahren vereinigt und die Kunstseide oder die zu behandelnden Stoffe in folgendem Bade trinkt:

40 %ige käufliche Formaldehydlösung	5 bis 20	Teile,
Aluminiumalaun	2 „	„
80 %ige käufliche Milchsäure	2 „	„
Wasser	91 „	„
	100	100.

Für Viskoseseide eignet sich folgende Lösung:

40 %ige Formaldehydlösung	15	Teile,
gewöhnlicher Kalialaun	5 „	„
80 %ige Milchsäure	5 „	„
Wasser	75 „	„
	100.	

IV.

Anstatt die Säure unmittelbar dem Bade zuzusetzen, kann man sie auch während des Arbeitsganges entstehen lassen, indem man dem Bade z. B. ein Oxydationsmittel in solcher Menge hinzufügt, daß ein Teil des Aldehyds in die entsprechende Säure übergeführt wird, und zwar u. a. auf folgende Weise:

Die Kunstseide oder dgl. wird mit einer wäßrigen Formaldehydlösung durchtränkt, die 5—20 % Aldehyd enthält. Man bringt sie dann bei Gegenwart wasserentziehender Stoffe in den verschlossenen Behälter und leitet in diesen so viel Ozon ein, daß ein Teil des Formaldehyds in Ameisensäure übergeführt wird. Nach der Säurebildung kann man erwärmen, um die Wirkung des Bades zu erhöhen.

Verwendet man konzentrierte Schwefelsäure als wasseraufnehmendes Mittel, so kann man das Ozon auch im Behälter selbst erzeugen, in dem man der Schwefelsäure Bariumsuperoxyd zusetzt.

Anstatt des Wassers kann man bei vorliegendem Verfahren jedes andere Lösungsmittel benutzen, das keine schädliche Einwirkung auf die zu behandelnden Gebilde ausübt, z. B. Alkohol, Aceton, Glycerin oder dgl.

Patentanspruch: Verfahren zur Erhöhung der Festigkeit von Kunstfäden und ähnlichen Gebilden, besonders in feuchtem Zustande, dadurch gekennzeichnet, daß die erstarrten oder vollkommen fertigen, aus Zellulose in üblicher Weise gewonnenen Fäden oder die aus diesen hergestellten Gewebe mit einer einen

Aldehyd, insbesondere Formaldehyd, und eine Säure oder sonstige sauer reagierende Stoffe, z. B. Salze, Ester enthaltenden Lösung getränkt werden und diese Lösung auf den Gebilden in einem trocken gehaltenen Raume, gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur, zum Eintrocknen gebracht wird, worauf der den Fäden anhaftende Teil des Tränkungsmittels durch Spülen mit nötigenfalls angesäuertem Wasser entfernt wird und die Gebilde in üblicher Weise fertiggestellt werden.

Das franz. P. 374 724 erwähnt auch die Behandlung von Gebilden aus Eiweißstoffen.

386. Derselbe Erfinder führt in dem
österreich. P. 40 080

aus: Man erzielt zwar eine etwas geringere Erhöhung der Festigkeit als nach dem Verfahren des Patentes 40 067, dafür kommt aber die erste Trocknung und die dafür erforderliche besondere Einrichtung in Fortfall. Zu diesem Zwecke läßt man auf die Zellulosefäden einen Aldehyd und eine Säure oder eine wasserentziehende Substanz gleichzeitig oder nacheinander einwirken, alsdann wäscht man die Fäden in noch feuchtem Zustande, um sie von den Reagentien zu befreien, und trocknet sie schließlich endgültig. Man erhält die besten Ergebnisse bei Benutzung von Essigsäure.

Bei Bearbeitung von Viskosefäden kann man auch Paraldehyd statt Formaldehyd benutzen, indem man folgendermaßen verfährt:

Die Fäden werden mit dem gleichen Gewicht von Paraldehyd durchtränkt, hierauf in eine Lösung von Chlorzink 60° B. getaucht, die durch Zusatz von Zinkoxyd bis zur Sättigung basisch gemacht ist, $\frac{1}{2}$ Stunde in diesem kalten Bade gelassen, dann gewaschen und getrocknet.

387. X. Eschaliér. Verfahren zur Verstärkung von Zellulose- und Albuminkörpern.

Franz. P. 9904, Zus. z. franz. P. 374 724.

Aldehyd und Säure oder wasserentziehendes Mittel brauchen nicht gleichzeitig zur Einwirkung zu gelangen, man kann sie auch nacheinander in beliebiger Reihenfolge anwenden. Auch kann das Waschen und Trocknen vor oder nach der Einwirkung jeder

Substanz oder Mischung vorgenommen werden. Es werden fertige Kunstseidefäden oder solche vor dem letzten Trocknen mit Säure imprägniert, z. B. mit einer Lösung von Milchsäure und Alaun, die so bemessen ist, daß auf dem Faden 5—6 % seines Gewichts an Säure und ebensoviel Alaun zurückbleiben. Die feuchten, ganz oder teilweise getrockneten Fäden werden in ein geschlossenes Gefäß gebracht, in dem sich ein wasserentziehendes Mittel, z. B. Schwefelsäure befindet, und auf 50—60° C. erhitzt. Durch eine Öffnung in der Wand des Behälters werden Formaldehyddämpfe eingeblasen, und zwar die von 10—25 Teilen der 40 %igen Formaldehydlösung auf 100 Teile Fäden. Die Öffnung wird dann verschlossen und das Erhitzen 5—6 Stunden fortgesetzt. Danach wird gründlich gewaschen und getrocknet.

388. X. Eschaliér. Verfahren zur Verstärkung von Zellulose- und Albuminkörpern.

Franz. P. 10 760, Zus. z. franz. P. 374 424.

Im Hauptpatent (s. S. 544) sind Alkohol, Aceton, Glycerin usw. als Lösungs- und Verdünnungsmittel für die auf die Fäden zur Einwirkung zu bringenden Chemikalien genannt. Diese Stoffe eignen sich nun sowohl für die Behandlung der Fäden mit den Verstärkungsmitteln in Bädern wie auch durch Eintrocknenlassen. Besonders vorteilhaft ist das Aceton, das ohne wasserentziehendes Mittel eine ebenso gute, wenn nicht bessere Wirkung gibt als die gemeinsame Verwendung von Aldehyd, Säurelösung und wasserentziehendem Mittel. Man bringt trockene Kunstseide z. B. in ein Bad aus 150—200 Gewichtsteilen Aceton, 5—20 Gewichtsteilen Formaldehydlösung 40 % und 0,50—0,15 Gewichtsteilen Schwefelsäure 66° B. oder Salzsäure 23° B. auf 10 Teile Fäden. Man taucht die Fäden vollständig ein und hält das Bad unter Rückfluß 3—5 Stunden im Kochen. Dann tut man die Fäden in Wasser, wäscht und trocknet. Für das Färben werden die Fäden mit ätzalkalischer Hypochloritlösung behandelt. Statt Schwefel- oder Salzsäure können alle Säuren verwendet werden, die weder die verwendeten Chemikalien noch die Fäden schädlich beeinflussen.

Die Eschaliér'schen Verfahren sind als „Sthenoseverfahren“, die danach behandelte Seide als „Sthenoseseide“ bezeichnet worden.

Verfahren nach Friedrich.

389. E. W. Friedrich. Verfahren zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit künstlicher Fasern, besonders der Wasserfestigkeit.

Franz. P. 369 957, brit. P. 21 144 ¹⁹⁰⁶.

Um künstlichen Fasern höhere Festigkeit in feuchtem Zustande zu verleihen, hat man z. B. empfohlen, sie mit wasserentziehenden Mitteln, wie Chlorcalciumlösung, Alkohol usw. zu behandeln¹⁾. Durch diese Mittel wird aber das chemisch gebundene Wasser nicht entfernt. Auch die Behandlung mit überhitztem Wasserdampf führt nicht zum Ziel, gibt dagegen leicht Veranlassung zu Zersetzungen. Man kann nun die Hydro- oder Polyhydrozellulose, die die künstlichen Fasern bildet, in einfache Zellulose verwandeln, die mit Wasser nicht anschwillt und ihre Festigkeit beim Benetzen behält, wenn man stark wasserentziehende Mittel in Form von Dämpfen oder in Gasform wasserfrei bei höheren Temperaturen zur Anwendung bringt. Solche Mittel sind Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol usw. Man behandelt z. B. die trockenen oder mit wasserfreiem Alkohol befeuchteten Fäden in einem Behälter mit den Dämpfen absoluten Alkohols bei 78° C., bis die Alkoholdämpfe aus dem Behälter entweichen. Wird die Temperatur auf 100—150° C. erhöht, so wird die Wirkung noch verstärkt. Diese Verfahren liefern Fäden, deren Festigkeit in feuchtem Zustande 60—80 % von der in trockenem Zustande beträgt, die Verfahren sind anwendbar für Fäden, die durch Koagulieren aus Kollodium durch Verdunsten erhalten worden sind.

Beim Koagulieren von Fäden kann eine Erhöhung der Festigkeit und besonders der Wasserbeständigkeit dadurch erzielt werden, daß man einen möglichst wasserfreien, besonders von chemisch gebundenem Wasser freien Faden fällt. Man erreicht dies dadurch, daß man dem Koagulierungsbade Kondensationsmittel, nicht nur hygroskopische, sondern wasserentziehende Stoffe zusetzt. Man kann auch das Koagulierungsbad aus solchen Mitteln allein herstellen. Solche Mittel sind Methyl- und Äthylschwefelsäure, Glycerinschwefelsäure oder -phosphorsäure, alkoholische Kali-

¹⁾ s. S. 298, Nr. 218.

oder Natronlauge, Natriumglyzerinat usw. Die mittels solcher Stoffe gefällten Fäden werden noch widerstandsfähiger, wenn man sie in der oben angegebenen Weise nachbehandelt.

Verfahren nach Compagnie française des applications de la cellulose.

390. *Compagnie française des applications de la cellulose.*

Verfahren zum Appretieren von Zellulosekörpern.

Franz. P. 417 599.

Künstliches Haar oder künstliche Seide hat für viele Zwecke nicht die genügende Steifigkeit, sie trägt sich nicht von selbst und muß z. B. in der Hutfabrikation durch Metalldrähte unterstützt werden. Behandelt man das künstliche Haar jedoch mit einer Lösung von Nitrozellulose oder anderen Zelluloseestern in den bekannten Lösungsmitteln, so erhält man nach dem Trocknen ein steifes Produkt, das seinen ganzen Glanz behalten hat und von Wasser nicht beeinflußt wird. Überzieht man z. B. eine Hutform, die aus Kunsthaar hergestellt ist, mit einer Lösung von 10 g Nitrozellulose in 100 g Amylacetat, so ist nach dem Trocknen die Form, die sich vorher nicht allein trug und von Wasser benetzt wurde, selbst in Wasser steif und hat nichts von ihrem Glanze verloren.

Haspeln, Spulen und Zwirnen von Kunstseide.

Vorrichtung der Rheinischen Kunstseide-Fabrik Akt.-Ges.

391. *Rheinische Kunstseide-Fabrik Akt.-Ges. in Köln a. Rh.*

Maschine zum Abspulen von künstlichen Seidenfäden von stehenden Spulen.

D.R.P. 218 586 Kl. 29a vom 15. VII. 1908.

Die Maschine bezweckt, die künstlichen Seidenfäden bzw. Fadenbündel, welche bei der Herstellung auf Spulen bzw. zylinderförmige Walzen aufgewickelt werden, derart von stehenden Spulen abzuspuhlen, daß die Fadenbündel keinen starken Zug auszuhalten haben. Durch das rasche Abziehen der Fadenbündel werden sie in eine rotierende Bewegung versetzt, die ein Abschwingen der

Fadenbündel von der Spule verursacht. Um den bei diesem Abschwingen entstehenden Fadenballon der Schwere des noch feuchten Fadens entsprechend so regeln zu können, daß der ablaufende Faden den Spulenrand nicht berührt, ist gemäß vorliegender Erfindung die lotrecht über der Ablaufspule angeordnete Fadenführungsöse in der Höhe einstellbar.

Die Einrichtung der Maschine ist auf den Zeichnungen dargestellt. Fig. 210 ist eine Seitenansicht, Fig. 211 eine Vorderansicht.

An beiden Längsseiten der zweiseitig arbeitenden Maschine werden die gewellten Spulen, die zur Herstellung von künstlichen Fäden dienen, auf konische Holzstücke *z*, welche auf den Laufbrettern *a* angebracht sind, in bekannter Weise aufgesteckt.

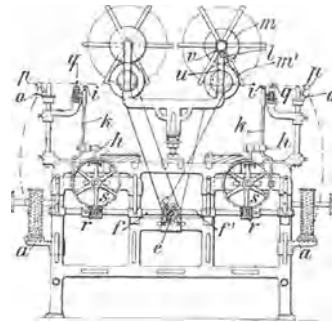


Fig. 210.

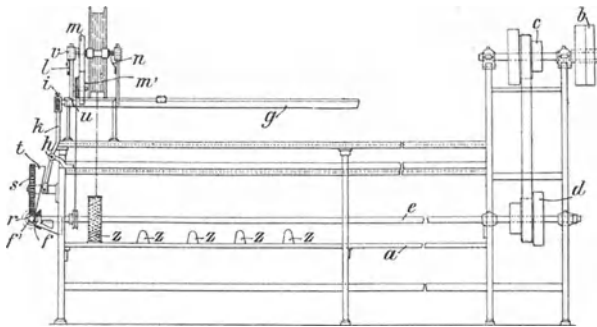


Fig. 211.

Die Kronen, welche die ablaufenden Fäden aufnehmen, befinden sich auf dem mittleren höheren Teil der Maschine. Die Ösen und das Leitröllchen sind auf einem gemeinsamen Trägerarm angeordnet, welcher durch eine Stellschraube höher bzw. niedriger eingestellt werden kann. Hierdurch ist es möglich, den noch etwas feuchten Faden durch das schnelle Abziehen infolge seiner Zentrifugalkraft so weit abschwingen zu lassen, daß er die Spulenränder nicht streift.

Auf diese Weise können Fäden jeder Stärke durch das Abschwingen von der Spule entfernt werden.

Der Antrieb der Maschine erfolgt durch die Riemenscheibe b und wird weiter durch die Stufenscheiben c, d auf die Welle e übertragen, welche die Bewegung durch ein Kegelräderpaar auf Welle f und f¹ weitergibt. Das auf jeder dieser Wellen angeordnete Schneckengetriebe r, s versetzt durch die am Schneckenrad s angebrachte Kurvenscheibe t (Fig. 211) die Führungsstangen g in die zum Aufwickeln der Fäden nötige Hin- und Herbewegung, wodurch diese gleichmäßig zueinander auflaufen. Die Hebelvorrichtung h ermöglicht, indem durch eine Stellschraube i der Hebel k verkürzt bzw. verlängert und dadurch sein Angriffspunkt an der Stange g tiefer oder höher gestellt wird, ein Aufwickeln der Fäden innerhalb einer bestimmten Fläche. Hierdurch hat man es in der Hand, die Fäden in kleineren oder größeren Abständen untereinander auflaufen zu lassen.

Die Kronen haben Einzelantrieb, der von der Welle e aus durch Schnurriemen bzw. Reibungsscheiben erfolgt. Das Ein- und Ausschalten der Kronen wird auf folgende Weise bewirkt: Die Achse der Seitenkrone ist auf der einen Seite in einer vorgekröpften Feder n gelagert und auf der anderen in einem auf einem senkrechten Flacheisenständer u verschiebbaren Schlitten v. Auf der Achse der Krone sitzt gleichzeitig das Reibungsrad m, das einen (in der Zeichnung nicht dargestellten) Mitnehmerstift trägt, gegen den die Feder n die Krone drückt, die auf diese Weise von dem Reibungsrad m mitgenommen wird. Der Schlitten v ruht auf dem Kopf des Hebels l, der exzentrisch drehbar an dem Ständer u gelagert ist, und durch einen Ausschlag des Hebels l nach unten oder oben wird auch der Schlitten v senkrecht nach unten oder oben verschoben. Durch diese Bewegung kann die Berührung der Reibungsräder m und m¹ aufgehoben und dadurch die Krone angehalten werden.

Die Wirkungsweise der Vorrichtung ist folgende:

Das Fadenende der auf den Laufbrettern aufgesteckten Spulen wird durch die Öse o über das Leitröllchen p und Öse q geführt und um das Ende eines Kronenarmes geschlungen. Durch Hebel l bringt man das Reibungsrad m in Verbindung mit dem Reibungsrad m¹, welches seinen Antrieb durch Schnurriemen von der Welle e aus erhält.

Durch den verhältnismäßig großen Umfang der Kronen gegenüber dem der Spulen wird schon bei geringer Umdrehungszahl der Krone der Faden mit genügender Geschwindigkeit von der Spule abgezogen und in kreisender Bewegung von der Spule abgeschwungen.

Patentanspruch: Maschine zum Abspulen von künstlichen Seidenfäden von stehenden Spulen, dadurch gekennzeichnet, daß die lotrecht über der Spulenchse angeordnete Fadenführungsöse in der Höhe einstellbar ist, so daß die Fäden infolge ihrer Zentrifugalkraft so weit abschwingen können, daß sie den oberen Spulenrand nicht berühren.

Vorrichtung der Société anonyme fabrique de soie artificielle de Tubize.

392. Société anonyme fabrique de soie artificielle de Tubize.

Haspeleinrichtung für künstliche Seide.

Franz. P. 370 717, brit. P. 3025 1906.

Von Haspeln der gebräuchlichen Art wird die Seide ohne Benutzung von Spulen auf Haspel aufgewickelt, die mit einem Tourenzähler versehen sind und nach Aufwickeln einer bestimmten Fadenlänge selbsttätig angehalten werden. (2 Zeichnungen.)

Vorrichtung nach Mertz.

393. E. Mertz in Basel. Vorrichtung zum Spulenkünstlicher Seide oder anderen Textilmaterials.

Schweiz. P. 34 742.

Von den Spulen, auf die die Seide bei der Fabrikation aufgewickelt worden ist, werden die Fäden auf kleinere Spulen umgespult, von wo sie gezwirnt werden können. Die zu diesen kleinen Spulen gehörenden Fadenführer erhalten durch an der Führungstange angebrachte Hebel, die durch Räder von verschiedenem Umfange angetrieben werden, eine hin- und hergehende Bewegung, deren Umfang innerhalb zweier Endpunkte allmählich ab- und zunimmt, wodurch die Enden der bewickelten Spulen eine konische Form erhalten und eine gute Kreuzung der einzelnen Fadenlagen erzielt wird. (4 Zeichnungen.)

Vorrichtung nach Fougeirol.

394. E. Fougeirol. Drehbare, mit Kappe versehene Achse zum Abspulen künstlicher Seide.

Franz. P. 337 693.

Das Abspulen künstlicher Seide geschieht bisher so, daß die Glaswalze, auf die die Seide bei der Herstellung aufgewickelt wurde und auf der sie nachbehandelt, gewaschen und getrocknet wurde, senkrecht gestellt wird, der Faden über einen senkrecht über der Achse der Walze angeordneten Führer abgezogen und auf einer Holzspule aufgewickelt wird. Der Faden reibt sich dabei an den Rändern der Walze, die nicht ausgebrochen sein dürfen, und durch dies Reiben wird der Faden leicht rau. Der Erfinder ordnet nun innerhalb der Glaswalze eine drehbare Achse an, die an ihrem oberen Ende eine über die Ränder der Glaswalze übergreifende Kappe aus z. B. poliertem Zink trägt. Jede schädliche Reibung des Fadens auf seinem Wege zwischen Glaswalze und Holzspule wird hierdurch vermieden. (1 Zeichnung.)

Vorrichtung nach Weertz.

395. M. Weertz in Bradford. Verbesserung an Apparaten zur Herstellung künstlicher Seide.

Brit. P. 10 211 ¹⁹¹⁰.

Die gesponnenen Fäden werden direkt auf Haspel gebracht, die an den Stellen, mit denen die Seide in Berührung kommt, aus Aluminium oder Nickel oder aus mit Nickel überzogenem Metall bestehen. Auf diesen Haspeln wird die Seide gewaschen, getrocknet und danach direkt von den Haspeln gezwirnt. (2 Zeichnungen.)

e) Die Herstellung künstlichen Roßhaares.

Mit großem Beifall von der Industrie aufgenommen wurde das seit mehreren Jahren von verschiedenen Kunstseidefabriken in den Handel gebrachte künstliche Roßhaar. Die für die Herstellung dieser Produkte in Betracht kommenden Verfahren sind folgende.

Nach Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G.

396. Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G. in Frankfurt a. M.
Verfahren zur Darstellung von künstlichem Roßhaar.
D.R.P. 125 309 Kl. 29b vom 7. VIII. 1900, brit. P. 20 461 ¹⁹⁰⁰,
österr. P. 5195 Kl. 29, amer. P. 680 719.

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 unzwirnten, 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 bzw. 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 Zellosederivaten, 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.

Das brit. P. 20 461 ¹⁹⁰⁰ beschreibt eine Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens.

397. Vereinigte Kunstseidefabriken, A.-G. in Frankfurt a. M.

Verfahren zur Herstellung von künstlichem Pferdehaar. D.R.P. 129 420 Kl. 29b vom 2. X. 1900, brit. P. 17 759 ¹⁹⁰⁰, österr. P. 8359, amer. P. 713 999.

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 dgl. 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 weiterbehandelt wird, um etwaige fehlerhafte Stellen des Fadens zu verbessern.

398. Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G. in Kelsterbach a. M.

Verfahren zur Herstellung geschlossener roßhaarähnlicher Fäden aus Abfällen von gezwirnten Kunstfäden mittels gelöster Nitrozellulose oder Zellulose.

D.R.P. 181 784 Kl. 29b vom 31. I. 1905.

Durch Zusammenlaufenlassen mehrerer noch weicher und klebender künstlicher Fäden unmittelbar beim Spinnprozeß oder durch Aufquellenlassen eines stärkeren, aus mehreren Einzelfäden bestehenden fertigen Fadens in geeigneten Lösungsmitteln und Zusammenkleben der Einzelfädchen zu einem geschlossenen Faden hat man bis jetzt runde Fäden erzeugt, welche an Aussehen dem Roßhaar ähnelten und dieses wohl auch an Glanz übertrafen.

Man hat nun andererseits auch versucht, den fertigen gezwirnten Kunstseidefaden des Handels mit einem Klebstoff, der die einzelnen Fasern zusammenkittet, zu imprägnieren und damit einen geschlossenen Faden zu erzeugen.

Die vorliegende Erfindung bezweckt demgegenüber aus Abfällen von gezwirnten Kunstseidefäden, welche einen haarigen Charakter zeigen und deshalb schwierig verwertbar sind, geschlossene Fäden herzustellen, deren Aussehen dem des künstlichen Roßhaares sehr nahe kommt, die dabei aber wesentlich mehr Glanz aufweisen als die bisher aus gezwirnten Kunstseidefäden auf analoge Weise hergestellten roßhaarähnlichen Fäden.

Diese mindere Qualität Kunstseide, Glanzstoff und dgl. entwirrt man, und zwar eventuell mehrere Fäden zusammen auf einer beliebigen Zwirnmachine bis auf einige Drehungen pro Meter durch sogenanntes Aufzwirnen.

Der so gewonnene neue aufgedrehte Faden wird nun in bekannter Weise durch einen Behälter gezogen, in welchem sich Kollodium befindet. Es wird damit durchtränkt und bei seinem Austritt aus dem Behälter durch Abstreifen von dem Überschuß an Kollodium befreit. Nach längerer Führung durch die Luft erstarrt das anhängende Kollodium. Der runde, geschlossene Faden wird nunmehr auf Haspeln oder Spulen langsam (um ein Kleben zu verhüten) aufgewickelt und darauf getrocknet. Er kann dann denitriert und gefärbt werden, ohne aufzugehen. An Stelle des Kollodiums können auch andere bekannte wasserfeste Vereinigungsmittel genommen werden, z. B. Lösungen von Zellulose

in Kupferoxydammoniak oder Chlorzink, Viskose und Zellulose-tetraacetat. Da in diesen Fällen ein Erstarren an der Luft nicht erfolgt, so muß man den Faden noch durch geeignete Säuren, Chlorammoniumlösung und dgl. führen, um die Zellulose auszufällen. Nach darauffolgendem Waschen und Trocknen ist der Faden gleichfalls gebrauchsfähig.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung geschlossener roßhaarähnlicher Fäden aus Abfällen von gezwirnten Kunstfäden mittels gelöster Nitrozellulose oder Zellulose, darin bestehend, daß die vorhandene Zwirnung derartiger Abfälle durch entgegengesetzte Drehung aufgehoben wird und die Fäden hierauf in an sich bekannter Weise mit gelöster Nitrozellulose oder Zellulose zum Zweck einer festen gleichmäßigen Vereinigung getränkt werden.

Nach Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.

399. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung dicker, roßhaarartiger Fäden oder Films aus einer Lösung von Zellulose in Kupferoxydammoniak.

D.R.P. 186 766 Kl. 29b vom 25. XI. 1904, österr. P. 32 377, amer. P. 856 857, franz. P. 351 206, brit. P. 1284 ¹⁹⁰⁵.

Es war bisher üblich, Zellulose aus Lösungen mittels saurer Fällungsmittel, z. B. Essigsäure oder Schwefelsäure von 30—65 %, also unter Zersetzung des Lösungsmittels, abzuscheiden unter gleichzeitiger Formung der Zellulose in die gewünschten Gebilde. Diese Verfahren genügten zur Erzeugung von feinen, als künstliche Seide bekannt gewordenen Fäden, nicht aber von brauchbaren dicken, roßhaarartigen Gebilden oder von Films, da solche stets spröde und glanzlos ausfielen.

Es wurde nun gefunden, daß solche Gebilde, wenn sie unter Verwendung von Basen verschiedener Art, insbesondere konzentrierter Kali- oder Natronlauge als Fällungsmittel erzeugt werden, den mit Säure erhaltenen gegenüber wesentliche Unterschiede aufweisen. Sie sind nämlich im Gegensatz zu diesen elastisch, glanzreich und in einem hohen Grade wasserfest, somit technisch sehr wertvoll. Im rohen Zustande sind die durch Alkali gewonnenen Abscheidungen kupferhaltig und demnach gefärbt. Ist diese Färbung störend, so kann das Kupfer z. B. mit Säuren, entfernt

oder die blaue Farbe der kupferhaltigen Gebilde durch Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas, schwefliger Säure, Chromsäurelösung und dgl. in bekannter Weise beseitigt oder verändert werden.

Bei den bekannten Methoden war es nicht möglich, einen dicken, harten, brauchbaren Faden aus einem Gusse zu erzeugen. Bei Berücksichtigung der großen Unterschiede in der Beschaffenheit feiner und dicker Fäden bei Anwendung des bisher gebräuchlichen Fällmittels, der Schwefelsäure, mußte der Fachmann, welcher das Verfahren zur Herstellung feiner Fäden mit Hilfe von Alkalilauge kannte, annehmen, daß auch in dem vorliegenden Falle ähnliche Unterschiede auftreten würden. Daß dem nicht so ist, und daß überraschenderweise dicke Fäden in diesem Fall ganz ausgezeichnete und wertvolle Eigenschaften besitzen, welche die bislang einzig geübte langwierige und unvollkommene Herstellungsweise dicker Fäden durch Zusammenkleben mehrerer feiner Fädchen überflüssig und entbehrlich machen, war eine neue Erkenntnis von großer technischer Bedeutung.

Beispiel I. 240 kg nach dem Verfahren der Patentschrift 119 098 (s. S. 215) vorbereitete Zellulose werden z. B. in 3000 l Kupferoxydammoniak in bekannter Weise bei niedriger Temperatur gelöst und durch Kapillarröhrchen von entsprechender Weite — etwa 0,5 mm — in konzentrierte Natronlauge von etwa 30 % ausgepreßt. Der entstandene Kupferzellulosefaden wird aufgespult, durch Waschen von anhängender Natronlauge befreit und unter Spannung getrocknet.

Beispiel II. Kupferoxydammoniakzellulose, hergestellt nach dem Verfahren der Patentschrift 98 642 (s. S. 161) wird durch schlitzförmige Öffnungen in Natronlauge eingebracht. Nach erfolgter Gerinnung wird der entstandene Film gewaschen, zwischen Papierblätter gelegt und mit diesen fest um einen starren Zylinder gerollt oder gepreßt, so daß eine Formveränderung nicht eintreten kann.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung dicker, roßhaarartiger Fäden oder Films aus einer Lösung von Zellulose in Kupferoxydammoniak, darin bestehend, daß diese Lösung aus entsprechend weiten runden oder schlitzförmigen Öffnungen in konzentrierte Basenlösungen wie konzentrierte Natron- oder Kalilauge eingebracht und die dabei erhaltenen wasserfesten kupferhaltigen Gebilde, in üblicher Weise von Natronlauge befreit und

durch Spannen vor Formveränderung geschützt, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden.

400. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung dicker, roßhaarartiger Fäden oder Films aus einer Lösung von Zellulose in Kupferoxydammoniak.

D.R.P. 188 113 Kl. 29b vom 17. I. 1905, Zus. z. P. 186 766 vom 25. XI. 1904, österr. P. 33 277, brit. P. 1745 ¹⁹⁰⁵, franz. P. 351 207, amer. P. 804 191.

Durch das Patent 173 628 (s. S. 177) ist ein Verfahren geschützt, nach welchem Kupferoxydammoniakzelluloselösungen durch verdünnte Natronlauge behufs Herstellung feinsten, nicht opalisierender Fädchen gefällt werden. Das Verfahren versagt, wenn es sich darum handelt, dicke, roßhaarähnliche Fäden oder Films herzustellen.

Andererseits gelingt es leicht, solche nach dem Verfahren des Hauptpatents 186 776 (s. vorstehend) zu erhalten. Dabei hat es sich gezeigt, daß es keineswegs gleichgültig ist, wie die erhaltenen Gebilde weiter behandelt werden.

Entfernt man von dem frischgefällten Gebilde sofort die anhängende Natronlauge durch geeignetes Waschen, so entstehen wohl Gebilde, welche größere Wasserfestigkeit und Elastizität als die bisher bekannten besitzen, doch sind diese wertvollen Eigenschaften noch einer wesentlichen Steigerung fähig, wenn die Gebilde dem nachfolgend beschriebenen Verfahren unterworfen werden.

Dieses Verfahren besteht darin, daß die Gebilde nach der Fällung nicht sofort gewaschen werden, sondern noch einige Zeit in der Fällflüssigkeit verbleiben oder auch mit frischer konzentrierter Natronlauge weiter behandelt werden. Im ersteren Falle ist durch geeignete Zufuhr frischer konzentrierter Natronlauge dafür zu sorgen, daß der Ammoniakgehalt der Natronlauge nicht über 60 g im Liter Lauge steigt, da die Gebilde sonst infolge beginnender Wiederauflösung eine rauhe Oberfläche annehmen. Das Belassen in der ammoniakhaltigen oder frischen konzentrierten Natronlauge muß um so länger dauern, je dicker die Gebilde sind, entsprechend dem größeren Widerstand, den sie dem

Durchdringen durch die Natronlauge entgegensetzen. Die verschiedenen Eigenschaften der nicht nachbehandelten und der nachbehandelten Produkte sind erklärlich, wenn man annimmt, daß durch die Weiterbehandlung mit Natronlauge sich, der augenfälligen Quellung entsprechend, eine Kupfernatriumzellulose bildet, die nach dem Auswaschen zu einer fester gefügten Kupferzellulose führt als die sofort nach dem mit konzentrierter Natronlauge vorgenommenen Ausfällen gewaschene.

Nicht nachbehandelte Kupferzellulosefäden von etwa 300 Deniers verlieren 50—60 % an Festigkeit, wenn sie mit Wasser benetzt werden, während solche, die etwa $\frac{1}{2}$ Stunde nachbehandelt worden sind, nur noch etwa 30 % verlieren.

Ähnliche Unterschiede weisen auch die entsprechenden entkupferten Fäden auf, wobei noch ein Unterschied bei den nicht nachbehandelten Fäden besteht, je nachdem die Entkupferung vor oder nach dem Trocknen des Kupferzellulosefadens stattfand, und zwar zugunsten des erst nach dem Trocknen entkupferten. Alle aus nachbehandelter Kupferzellulose erhaltenen Zellulosegebilde färben sich intensiver mit Farbstoffen als solche aus nicht nachbehandelter Kupferzellulose.

Das Verfahren eignet sich besonders zur Herstellung von dicken, hochelastischen, glasartig durchsichtigen Fäden, sog. künstlichem Roßhaar und ebensolchen Films.

Erstere finden z. B. nach der Schwefelung und dem Entwickeln von Anilinschwarz auf der Faser oder auch nach Entkupferung Verwendung in der Besatzindustrie, letztere nach Entkupferung zu photographischen Zwecken. Auch nach der Verkohlung können die Fäden und Films — jene zu elektrischem Glühlicht, diese zu Telephonzwecken — vorteilhaft benutzt werden.

Um Formänderungen zu vermeiden, sind die Gebilde, wie üblich, unter Spannung bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen.

Patentanspruch: Ausführungsform des Verfahrens zur Herstellung dicker, roßhaarartiger Fäden oder Films nach Patent 186 766, dadurch gekennzeichnet, daß die durch Fällen von Kupferoxydammoniakzelluloselösung mit konzentrierter Natronlauge gewonnenen Gebilde zunächst mit konzentrierter Natronlauge, die u. U. bis zu 6 % Ammoniak enthalten darf, weiterbehandelt und erst dann gewaschen werden.

401. Erste österreichische Glanzstoff-Fabrik A.-G. in Wien.

Verfahren zur Herstellung von durchsichtigen, festen und elastischen Zellulosefäden und -films.

Österr. P. 33 278.

Das D.R.P. Nr. 98 642 (s. S. 161) beschreibt ein Verfahren, um künstliche Seide aus in Kupferoxydammoniak gelöster Zellulose herzustellen. Es wird dabei die Zelluloselösung durch kapillare Röhrchen in eine die Zellulose abscheidende Fällflüssigkeit, z. B. verdünnte Essigsäure gepreßt und der abgeschiedene Zellulosefaden auf eine in einem Bad von verdünnter Säure, z. B. Essigsäure rotierende Walze naß aufgewickelt und nach Auswaschen des Ammoniaks und Kupfers unter Spannung getrocknet.

Wendet man das Verfahren an auf Fäden von größerer Dicke oder für Films, indem man größere Kapillaren bzw. schlitzartige Öffnungen beim Auspressen in die Fällflüssigkeit verwendet, so geht zwar die Koagulation recht gut vor sich, die nach dem sauren Waschen bleibenden Fäden sind aber von einem so matten Glanze und relativ so wenig elastisch, daß sie technisch wertlos sind. Die Films sind ebenfalls nicht glasartig klar, dabei brüchig, unelastisch.

Ganz anders sind die Resultate, wenn nach dem vorliegenden Verfahren gearbeitet wird. Es besteht darin, daß die z. B. durch Schwefelsäure von 30—65 % in technisch ökonomischer Weise ihres Kupfers und Ammoniaks beraubten 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 im Patent 6843 (s. S. 291) beschriebenen Vorrichtung bis zur Entfernung der Natronlauge mit Wasser eventuell unter Zusatz z. B. kleinster Mengen Essigsäure gewaschen und unter Spannung getrocknet werden. Der Effekt ist überraschend. Die direkt kupferfreien Fäden sind glasartig durchsichtig, von großer Festigkeit und Elastizität. Diese merkwürdige Tatsache läßt sich wie folgt erklären. Beim früher üblichen Verfahren des Rotierenlassens in verdünnter Säure des in Schwefelsäure von 35—60 % gesponnenen Fadens trat beim Austritt des Kupfers und des Ammoniaks aus dem Zellulosemolekül unter Volumvergrößerung eine Aufnahme von Wasser ein, und die Abspaltung des Hydratwassers beim Trocknen veränderte die physikalische Struktur des Fadens derart, daß der Glanz verloren ging.

Nach dem neuen Verfahren hingegen wird bei dem Austritt des Kupfers und des Ammoniaks beim Spinnen in der 35 bis 60%igen Schwefelsäure in diesem Augenblicke des Nascierens des Zellulosemoleküls diesem keine Gelegenheit zu einer derartigen Wasseraufnahme gegeben. Es tritt vielmehr zunächst das Natrium an die Stelle des Kupfers und eventuell des Ammoniaks, und es resultiert ein plastischer Faden von Natronzellulose, bei dessen Zersetzung mit verdünnter Säure beim Auswaschen des Natrons jedenfalls nur so wenig Wasser aufgenommen wird, daß beim üblichen Trocknen unter Spannung die Struktur des Fadens keine nachteilige Veränderung erleidet und der Glanz und die große Festigkeit und Elastizität erhalten bleiben.

Beim Einpressen von Kupferzelluloseammoniaklösungen direkt in Natronlauge entstehen Abscheidungen von Kupferzellulose, die ebenfalls wertvoll sind, besonders nach ihrer Weiterbehandlung, und ähnliche Eigenschaften zeigen wie die Fäden und Films nach dem vorliegenden Verfahren. Das erstgenannte Verfahren hat indessen den Nachteil, einen Umweg nötig zu machen über die Zellulose, der bei dem vorliegenden Verfahren vermieden wird, indem direkt reine Zellulose erhalten wird unter ökonomisch rationeller Wiedergewinnung des Kupfers und des Ammoniaks ohne Belästigung der Arbeiter durch Ammoniakdämpfe.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von durchsichtigen, festen, elastischen Zellulosefäden oder -films mittels Auspressens von in Kupferoxydammoniak gelöster Zellulose in Schwefelsäure durch zylindrische oder schlitzförmige Öffnungen, dadurch gekennzeichnet, daß die erhaltenen Zellulosefäden und -films auf eine in konzentrierter Natronlauge rotierende Walze aufgewickelt, dann mit Wasser oder schwacher Säure gewaschen und unter Spannung getrocknet werden.

Nach Waite.

402. Ch. N. Waite. Herstellung mit Viskose überzogener wasserfester Fasern.

Amer. P. 791 385, 791 386.

Zur Herstellung von sogenanntem „künstlichen 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. Wasserfestigkeit wird durch Behandlung mit einem geeigneten Firnis, z. B. schwer flüchtigem Petroleumöl, erzielt.

Nach Henckel von Donnersmarck.

**403. Graf Guido Henckel Fürst von Donnersmarck in Neu-
deck, O.-Schl.** Verfahren zur Herstellung eines roßhaar-
ähnlichen Produktes.

D.R.P. 189 140 Kl. 29 b vom 13. XI. 1903, österr. P. 29053.

Es ist bekannt, das man die nach Patentschrift 70 999 (s. S. 315) herstellbare Lösung von Viskose für Appreturzwecke verwenden kann. Insbesondere ist in der britischen Patentschrift 3898 ¹⁸⁹⁸ die Herstellung von künstlicher Seide durch Imprägnieren und Überziehen von Rohgarnfäden, z. B. von Baumwollgarn mit den verschiedenen bekannten Zelluloselösungen und unter anderem auch mit Viskoselösung angegeben worden, und es wird in dieser Patentschrift darauf hingewiesen, daß man durch das Hindurchführen eines Baumwollfadens durch eine Zelluloselösung von 5 % Zellulosegehalt aufwärts bis zur gesättigten Lösung und durch nachträgliches Koagulieren und Fixieren der Zellulose auf der Faser mittels bekannter Mittel einen Kunstseidenfaden von Glanz und hoher Festigkeit erhalten kann. Es wurde nun festgestellt, daß es auf die angegebene Weise zwar möglich ist, die Eigenschaften der Rohgarnfäden zu verändern, ohne daß es jedoch gelingt, ein gleichmäßiges Garn herzustellen. Dagegen wurde bei Anwendung eines bestimmten Fabrikationsverfahrens ein neues Produkt von hervorragender Bedeutung erhalten, nachdem diejenigen Mittel ausfindig gemacht waren, die einmal in ununterbrochener Arbeit die Herstellung gleichmäßiger zylindrischer Fäden erzielen lassen und es ferner ermöglichen, die Rohgarnfäden in beliebiger Weise schwächer oder stärker zu beschweren, so daß es nach vorliegender Erfindung möglich ist, im Gegensatz zu dem in der

britischen Patentschrift 3898¹⁸⁹⁸ angegebenen Verfahren zur Herstellung eines Kunstseidenproduktes Garne zu erzeugen, die bis zum achtfachen Gewicht des Rohgarnfadens beschwert sind.

Man führt dieses Verfahren folgendermaßen aus:

Der Rohgarnfaden wird durch mit Viskoselösung gefüllte Behälter geführt, welche für den Austritt der Lösung feine nach Belieben regelbare Ausflußöffnungen haben, durch deren Mitte der Rohgarnfaden zugleich mit der Viskoselösung austritt. Je nach der Konzentration der Viskoselösung und der Anwendung verschieden großer Ausflußöffnungen oder der Einstellung dieser Öffnungen nach Maßgabe des gewünschten Beschwerungsgrades hat man es in der Hand, den Rohgarnfaden mehr oder weniger stark mit einer gleichmäßigen zylindrischen Appretur zu versehen. Indem man die Fäden in vertikaler Richtung durch die Öffnungen austreten läßt, unterstützt man die gleichmäßige Verteilung der Lösung auf dem Faden. Die Verteilung kann außerdem noch dadurch verbessert werden, daß man den Faden auf seinem Wege von der Austrittsöffnung zum Koagulationsbade eine kurze Strecke in vertikaler Richtung durch die Luft führt. Er tritt dann in eine Koagulationsflüssigkeit ein, z. B. in eine Lösung von Ammonsalzen, in Säurebäder oder ähnliche bekannte Lösungen, und wird nach dem Verlassen des Koagulationsbades durch Behandlung mit Säuren in bekannter Weise fixiert, durch Waschen von Säure und Nebenbestandteilen befreit, getrocknet und fertiggestellt. Man erhält auf diese Weise einen dem tierischen Haar vergleichbaren Faden, der durch die auf dem Innenfaden gebildete und mit diesem gleichsam verschweißte Zellulosefilmschicht überraschende Elastizität und Steifigkeit besitzt und ein vollkommenes sofort verwendbares Textilprodukt darstellt. Zudem ist das neue Produkt durch Bleichbarkeit, Färbbarkeit und hohen Glanz ausgezeichnet.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines roßhaarähnlichen Produktes aus Rohgarnfäden aller Art unter Anwendung von Viskoselösungen, durch welche die Fäden hindurchgeführt werden, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fäden zugleich mit der anhaftenden Lösung in senkrechter Richtung von oben nach unten durch die Mitte einstellbarer Öffnungen austreten läßt und sie alsdann in bekannter Weise in ein Koagulationsbad leitet.

404. Fürst Guido Donnersmarck'sche Kunstseiden- und Acetatwerke. Verfahren zur Herstellung elastischer Fäden.

Franz. P. 370 741, brit. P. 23 683 ¹⁹⁰⁶.

Zwei oder mehr Fäden aus Baumwolle, Zellulose, Nitrozellulose, Ramie, Kunstseide usw., einzeln, verzwirnt oder nicht verzwirnt, werden durch eine Zelluloselösung, z. B. Viskose, Kollodium oder Acetylzelluloselösung durchgezogen, dadurch miteinander verklebt, und dann wird unter stetigem Zusammenhalten der Fäden die Zellulose gefällt. Wird z. B. Viskose verwendet, so wird das Behandeln mit der Viskoselösung so oft wiederholt, bis die gewünschte Beschwerung des ursprünglichen Fadens erreicht ist. Dann wird der Faden durch heiße Luft geführt oder besser mit Säuren, sauren Salzen, Salzen, besonders Ammoniumsalzen behandelt und fertig gemacht. Wird Acetylzellulose als Verklebungsmittel verwendet, so dient Alkohol als Fällflüssigkeit die Fäden haben dann die isolierenden Eigenschaften der Acetylzellulose.

Nach Dreaper und Tompkins.

405. W. P. Dreaper in Braintree und H. K. Tompkins in West-Dulwich (Engl.) Herstellung gekräuselter Gewebe wie Krepp und von Artikeln, die gewöhnlich aus gekräuselter Menschen- oder Roßhaar gemacht werden, aus Zellulose.

Brit. P. 10 487 ¹⁸⁹⁷.

Baumwolle oder eine andere Form der Zellulose wird in einem hydrolysierenden Mittel, z. B. Zinkchlorid- oder Zinknitratlösung, der eine geringe Menge anderer Metallsalze, z. B. der Chloride oder Nitrate von Calcium, Baryum oder Strontium zugesetzt sein kann, oder in Phosphorsäure oder nach geeigneter Behandlung mit Schwefelsäure in Wasser allein aufgelöst. Die Lösung wird durch eine Öffnung in Alkohol oder Aceton gepreßt, die die Zellulose fällen und das Lösungsmittel aufnehmen. Die Fäden werden dann gewaschen und getrocknet. Das Färben kann durch Zusatz von Farbstoff zu der Zelluloselösung geschehen, oder der getrocknete Faden wird mit Baumwollfarbstoffen gefärbt. Um den Faden wasserdicht zu machen, wird er mit Spiritus-, Öl- oder Japanfirnis

oder mit alkalischer Schellacklösung oder mit Gelatine oder Leim und den bekannten Mitteln, diese Stoffe unlöslich zu machen, behandelt. Auch Nitrozellulose- oder Zelluloidlösung können zu diesem Zwecke benutzt werden. Das Kräuseln geschieht mit entsprechend geformten Walzen mit den verwebten trockenen oder gedämpften Fäden bzw. in der für Haar üblichen Weise.

Nach Bruggisser & Cie.

406. M. Bruggisser & Cie. in Wohlen, Aargau. Neues grobhaarähnliches Gelatinegebilde.

Schweiz. P. 20 433.

Gegenstand der Erfindung ist ein durchscheinendes, grobhaarähnliches Gelatinegebilde, welches behufs Verstärkung eine fasrige Einlage, z. B. Seide oder Baumwolle hat und ein roßhaarartiges Aussehen besitzt. Dieses Gebilde kann weiß oder farbig sein. Es ist vorzugsweise dazu bestimmt, allein oder mit anderen Materialien zusammen in Geflechtform gebracht zur Hutfabrikation verwendet zu werden.

Nach Schaumann und Larsson.

407. F. Schaumann und A. W. Larsson. Künstliches Haar und Verfahren zu seiner Herstellung.

Franz. P. 333 246.

Ein Faden aus Seide, Leinen, Hanf usw. wird zugleich mit einer Nitrozelluloselösung, der die bekannten die Explosivität herabsetzenden Stoffe zugesetzt sind, aus einer Öffnung zum Ausreten gebracht. Oder ein Faden der genannten Art wird durch eine solche Lösung, der eine Lösung von Schellack und zur Erhöhung der Elastizität etwas Rizinusöl zugesetzt sein kann, genommen und dann durch eine Röhre von gewünschtem Durchmesser gezogen, die an den Enden trichterförmig gestaltet ist. Der Faden wird dann durch ein geeignetes Koagulierungsmittel, z. B. Wasser, genommen, oder der Überzug wird an der Luft zum Erstarren gebracht. Das Produkt soll besonders zu Borsten für Zahnbürsten verwendet werden.

Nach Diamanti und Champion.

408. H. Diamanti und H. Champion. Spinnvorrichtung zur Herstellung künstlichen Haares.

Franz. P. 377 494.

An der Vorderseite eines metallenen Kastens sind oben nebeneinander 25 Spinnöffnungen angebracht, aus denen die künstlichen Fäden, die das Haar bilden, austreten. Die Fäden werden oben in den Kasten durch einen Schlitz gebracht und gelangen auf eine Reihe untereinander angeordneter endloser Bänder, auf welchen sie von oben nach unten im Zickzackwege durch den Kasten geführt werden. Dabei werden sie einem von unten kommenden trockenen Luftstrome entgegengeführt, der sie von Lösungsmitteldämpfen befreit. Beim Austritt aus dem Kasten werden die Fäden auf Spulen aufgewickelt. Der Durchgang der warmen Luft durch den Kasten wird durch Klappen geregelt. (1 Zeichnung.)

Nach Lecoeur.

409. A. Lecoeur. Verfahren zur Herstellung künstlichen Haares.

Franz. P. 392 868.

Beim Fällen von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen wird ein Gemisch gleicher Teile bei 25—30° C. gesättigter Sodaauslösung, die 20—25 % wasserfreies Natriumkarbonat enthält, und einer Ätznatronlösung von 25—30 % benutzt. Das gefällte Haar wird auf eine Spule gewickelt, die in ein Bad aus konzentrierter Natriumkarbonatlösung taucht, die mit 7—8 %iger Ätznatronlösung versetzt ist. Danach wird das Haar in einem Natriumbisulfatbade, das etwa 4 % freie Säure enthält, von Kupfer befreit. Nach vollständiger Entfärbung wird gewaschen und getrocknet.

Nach Crumière.

410. E. Crumière. Verfahren zur schnellen Herstellung künstlichen Haares und sehr widerstandsfähiger, elastischer sowie durchscheinender Bänder.

Franz. P. 377 118, brit. P. 6766 ¹⁹⁰⁸.

Man läßt eine Lösung von Zellulose in Kupferoxydammoniak aus einer runden oder schlitzförmigen Öffnung in eine schwache

Lösung von Essigsäure, Schwefelsäure usw. treten und taucht das erhaltene Gebilde einige Augenblicke in ein warmes Chlorzinkbad von 1,70 Dichte. Danach wäscht man mit schwach angesäuertem Wasser und dann mit Wasser und trocknet. Das Chlorzinkbad wird z. B. durch Erhitzen konzentriert, das Zink wird aus den Waschwässern in der üblichen Weise wiedergewonnen.

411. E. Crumière. Verfahren zur schnellen Herstellung künstlichen Haares und sehr widerstandsfähiger, elastischer sowie durchscheinender Bänder.

Franz. P. 9067, Zus. z. franz. P. 337 118, brit. P. 7126 ¹⁹⁰⁸, amer. P. 911 868.

Wird das vorstehend beschriebene Verfahren dahin abgeändert, daß die Kupferoxydammoniakzelluloselösung direkt in Chlorzinklösung versponnen wird, so bereitet zwar die Fadenbildung keine Schwierigkeiten, der entkupferte Faden hat aber keine Festigkeit. Setzt man jedoch dem Chlorzinkbade Natron- oder Kalilauge zu, so daß man Natrium- oder Kaliumzinkat in Lösung hat, so ist die Fadenbildung gut, und auch der Faden ist nach dem Entkupfern, Waschen und Trocknen fest und elastisch. Nach einiger Zeit nimmt das Koagulierungsbad durch gelöstes Kupfer eine blaue Färbung an, die das Überwachen der Fadenbildung erschwert. Diese Färbung verschwindet, wenn man das Bad mit Zinkstreifen kocht. Dadurch wird das Kupfer gefällt und Zink geht als Alkalizinkat in Lösung. Diese Einwirkung des Zinkes findet auch in der Kälte statt, aber weniger schnell.

Nach Jannin.

412. Louis Emile Jannin in Paris. Vorrichtung zur Herstellung künstlichen Roßhaares.

D.R.P. 183 001 Kl. 29a vom 20. II. 1906.

Es ist bekannt, künstliches Roßhaar in der Weise herzustellen, daß man konzentrierte Gelatinelösungen unter Druck durch Düsen hindurchpreßt und die entstehenden Fäden aufspult. Bei diesem bekannten Verfahren war man bisher gezwungen, nur verhältnismäßig verdünnte Gelatinelösungen anzuwenden, demzufolge sehr

feuchte Fäden entstanden, die schwer trockneten, unregelmäßig wurden und leicht eine Formänderung erfuhren, so daß ein unansehnliches Garn erzielt wurde. Derartige Fäden müssen bekanntlich, bevor sie auf die Spule gelangen, getrocknet werden, damit sie auf der Spule nicht kleben bleiben. Man hat bisher zu diesem Zweck den Faden auf besonderen, beispielsweise aus Riemen bestehenden wandernden Bahnen bis zur vollkommenen Trocknung einen möglichst langen Weg zurücklegen lassen. Hierbei konnten aber die Fäden leicht auf der wandernden Bahn festkleben.

Den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildet nun eine Vorrichtung, mit deren Hilfe ein regelmäßiger, dem natürlichen Roßhaar ähnlicher Faden erzielt werden soll.

Auch hier wird von einer Gelatinelösung ausgegangen. Diese ist aber konzentrierter, als sie bisher verwendet wurde. Diese Gelatinelösung stellt man sich dar, indem man beispielsweise 1 kg Gelatine in 1 kg Wasser und 100 g Glycerin löst, sie wird gegebenenfalls mit Hilfe von Kohlendruck durch Düsen hindurchgepreßt. Der aus der Düse austretende Faden ist infolge des hohen Konzentrationsgrades der Gelatinelösung verhältnismäßig trocken. Er wird nun, bevor er auf die Spule gebracht wird, unter Spannung gehalten, damit er nicht zusammenschrumpft, nicht unregelmäßig eintrocknet und insbesondere auch nicht auf der Spule und auf den ihn zu der Spule führenden Vorrichtungen haften bleibt. Die neue Vorrichtung, welche nun dazu dient, den Faden in gespanntem Zustande vor dem Spulen zu halten, ist in der Zeichnung dargestellt, und zwar in Fig. 212 in einer Seitenansicht, in Fig. 213 in einer Vorderansicht, während Fig. 214 eine Einzelheit veranschaulicht, welche später erläutert werden soll.

Die Vorrichtung besteht aus zwei Trommeln, um welche herum der aus der Düse austretende Faden, bevor er auf die Spulen aufgewickelt werden soll, mehrere Male geführt wird. Zwischen diesen beiden Trommeln sind mehrere sich mit der gleichen Umfangsgeschwindigkeit wie die Trommeln drehende Walzen angeordnet, welche dem Zwecke dienen, eine Schwingung des von der einen Trommel auf die andere übergehenden Fadens und ein Zusammenkleben der einzelnen Fäden zu verhindern. Insbesondere ist dieses Zusammenkleben zu befürchten, da man, um einen möglichst langen Weg zu erzielen, gezwungen ist, die über die Trommeln geführten Fäden in geringen Abständen voneinander laufen zu

lassen. Um die auf die Trommeln sich wickelnden Fäden in entsprechende Entfernung voneinander zu bringen, werden die Trommeln, wie dies noch nachstehend näher beschrieben ist, zueinander unter einem schrägen Winkel gelagert. Diese Trommeln tragen auf ihrer Oberfläche einzelne voneinander entsprechend

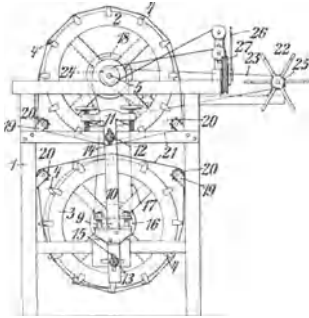


Fig. 212.

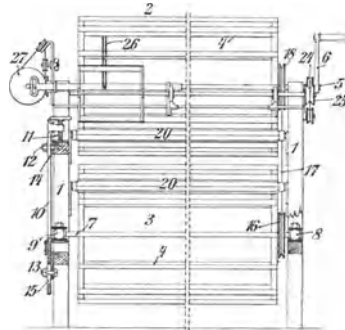


Fig. 213.

entfernte, zweckmäßig abgeschrägte Leisten, damit der Faden nur an möglichst wenigen Stellen aufliegt, und die Leisten sind außerdem mit Stoffen, welche wie Löschpapier, Gewebe oder ähnliche Gebilde porös sind, überzogen, um zu vermeiden, daß der Faden auf ihnen haften bleibt. Mit Hilfe einer derartigen Vorrichtung ist man in der Lage, unter großer Raumersparnis den Faden, bevor er auf die Spule gelangt, einen langen Weg, beispielsweise mehrere hundert Meter, zu führen und ihn während dieses Weges gespannt zu halten, ohne Gefahr zu laufen, daß der Faden an der Vorrichtung festklebt oder mit benachbarten Fäden zusammenklebt. Da auch die Trocknung, die nach Bedarf durch Ventilatoren unterstützt werden kann, sehr regelmäßig ist, so ist auch das Erzeugnis in jeder Beziehung gleichmäßig.

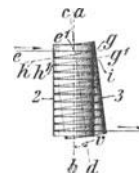


Fig. 214.

Das Gestell 1 trägt zwei Trommeln 2 und 3, auf deren Oberfläche einzelne an ihren Kanten abgeschrägte Leisten 4 angebracht sind. Diese Leisten sind mit Löschpapier oder ähnlichen Stoffen überzogen. Die Welle 5 der oberen Trommel 2 ist mit einer Kurbel 6 versehen und im Gestell 1 gelagert. Die Welle 7 der unteren Trommel 3 ruht in kugelartigen Lagern 8 und 9, von denen

das eine fest ist, während das andere an einem Träger 10 befestigt ist. Um die Welle 7 in der durch die Schrauben 11 einstellbaren Lage festzuhalten, dienen die Schrauben 12 und 13, welche die in dem Träger 10 angeordneten Schlitz 14 und 15 durchdringen. Die Welle 7 ist außerdem mit einer Schnurscheibe 16 versehen, über welche eine Schnur 17 geführt wird, die über eine zweite Schnurscheibe 18, welche auf der Welle 5 sitzt, geführt ist und zum Antrieb der Trommel 3 dient. Mit Hilfe der Stellschrauben 11 und der Schrauben 12 und 13 wird das kugelartige Lager 9 der Welle 7 der unteren Trommel 3 derart verstellt, daß, wie dies aus Fig. 214 ersichtlich, die beiden Trommeln gegeneinander geneigt sind. Der aus einer auf der Zeichnung nicht dargestellten Düse kommende Faden wickelt sich infolge der geneigten Stellung der beiden Trommeln 2 und 3 auf diese beiden Trommeln schraubenförmig auf, und zwar zunächst normal zur Achse $a-b$ im Sinne des Bogens $e-g$, läuft hierauf auf die Trommel 3 auf, wickelt sich dort normal zur Achse $c-d$, der Richtung $g-h$ folgend, auf, steigt wieder nach aufwärts zur Trommel 2, um sich auf diese im Sinne des Bogens $h'-i$ aufzulegen und so fort, so daß die einzelnen Fäden auf jeder der beiden Trommeln voneinander um ein bestimmtes Stück entfernt sind. Diese Entfernung steht im bestimmten Verhältnis zu dem Winkel v , unter dem die Achsen der beiden Trommeln zueinander geneigt sind. Um ein Schwingen der von der einen zur anderen Trommel geführten Fäden zu vermeiden, werden diese beim Übergange von der Trommel 2 nach der Trommel 3 und umgekehrt über mehrere in Trägern 19 gelagerte Stiftwalzen 20 geführt, welche dieselbe Umfangsgeschwindigkeit wie die Trommeln 2 und 3 besitzen und von diesen mit Hilfe der Schnüre oder Riemen 21 angetrieben werden. Nachdem der Faden in der vorbeschriebenen Weise die Trommeln 2 und 3 nach wiederholter Auflage auf dieselben durchlaufen hat, wird er auf die abnehmbare Spule 22 aufgerollt. Zum Antrieb der Spule 22 dient eine über die Schnurrollen 24 und 25 geführte Schnur 23. Die Spule 22 ist außerdem mit einem Fadenführer 26 versehen, der durch eine Kurvenscheibe 27 seine Hin- und Herbewegung erhält.

Patentansprüche: 1. Vorrichtung zur Herstellung künstlichen Roßhaares aus konzentrierten, unter Druck durch Düsen hindurchgepreßten Gelatinelösungen, dadurch gekennzeichnet, daß der aus der Düse austretende Faden wiederholt über zwei sich

gleichzeitig drehende, an ihrem Umfang mit Leisten versehene und in einem Winkel zueinander geneigte Trommeln, und zwar bei jeder Wicklung von der einen Trommel zur anderen laufend, geführt ist, bevor er auf Spulen aufgewickelt wird.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen den beiden Trommeln (2, 3) Führungsrollen (20) angeordnet sind, zu dem Zwecke, durch Führung der Fäden über diese Rollen bei dem Übergang von der einen Trommel auf die andere Schwingungen und dadurch das Festkleben einzelner Fäden aneinander zu vermeiden.

3. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die auf der Oberfläche der Trommeln angeordneten Leisten mit Löschpapier, Geweben oder einem anderen saugfähigen Material belegt sind oder selbst aus solchem Stoffe bestehen.

Nach Borzykowski.

413. B. Borzykowski. Künstliche Haare.

Franz. P. 424 428.

Zellulose, z. B. Ramiefaser, Holzstoff, Baumwolle, Lein, Hanf, Fruchtschalen, wird in Säuren, z. B. Schwefelsäure, Essigsäure, Salpetersäure usw. in der Kälte oder bei erhöhter Temperatur gelöst und durch Öffnungen in eine Fällflüssigkeit wie Wasser, Alkohol oder Benzol gepreßt. Für bestimmte Zwecke befreit man das ausgefällte Produkt durch Waschen oder Trocknen von Säure, löst es von neuem in einem geeigneten Lösungsmittel wie Chloroform, Aceton, einem Gemisch von Alkohol, Äther und Kampfer usw. und fällt abermals.

Vgl. hierzu: W. Massot: Zur Kenntnis einiger Erzeugnisse der Kunstseidenindustrie, Chemiker-Zeitung 1907, S. 799—800, wo die physikalischen Eigenschaften von künstlichem Roßhaar, künstlichem Haar, Vizellin (mit Viskose überzogene Baumwollfäden), Kunststroh angegeben sind, und Herzog: Zur Kenntnis der Eigenschaften einiger künstlicher Roßhaarsatzstoffe, Kunststoffe, 1. Jahrgang Nr. 10 und 11, S. 181—184 und 206—210.

f) Andere Erzeugnisse der Kunstseideindustrie.

Außer den künstlichen Seidenfäden und dem künstlichen Roßhaar kommen als Produkte der Kunstseidenindustrie noch einige andere Erzeugnisse in Betracht, die wie die zusammengeklebten Fäden, die Flachfäden und der gegossene Tüll Interesse beanspruchen. Aus der Patentliteratur ist folgendes anzuführen:

414. Albert Wagner in Berlin. Verfahren zur Herstellung von künstlichen Faserstoffen für mehrfarbige Gewebe.

D.R.P. 137 255 Kl. 29 b vom 5. VI. 1901.

Die mehrfarbigen Gewebe, welche farblose oder hellgefärbte künstliche Faserstoffe enthalten, weisen den Übelstand auf, daß die mehrfarbige Wirkung, besonders bei dickeren Fäden, nur wenig hervortritt. Es hat sich nun herausgestellt, daß dieser Mangel von der starken Durchsichtigkeit der ungefärbten oder mit Lasurfarben in hellen Nuancen gefärbten künstlichen Faserstoffe herrührt, welche die unter ihnen liegenden dunkler gefärbten Gewebefäden durchscheinen lassen, wodurch erklärlicherweise die mehrfarbige Wirkung des Gewebes beeinträchtigt werden muß.

Zur Beseitigung des erwähnten Übelstandes werden daher nach vorliegendem Verfahren ungefärbte oder hellfarbige undurchsichtige Körper in die Fasern während ihrer Erzeugung eingeführt, welche das Durchscheinen verhindern und daher den Mehrfarbeneffekt wesentlich erhöhen. Bei der großen Feinheit der künstlichen Fasern würden grobkörnige Zusatzkörper die Erzeugung und Verarbeitung der Fasern unmöglich machen. Es sind daher nur äußerst feinpulverige Körper verwendbar, welche zweckmäßig in der Spinnlösung selbst aus löslichen Komponenten abgeschieden werden.

Da die gleichmäßige Verteilung der Zusatzkörper in der zähen Spinnlösung mit Schwierigkeiten verknüpft ist, werden diese Körper am besten erst beim Spinnen der Fäden aus löslichen Komponenten niedergeschlagen, welche auf Spinnlösung und Fällflüssigkeit verteilt sind.

Um die künstlichen Faserstoffe noch stärker von dem dunklen Grunde des Gewebes abzuheben, empfiehlt es sich, zur Beseitigung des Durchscheinens glänzende undurchsichtige Körper zu ver-

wenden, z. B. äußerst feinen Metallstaub, Bronzen, echtes Gold, perlmutterglänzende und irisierende Substanzen.

Die praktische Ausführung des Erfindungsgedankens bietet nach vorstehenden Angaben keine weiteren Schwierigkeiten.

1. Beispielsweise setzt man einer Kollodiumlösung fein gesiebtes Talkum- oder Goldbronzenpulver zu und verspinnt die erhaltene Mischung nach gutem Durchrühren durch Einspritzen in Chloroform. Der Spinnprozeß und die Weiterverarbeitung der erhaltenen Fasern kann in üblicher Weise ausgeführt werden.

2. Oder man läßt eine schwefelsäurehaltige Eisessiglösung von Zelluloseacetat in ein chlorbariumhaltiges Fällbad austreten, wodurch sich in der Faser Bariumsulfat niederschlägt.

3. Oder man setzt zu der Kollodiumlösung eine Lösung von Chlorcalcium in Alkohol und spritzt die Mischung aus feinen Öffnungen in eine mit Alkohol versetzte Lösung von Natriumphosphat. Die Walze zum Aufwickeln der erzeugten Fäden läßt man zweckmäßig in wäßriger Lösung von Natriumphosphat laufen.

4. Oder man fügt zu der Kollodiumlösung wenig in Alkohol gelöstes Eisenbromid und spritzt die gut durchgerührte Mischung in eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung von gelbem Blutlaugensalz, so daß eine hellblaue Nuance entsteht.

5. Oder die Kollodiumlösung wird mit wenig in Alkohol gelöstem Nickelnitrat gemischt und die Mischung in eine Lösung von Schwefelnatrium gespritzt, so daß eine hellbraune Nuance gebildet wird.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung von künstlichen Faserstoffen für mehrfarbige Gewebe, dadurch gekennzeichnet, daß in die Fasern während ihrer Erzeugung ungefärbte oder hellfarbige undurchsichtige Körper eingeführt werden, zum Zwecke, das Durchscheinen der darunterliegenden dunkler gefärbten Gewebefäden durch die nicht oder nur schwach gefärbten künstlichen Faserstoffe zu vermeiden, also den mehrfarbigen Effekt zu erhöhen.

2. Eine Ausführungsform des unter 1. beanspruchten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß die undurchsichtigen Körper in der Spinnlösung aus löslichen Komponenten abgeschieden werden.

3. Eine Ausführungsform des unter 1. und 2. beanspruchten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden löslichen Komponenten des undurchsichtigen Körpers auf Spinnlösung und

Fällflüssigkeit verteilt werden, zum Zwecke, die Abscheidung des undurchsichtigen Körpers in der Faser erst im Augenblicke der Erzeugung der Faser zu vollziehen.

4. Eine Ausführungsform des unter 1. beanspruchten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß zur Beseitigung des Durchscheinens der künstlichen Faserstoffe glänzende Körper, z. B. äußerst feiner Metallstaub, Bronzen, echtes Gold, perlmutterglänzende oder irisierende Substanzen, in die Fasern eingeführt werden, zum Zwecke, die Fäden von dem dunkleren Grundgewebe schärfer abzuheben.

415. Vereinigte Kunstseidefabriken, Akt.-Ges. in Kelsterbach a. M. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Hanfbast.

D.R.P. 184 510 Kl. 29 b vom 3. I. 1906, österr. P. 33 840, franz. P. 363 782, brit. P. 7520 ¹⁹⁰⁶, amer. P. 853 093 (Lehner).

Vorliegende Erfindung bezweckt die Nachahmung des natürlichen Hanfbastes aus glänzenden Fäden beliebiger Art, wie natürliche Seide, künstliche Seide, Glanzstoff, Viskoseseide, mercerisierte Baumwolle usw., und zwar in der Weise, daß nicht allein das Aussehen des natürlichen Hanfbastes, sondern möglichst auch seine physikalischen und chemischen Eigenschaften, vor allem die Wasserbeständigkeit und die Möglichkeit, die so hergestellten Bastbändchen nach ihrer Verarbeitung zu Bändern, Hüten usw. nach Belieben färben zu können, erreicht werden.

Dieser an sich neue Zweck wird nach vorliegendem Verfahren durch mechanische oder chemische Behandlung des Binde- oder Klebmittels für die zusammenzufügenden Fäden erreicht, und zwar vor, während oder nach der Herstellung des künstlichen Hanfbastes. Man setzt zu diesem Zweck dem Binde- oder Klebmittel entweder ein Deckmittel zu, das aus Kreide, Zinkweiß, Schwerspat, amorphem Schwefel oder dgl. bestehen kann, oder man erzeugt dieses Deckmittel durch chemische Behandlung des Bindemittels.

Das neue Verfahren besteht somit im wesentlichen in folgendem :

Ein oder mehrere glanzreiche Fäden aus Naturseide, Kunstseide, Glanzstoff, Viskoseseide, mercerisierter Baumwolle und dgl. werden durch ein nach der Verarbeitung in Wasser unlösliches Bindemittel, wie Kollodium, gelöste Zellulose oder Viskose.

gezogen. Nach Abstreifen des überflüssigen Bindemittels wird es in bekannter Weise durch Trocknen oder Zersetzen (Hindurchziehen durch Säuren) fixiert und das so erhaltene Bändchen auf einen Haspel oder eine Spule aufgewickelt. Dem Bindemittel wird zum Zweck des nötigen Abglänzens entweder vor, während oder nach der Herstellung der Bändchen ein Stoff zugesetzt, welcher eine gewisse deckende Wirkung ausübt, z. B. Schwerspat, pulverisierte Kreide, Zinkweiß, amorpher Schwefel und dgl., und ein entsprechender Farbstoff, um die gelbliche Färbung des Hanfbastes zu erzielen.

Das Verfahren kann aber auch in der Weise ausgeführt werden, daß dieses Deckmittel durch chemische Behandlung des Bindemittels mit geeigneten Stoffen erzeugt wird, entweder in einem Arbeitsvorgang für sich oder gleichzeitig mit dem Fixieren des Bindemittels. Wird als solches z. B. wäßrige Viskoselösung benutzt, welche noch nicht in den Zustand der sogenannten Reife übergegangen ist, so wird beim Durchziehen des Bändchens durch Mineralsäuren Schwefel ausgeschieden. Dieser ausgeschiedene Schwefel genügt zum Abglänzen des erzeugten Bändchens, so daß ein weiterer Zusatz von Deckmittel zum Bindemittel nicht nötig ist.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Hanfbast durch Zusammenkleben glanzreicher Fäden, wie Seide, Kunstseide, Glanzstoff, Viskoseide, mercerisierte Baumwolle und dgl., zu einem Band, dadurch gekennzeichnet, daß dem Binde- oder Klebmittel vor, während oder nach der Herstellung des künstlichen Hanfbastes ein Deckmittel (Kreide, Zinkweiß, Schwerspat, amorpher Schwefel und dgl.) zugegeben wird, um eine Abglänzung des Produktes zu erzielen.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Deckmittel durch chemische Behandlung des Bindemittels, zweckmäßig beim Fixieren desselben, ausgeschieden wird.

3. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1 und 2 unter Verwendung von ungereifter wäßriger Viskoselösung als Bindemittel, dadurch gekennzeichnet, daß das Bändchen mit Mineralsäuren behandelt wird, wodurch nicht allein die Fixierung des Bindemittels, sondern auch die Ausscheidung von Schwefel stattfindet, der das Deckmittel bildet.

416. W. Porter Dreaper in Felixstowe. Verbesserungen in der Herstellung künstlicher Seide.

Brit. P. 11 959 ¹⁹⁰⁸.

Bei der Herstellung von Naturseide enthaltenden Geweben ist es vorteilhaft, Rohseide zu verwenden und danach erst durch Kochen mit Seifenlösung zu entbasten. Dies Verfahren erleichtert das Weben, besonders in der Kette. Versucht man feine Kunstseidenfäden von etwa 40 Deniers da in Textilstoffen zu verwenden, wo die Benutzung von Rohseide vorteilhaft ist, so ergeben sich Schwierigkeiten. Diese werden dadurch beseitigt, daß die feinen Kunstseidefäden vor dem Verweben durch Behandlung mit z. B. Seifenlösung und Trocknen oder durch ein geeignetes Bindemittel, z. B. ein lösliches Öl, zu mehreren miteinander verklebt und dann erst verwebt werden. Danach werden die Fäden durch Reiben oder durch Mittel, die das Klebmittel auflösen, voneinander getrennt.

417. Société anonyme des Celluloses Planchon. Flach gepreßtes künstliches Haar.

Franz. P. 410 721.

Künstliches Haar aus Viskose, Kollodium, Kupferoxyd-ammoniakzellulose, Acetylzellulose usw. wird zwischen Preßwalzen hindurchgeführt, die unter Umständen noch gestreift, gewellt, gemustert oder mit Buchstaben oder Zahlen versehen sind. Man erhält einen flachen Faden, der, entsprechend gefärbt und poliert, Metallstreifen ersetzen kann. Seine Leichtigkeit macht ihn besonders wertvoll.

418. A. Pellerin. Gereinigte hydratisierte Zellulose und Mittel zu ihrer Herstellung.

Franz. P. 410 776, brit. P. 7748 ¹⁹¹⁰.

Eine Zellulosexanthogenatlösung wird durch ein Filtertuch oder durch viele sehr feine Öffnungen in ein Fällbad, z. B. Schwefelsäure, die auf 20° verdünnt ist, gepreßt, die ausgeschiedene Fadenmasse wird z. B. auf einem endlosen Tucho gesammelt, gewaschen, durch verdünnte Säure fixiert, gespült, entschwefelt, falls nötig gebleicht, wieder gewaschen, abgeschleudert und ge-

trocknet. Das Produkt wird als solches verwendet oder dient als Ausgangsmaterial für die Herstellung spinnbarer Lösungen.

419. B. Loewe. Verfahren und Vorrichtung zum Spinnen von Kunstseide und zum Glänzendmachen von Naturseide und Textilfasern im allgemeinen.

Franz. P. 13 253, Zusatz z. franz. P. 403 242.

Das Patent betrifft die Herstellung künstlicher Grège-seidenfäden. Ein durch eine Zelluloselösung gezogener Faden von Naturseide nimmt beim Heraustreten aus der Spinnöffnung etwas von der Zelluloselösung mit und zwar in Form eines Fadens, der später durch geeignete Bäder von dem Naturseidenfaden getrennt werden kann. Man erhält so einen künstlichen Grège-faden mit zwei oder mehr Fäden, die durch die Drehbewegung des Fadens beim Heraustreten aus der Spinnöffnung verzwirnt sind. Einer der Fäden besteht aus natürlicher Grège oder Fäden von glänzend gemachter Baumwolle, und der oder die anderen aus künstlicher Seide, die der erste Faden mitgenommen hat. Benützt man Spinnvorrichtungen mit mehreren Öffnungen, z. B. eine Röhre mit seitlichen Abzweigungen, deren Mündungen der Öffnung des Hauptrohres zugekrümmt sind, und läßt aus der mittleren Öffnung den Faden mit Überzug von Zelluloselösung, und aus den seitlichen Öffnungen Kunstseidefäden austreten, so verkleben die 3 Fäden zu einem künstlichen Grège-faden. Die erhaltenen Fäden sind sehr regelmäßig und fest, und man kann bei ihrer Herstellung die geringen Durchmesser der Kunstseidefäden benutzen.

420. M. Ratignier und Société H. Pervilhac et Cie. in Villeurbanne, Frankr. Verfahren zur Erzeugung von Gewebenaachahmungen durch Einbringen von erstarrenden Massen, wie Kollodium, in das Muster vertieft enthaltende Formen.

D.R.P. 200 509 Kl. 75d vom 3. IV. 1907, österr. P. 33 498, schweiz. P. 40 674, brit. P. 13 518 ¹⁹⁰⁷, franz. P. 384 934.

Das Verfahren kennzeichnet sich dadurch, daß die bekannten Ausgangsmaterialien für die Kunstseideherstellung, wie Kollodiumlösung oder ein gleichwertiger Stoff, wie Viskoselösung oder eine Auflösung von Zellulose in Kupferoxydammoniak, auf eine in

ständiger Bewegung begriffene Walze auflaufen, deren Oberfläche eine Gravur aufweist, die dem zu erzeugenden Muster entsprechend das Tüll-, Gaze- oder Musselgewebe oder das Muster einer Spitze oder Stickerei wiedergibt. In einiger Entfernung von dem Trichter, der z. B. die Zelluloselösung gleichmäßig über die Oberfläche der gravierten Masse verteilt, sind ein oder mehrere Abstreicher oder Messer, ähnlich den bekannten Rakeln im Zeugdruck angeordnet, die derart eingestellt sind, daß sie auf der Oberfläche nur eine außerordentlich dünne Schicht der Zelluloselösung zurücklassen, jeden Überfluß dagegen abschaben. Hinter diesen Abstreichern wird aus einem geschlitzten oder gelochten Rohr auf die mit der Zelluloselösung bedeckte Walze eine Flüssigkeit aufgespritzt, durch die die Masse zum Erstarren gebracht wird. Derartige Flüssigkeiten sind in großer Anzahl bekannt, man kann unter ihnen eine geeignete Auswahl treffen, und diese richtet sich nach dem zur Erzeugung des Gewebes verwendeten Stoff. War dieser eine Lösung von Zellulose in Kupferoxydammoniak, so nimmt man verdünnte Schwefelsäure oder Alkalilösungen, bei Kollodiumlösung kaltes Wasser, bei Viskose Chlorzinklösung usw. Die überschüssige und von der Walze abtropfende Flüssigkeit wird in einem mit Abflußrohr versehenen Behälter gesammelt, während die genügend fest gewordene Masse an einer weiteren Stelle der Walze abgenommen und auf ein endloses Tuch gebracht wird, dessen Triebrollen sich zweckmäßig mit derselben Oberflächengeschwindigkeit drehen wie die Formwalze. Die jetzt von der Gewebenachahmung befreite Walze wird mit einer geeigneten Waschflüssigkeit, z. B. Wasser, bespritzt, und danach wird aus einem geschlitzten Rohr ein zweckmäßig heißer Luftstrom auf die Walze geblasen, um sie vollständig zu trocknen und zur Aufnahme und zum Festhalten neuer Masse geeignet zu machen. Die zweckmäßig aus Metall herzustellenden Formwalzen können selbstverständlich in bekannter Weise nach dem Abdrehen des Formmusters neu graviert werden.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Erzeugung von Gewebenachahmungen durch Einbringen von erstarrenden Massen, wie Kollodium, in das Muster vertieft enthaltende Formen, dadurch gekennzeichnet, daß gravierte, in ständiger Umdrehung um ihre Längsachse begriffene Walzen als Formen verwendet werden.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß auf die Walze ununterbrochen eine geeignete erstarrende Masse aufläuft und auf der Oberfläche der Walze mit einer die Erstarrung herbeiführenden Flüssigkeit behandelt wird, worauf die gebildete und feste Gewebenachahmung von der Walze abgenommen und letztere an den frei gewordenen Stellen gewaschen und getrocknet wird. (3 Zeichnungen.)

Ältere, demselben Zwecke dienende Verfahren sind in dem österr. P. 138, dem franz. P. 368 393 und dem franz. P. 384 751 beschrieben. Statt der in dem Ratignier-Pervilhac'schen Verfahren benutzten einen Zuführungswalze für die Zelluloselösung werden bei der von J. M. de Sauverzac in dem franz. P. 420 087 angegebenen Einrichtung vier Zuführungsvorrichtungen benutzt, die in gleichen Abständen voneinander um die rotierende, gravierte Walze angeordnet sind. Es können auch je nach der gewünschten Dicke des Produktes noch mehr Zuführungsrohre vorgesehen sein. Die nacheinander aufgebrachten Schichten haften aneinander, das Produkt wird gleichmäßig und läßt sich leicht von der gravierten Walze entfernen.

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 ¹⁾, 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 ²⁾ 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 ³⁾ 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 angegeben wird. Nach Herzog ⁴⁾ ist das spezifische Gewicht der

¹⁾ Die Seide, 1897. 2. Bd., S. 142 u. f.

²⁾ Journal of the Society of Dyers and Colourists, 1898, S. 252, Lehn's Färberzeitung 1899, S. 90 u. 91.

³⁾ Compt. rend. 1889. Bd. 108, S. 962.

⁴⁾ Lehn's Färberzeitung 1894/95, S. 49 u. 50.

Chardonnetseide um 13 % höher als das der Naturseide. Lehnerseide ist nach Silbermann ¹⁾ um 7—8 % schwerer als Naturseide.

Neuere Bestimmungen von Hassack ²⁾ 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 ³⁾
Gelatineseide (Vanduraseide)	1,37

Bronnert ⁴⁾ 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 ⁵⁾	11,44	„ „

Hassack ⁶⁾ 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 „

¹⁾ Die Seide, 1897, 2. Bd., S. 148.

²⁾ Österreichische Chemiker-Zeitung 1900, S. 269.

³⁾ Auch in dem Zirkular der Fabrik angegeben. D. Verf.

⁴⁾ Jahresbericht der Industriellen Gesellschaft zu Mülhausen i. E., 1900.

⁵⁾ Lehnes Färberzeitung 1903, S. 54.

⁶⁾ 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 ¹⁾ 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 ²⁾, daß die Kunstseide so viel 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 Handelsgewichts 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

¹⁾ Österreichische Chemiker-Zeitung 1900, S. 268.

²⁾ Österreichs Wollen- und Leinen-Industrie, 24. Jahrgang, Nr. 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—3½ %. Der Feuchtigkeitsgehalt der Kunstseide wird auf den Trockenzetteln der Anstalt in Prozenten angegeben.

Dehnbarkeit und Festigkeit: Chardonnet ¹⁾ gab die Bruchfestigkeit der von ihm hergestellten Kunstseide zu 25—35 kg pro Quadratmillimeter 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—25 %, die reelle Elastizität 4—5 %. Herzog ²⁾ 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 ³⁾ 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 ⁴⁾ 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 Lehnenscher Seide von ½ m Länge, der 200 einzelne Fasern enthielt, bei einer Verlängerung von 44 mm und 1400 g Belastung. Ein schwach gedrehter Faden von Organzineseide von ½ m Länge, der 840 einzelne Fasern ent-

¹⁾ Compt. rend. 1889, Band 108, S. 962.

²⁾ Lehn's Färber-Zeitung 1894/95, S. 49 u. 50.

³⁾ Die Seide. 1897, 2. Band, S. 143.

⁴⁾ Deutsche Färber-Zeitung 1897, S. 133.

hielt, riß bei einer Verlängerung von 65 mm und 1340 g Belastung. Danach war die höchste Belastung für die einzelne Faser bei Lehnrscher 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 ¹⁾ 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 % Beschwerung	12,1	8,0
		Französischer Seide, schwarz gefärbt, 140% Beschwerung	7,9	6,3
		Derselben, 500 % Beschwerung	2,2	—
		Kollo- dium- seide	{	Chardonnetseide, ungefärbt
Lehnerseide, „	17,1	4,3		
Strehlenertseide, „ (s. S. 58)	15,9	3,6		
Glanzstoff, ungefärbt	19,1	3,2		
		trocken	naß	
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 ²⁾ vorgenommen. Er faßt die Ergebnisse seiner

¹⁾ Chemiker-Zeitung 1901, S. 1100.

²⁾ Österreichische Chemiker-Zeitung 1900, S. 297 u. f.

Untersuchungen dahin zusammen, daß die Bruchdehnung der künstlichen Seide nur etwa die Hälfte von jener der Maulbeerseide beträgt, Gelatineseide hat nur eine sehr geringe Bruchdehnung 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 ¹⁾, ferner hat E. Herzog ²⁾ verschiedene Nitrosetiden 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 ³⁾

bei Chardonnetseide in Luft	gemessen durchschnittlich	28, 8 μ
„ „ „ Glycerin	„ „	29, 4 μ
„ Lehnenseide ⁴⁾ „ Luft	„ „	35, 4 μ
„ „ „ Glycerin	„ „	31, 4 μ
„ Glanzstoff „ Luft	„ „	29, 5 μ
„ „ „ Glycerin	„ „	28, 8 μ
„ Viskoseseide „ Luft	„ „	30,51 μ
„ „ „ Glycerin	„ „	35,46 μ .

Die Kunstseiden sind mithin dicker als echte Seide, deren Dicke nach von Höhnel ⁵⁾ 8—24, im Mittel 15 μ beträgt. Zieht man dies und die geringere Festigkeit der Kunstseiden in Betracht, so

¹⁾ Jahresbericht der Industriellen Gesellschaft zu Mülhausen i. E., 1900.

²⁾ Bericht über den V. internationalen Kongreß für angewandte Chemie in Berlin 1903, II. Band, S. 935.

³⁾ Leipziger Monatsschrift für Textil-Industrie 1902, S. 760—761, 832—834; 1905, S. 131—135.

⁴⁾ Von Massot auch als Chardonnetseide bezeichnet, nach dem Querschnittsbilde aber wohl Lehnenseide. D. Verf.

⁵⁾ Mikroskopie der technisch verwendeten Faserstoffe, 2. Aufl., S. 204.

wird es erklärlich, daß die Kunstseiden in höheren Titers, 120 bis 200 Den., in den Handel kommen.

Die Zunahme an Dicke bei der Quellung in Wasser bestimmte Massot (a. a. O.) bei Kollodiumseiden zu 61—62 % nach einer Stunde, bei Glanzstoff zu 57 %, bei Viskoseseide zu rund 45 % nach 10 Minuten. Hassack ¹⁾ 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. Neuere Untersuchungen über die Faserbreiten der wichtigsten Kunstseiden hat A. Herzog angestellt und in seinem Buche „Die Unterscheidung der natürlichen und künstlichen Seiden“, Dresden 1910, Verlag von Th. Steinkopff, beschrieben. Das Buch ist eine sehr gute Anleitung zur mikroskopischen Untersuchung und optischen Prüfung der verschiedenen Kunstseiden und enthält eine Reihe vorzüglicher Abbildungen wesentlicher Unterschiede der bekanntesten Kunstseiden. Derselbe Verfasser hat das mikroskopische, ultramikroskopische, optische und mikrochemische Verhalten der Acetatseide, ihre Dichte und Festigkeit in der Chemiker-Ztg. 1910, S. 347—349 beschrieben.

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.

Nach P. Maschner lassen sich die verschiedenen Kunstseiden durch ihr Verhalten beim Übergießen mit konzentrierter Schwefel-

¹⁾ Österreichische Chemiker-Zeitung 1900, S. 267.

säure unterscheiden. Hierbei bleiben die Nitroseiden anfangs völlig farblos und erst nach etwa 40—60 Minuten ist eine schwach gelbliche Tönung der Flüssigkeit bemerkbar. Die Kupferoxydammoniakseiden nehmen beim Übergießen sofort einen deutlich gelblichen oder schwach gelblichbräunlichen Ton an, nach 40 bis 60 Minuten ist die Flüssigkeit gelblich bräunlich geworden. Die Viskoseseiden zeigen nach dem Übergießen sofort eine deutlich rötlichbräunliche Tönung, und nach etwa 40—60 Minuten ist die Flüssigkeit rostbraun gefärbt. Die Reaktion kann nur vergleichend mit bekannten Kunstseiden vorgenommen werden ¹⁾.

H. Manea empfiehlt zur Unterscheidung künstlicher Seide von natürlicher das Auflösen in konzentrierter Schwefelsäure und Zusatz von etwas Ölsäure und Wasser. Die Anwesenheit von Kunstseide soll sich durch eine rote bis violette Färbung kenntlich machen, während Naturseide oder Kunstfäden aus Stoffen tierischer Herkunft eine solche Färbung nicht geben sollen ²⁾.

Das Färben der künstlichen Seide.

Für das Färben der künstlichen Seide und des künstlichen Roßhaars sei auf die von den Farbenfabriken herausgegebenen Färbvorschriften und Musterkarten verwiesen. Von besonderen Färbvorschriften und -verfahren sind folgende zu erwähnen:

E. Dierichs in Barmen fand, daß man auf der pflanzlichen Faser fixierten Farbstoff durch geeignete Mittel von der Baumwolle ablösen und auf Kunstseide übertragen kann. Zu diesem Zwecke wird zur Erzielung von Mehrfarbeneffekten die mehrfarbig gefärbte pflanzliche Faser mit ungefärbter Kunstseide verwebt und das Gewebe mit Alkalien oder alkalisch wirkenden Mitteln behandelt. Man erhält so auf einfache Weise Effekte, die man durch Weben nicht erhalten kann, indem so ein Faden, der über verschiedenartig gefärbte Baumwolle läuft, auch verschieden angefärbt wird (D.R.P. 211 956 Kl. 8 m).

Ein Verfahren zur Herstellung eines gemischten, einfarbig (uni) färbbaren Gewebes aus Baumwolle und Kunstseide ist der

¹⁾ Lehnes Färber-Zeitung 1910, S. 352.

²⁾ L'Industrie textile 1910, S. 370.

Akt.-Ges. J. P. Bemberg in Barmen-Rittershausen patentiert worden (D.R.P. 165 218 Kl. 8 m). Es besteht im wesentlichen darin, daß man die Baumwolle vor dem Verweben so weit mercerisiert und einschrumpfen läßt, daß sie beim Färben im Stück die gleiche Färbung annimmt wie die Kunstseide.

Kunstseidefäden sind als Effekte im Stück gefärbter Wollstoffe von L. Cassella & Co. G. m. b. H. in Frankfurt a. M. verwendet worden (Lehnes Färber-Zeitung 1903, S. 46). Gefärbt wird in der für Wolle üblichen Weise, bei Verwendung geeigneter Farbstoffe bleibt die Kunstseide vollkommen weiß. Über Färben der Gewebe mit Kunstseideeffekten siehe auch F. Hansen, Zeitschr. f. die ges. Textilind. 1910/11, S. 603, 619—620.

Über das Färben kunstseidener Spitzen s. J. Haas, Österr. Wollen- und Leinen-Ind. 1911, S. 440—441.

Über Oxydationsschwarz auf Kunstseide arbeitete S. Culp, Lehnes Färber-Zeitung 1908, S. 332 ff.

Die Kunstfäden u. dgl., die entweder dem Verfahren der Patentschrift 197 965 (s. S. 544) unterworfen oder in der Weise behandelt sind, daß sie mit einem Aldehyd und einer Säure oder einer wasserentziehenden Substanz getränkt werden und dann ohne vorheriges Trocknen von diesen Reagentien befreit und darauf getrocknet sind (s. S. 547), verhalten sich im allgemeinen beim Färben wie andere Zellulosefasern mit dem Unterschiede jedoch, daß ihre Affinität zu Farbstoffen vermindert erscheint. Die Farbstoffaufnahmefähigkeit in der genannten Weise behandelte Kunstfäden läßt sich nun dadurch erhöhen, daß man sie der Einwirkung von Alkalilaugen bei An- oder Abwesenheit oxydierend wirkender Stoffe, z. B. unterchlorigsaurer Salze, unterwirft (Fürst Guido Donnersmarcksche Kunstseiden- und Acetatwerke in Sydowsaue, D.R.P. 219 848 Kl. 29b, franz. P. 9905, Zus. z. franz. P. 347 724). Über Sthenoseseide und ihr Verhalten beim Färben s. noch Leipziger Färber-Zeitung 1910, S. 426.

Den Nachteil zu langen Liegenlassens gefärbter Kunstseiden-garne behandelt Lehnes Färber-Zeitung 1910, S. 332.

Um das Aufziehen von Farben auf Kunstseide zu verlangsamen und dicke Kunstseidestickereien gut durchzufärben, vermindert man nach L. Cassella & Co. die Affinität der Farben durch eine Behandlung der Spitzen mit Tannin und Zinnsalz (R. Loewenthal, Kunststoffe, 1. Jahrg. Nr. 11, S. 205).

Zelluloseacetatseide nimmt beim Färben unter den sonst üblichen Bedingungen keine Farbe an. Die Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin fand, daß man leicht satte Färbungen auf Acetylzelluloseseide erhalten kann, wenn man das Färben in einer Flotte vornimmt, die neben Wasser noch Äthyl- oder Methylalkohol, Aceton, Eisessig und dgl. enthält (D.R.P. 193 135 Kl. 8 m, franz. P. 362 721). Knoll u. Co. in Ludwigshafen a. Rh. haben festgestellt, daß Kunstfäden aus Acetylzellulose Amine, Phenole und deren Derivate in sich aufzunehmen vermögen, und daß die Acetylzellulose diese Stoffe verdünnten, wäßrigen Lösungen entzieht; man kann auf diese Weise in Gegenwart von Wasser Lösungen von Aminen und Phenolen, auch von solchen, die in Wasser schwer- oder unlöslich sind, in Gebilden aus Acetylzellulose erzeugen und diese festen Lösungen dann in bekannter Weise zur Erzeugung von Farbstoffen auf der Faser benutzen (D.R.P. 198 008 Kl. 8 m, franz. P. 383 636). Dieselbe Firma fand weiter, daß Acetylzellulose in wäßrigen Farbstofflösungen satte Färbungen annimmt, wenn die Oberfläche der Fäden aus Acetylzellulose zuvor eine Veränderung dadurch erfährt, daß man sie mit geeigneten organischen Stoffen oder besser noch mit deren wäßrigen Lösungen, z. B. 50 %igem wäßrigem Alkohol, verdünntem Eisessig, Anilin oder Äther vorbehandelt (D.R.P. 199 559 Kl. 8 m). Knoll & Co. stellten ferner fest, daß Lösungen organischer Säuren die Oberfläche von Acetylzellulosefäden in ähnlicher Weise verändern, wie diese Mischungen der oben erwähnten organischen Stoffe und ihrer wäßrigen Lösungen tun. Diese Veränderung besteht in einem starken Schwellen der Fäden, das mit einer erheblichen Verstärkung der Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe bei den üblichen Färbeverfahren verbunden ist. Auch die Aufnahmefähigkeit für Amine und Phenole, die selbst Farbstoffe sind oder nach den üblichen Verfahren in Farbstoffe übergeführt werden können, nimmt zu (franz. P. 10 783, Zus. z. franz. P. 383 636, s. auch D.R.P. 234 028, S. 411). Den Fürst Guido Donnersmarckschen Kunstseiden- und Acetatwerken ist ferner ein Verfahren zum Färben von Gebilden aus Zellulosefettsäureestern patentiert worden, das darin besteht, daß man entweder bei der Herstellung der Gebilde den Zellulosefettsäureestern oder den zum Färben der fertigen Gebilde dienenden wäßrigen Farbstofflösungen Acetin zusetzt. An Stelle von Acetin können andere wasser-

lösliche Ester des Glycerins oder Glykols, ihrer Derivate und Homologen mit organischen Säuren verwendet werden (D.R.P. 228867 Kl. 8 m). Von der Eigenschaft der Zelluloseacetatfäden, in unzersetztem Zustande keine Farbe anzunehmen, macht A. Wagner in Barmen-Rittershausen in dem D.R.P. 152 432 Gebrauch, um ein gemischtes, im Stück mehrfarbig färbbares Gewebe herzustellen. 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 Zelluloseacetatfäden noch mit einer Hülle von Nitrozellulose überzogen sein, welche widerstandsfähiger ist als das Zelluloseacetat.

Trotz vielfacher Versuche ist es bisher nicht gelungen, Kunstseide als Strähngarn in Färbemaschinen mit stetig kreisender Flotte zu färben, was darauf zurückzuführen sein dürfte, daß die in dem Bottich fest eingepackt gehaltene Ware, die klebrig wird, schon nach kurzer Zeit eine kompakte Masse bildet, die dann nicht mehr von der Farbflotte durchdrungen werden kann. Man erzielte deshalb niemals eine gleichmäßige Ausfärbung der Ware. Es werden darum auch Strähngarne aus Kunstseide bis jetzt allgemein durch Umziehen durch die in einer Kufe befindliche Flotte von Hand gefärbt. Hierbei können stark erhitzte Flotten aber keine Anwendung finden, und es kommt die Ware dabei immer wieder mit der Luft in Berührung, wodurch ebenfalls wieder die Erzielung einer gleichmäßigen Ausfärbung wesentlich erschwert wird. Außerdem ist auch diese ganze Arbeitsweise sehr umständlich, zumal eine Berührung der Kunstseide mit den Händen dabei vermieden werden muß, da die nasse Kunstseide eine solche nicht verträgt. Von E. Dierichs in Barmen ist eine Vorrichtung erfunden zum Färben, Imprägnieren usw. von Textilstoffen, welche zugleich die Behandlung von Kunstseidengarn, wie auch das Nitrieren von Zellulose für die Kunstseidenherstellung mit umkehrbar kreisender Flotte ermöglicht und so die oben erwähnten Übelstände vermeidet. Dabei wird das Textilgut in verhältnismäßig dünnen Schichten zwischen beweglichen, wagerechten Siebböden gelagert, was an sich bei älteren Färbemaschinen zwar schon bekannt ist. Zum Unterschiede von diesen werden aber bei der geschützten Vorrichtung die Zwischenböden von federnden Stützen getragen, so daß beim Durchpressen der Flotte in der einen oder anderen

Richtung die Siebböden einander genähert werden und dabei einen Druck auf das Behandlungsgut ausüben, bei jedem Richtungswechsel der Flotte wieder federnd auseinandergehen, was eine jedesmalige Auflockerung des Gutes zur Folge hat. Um diese Wirkung noch zu erhöhen, kann man auch noch federnd gehaltene Seitenwände anordnen, welche dann einen ähnlichen Einfluß auf das Gut ausüben wie die vorerwähnten Zwischenböden. Gegebenenfalls kann man die Ware auch noch so einbringen, daß zwischen den einzelnen Schichten der Ware besondere Flottensammelräume verbleiben. Man braucht zu dem Zweck nur immer abwechselnd einen Zwischenraum zwischen zwei Siebböden mit Ware zu füllen und den nächsten freizulassen (D.R.P. 225 313 Kl. 8a).

Ein zum Färben von Kunstseide geeigneter Apparat ist nach Lehn's Färber-Zeitung 1910, S. 133 der durch D.R.P. 219 074 Kl. 8 geschützte.

Dritter Abschnitt.

Die Verwendung der künstlichen Seide.

Die künstliche Seide, die sich hinsichtlich ihrer Gleichmäßigkeit und ihres guten Färbevermögens allen natürlichen Fasern ebenbürtig zur Seite stellen kann, (E. Herzog, Bericht über de V. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie in Berlin 1903, Band II, Seite 936 ff.) 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 Kunstproduktes sehr zur Geltung und haben eine gewaltige Steigerung des Verbrauches 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. Die großen Zentren der Besatzindustrie, das Wuppertal und das sächsische Erzgebirge, verarbeiten fast ausschließlich Kunstseide (Kunststoffe, 1. Jahrgang, Nr. 12, Seite 236). Aus Kunstseide hergestellte Fransen werden ihrer größeren Steifigkeit wegen denen aus Naturseide vorgezogen. Auch die Stoffindustrie verwendet schon lange Kunstseide zur Herstellung von Dekorationsmöbelstoffen, Vorhängen und Tapeten, die vor den aus realer Seide hergestellten neben dem höheren Effekt den Vorzug haben, sich leichter von anhaftendem Staube reinigen zu lassen (Herzog, a. a. O.). Außer zur Erzielung von Glanzeffekten verwendet man künstliche Seide in der Stoffindustrie viel für Krawattenstoffe, da mit Kunstseide hergestellte Ware billiger oder doch wenigstens nicht teurer ist

als mit Naturseide hergestellte und durch den kräftigeren Faden das Gefühl des Stoffes griffiger und kräftiger wird, auch die Haltbarkeit größer ist als bei Artikeln, die unter Verwendung beschwerter Naturseide hergestellt worden sind. Ferner verwendet man Kunstseide für halbseidene Futterstoffe und für Kammgarnanzugstoffe, für die Kunstseide ungefärbt benutzt oder auch das fertige Stück gefärbt wird (Leipziger Färber-Zeitung 1908, Seite 338). In und um Lyon wird Kunstseide verwendet zur Herstellung leichter Stoffe für den Sommerbedarf. In manchen Fabriken wird Kunstseide in Verbindung mit Naturseide verarbeitet, so besteht bei Mousseline de soie die Kette aus Naturseide, der Schuß aus Kunstseide. In manchen Fabriken passiert ein Faden aus Chardonnetseide und ein Faden aus Naturseide abwechselnd auf zwei verschiedenen Webschiffchen. Solche Stoffe aus natürlicher und künstlicher Seide sollen Feuchtigkeit und Regen ziemlich widerstehen (Leipziger Färber-Zeitung 1907, Seite 384). Die Verwendung von Kunstseide als Kette, die wegen der mangelnden Elastizität der Kunstseide Schwierigkeiten macht, wird nach dem britischen Patent 10 186 ¹⁹¹⁰ von Wilkinson und der Bradford Dyers Association dadurch ermöglicht, daß Kunstseide mit tierischer Faser, z. B. Wolle, zusammen gesponnen wird, ein solcher Faden als Kette dient und nach dem Fertigmachen des Gewebes die Wolle durch z. B. Natronlauge entfernt wird. Für Blusenstoffe findet Kunstseide sowohl im Schuß als auch neuerdings mehr und mehr als intermittierende Kette Verwendung; endlich benutzt man künstliche Seide in Sammetgeweben und zur Herstellung von künstlichem Astrachan und künstlichem Pelzwerk.

Spitzen werden aus Kunstseide von Hand oder auf der Maschine geklöppelt. Sehr beliebt sind aus Kunstseide geklöppelte Zwischensätze, welche, mit seidenen Bändern oder Streifen seidenen Gewebes vernäht, Stoffe zu Blusen oder Damenkleidern geben. Gegen höhere Temperaturen besonders widerstandsfähige Kunstseide findet in der Fabrikation von Luftspitzen nach dem Trockenätzverfahren Verwendung.

Von geflochtenen und gewirkten Waren werden aus Kunstseide gewirkte Tülle, Gazen, Schals, Krawatten, Cachenez, Kragenschoner, gewirkte Nackenschützer, Strumpfwaren, Unterkleider und Strickhandschuhe gefertigt.

Auch die Maschinenstickerei hat mit stetig wachsendem

Erfolge Kunstseide verwendet, Stickereien aus Kunstseidegarn („Setin“) sollen sich gut waschen lassen.

Nicht denitrierte Kollodiumseide wird zur Herstellung von Filtertüchern, sowie für artilleristische und pyrotechnische Zwecke verwendet.

Das durch Verkleben mehrerer Kunstseidefäden erzeugte künstliche Stroh, Seidenstroh oder künstliche Bastband sowie die aus Zelluloselösungen gewonnenen filmartigen Produkte, die in allen Dicken, Kräuselungen und Gaufrierungen auf dem Markte auftauchten, bilden ein geschätztes Material für Flechtarbeiten, Putzmacherei und die Damenhutfabrikation. Breite Filmbänder hat man nach Art von Seidenbändern moiriert und gefärbt.

Auch für Perücken und Zöpfe 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. 137 461 Kl. 29b, amer. P. 729 749).

Die Drähte elektrischer Leitungen hat man mit künstlicher Seide umspinnen.

Kunstfäden aus Zelluloseacetat, auf deren Wasserfestigkeit verschiedentlich hingewiesen worden ist, können für die Herstellung zugfester, dauerhafter, gegen Feuchtigkeit widerstandsfähiger Gewebe, Riemen, Müllergazen, Filterstoffe, Siebe und anderer technischer Artikel in Betracht kommen (Witt, Die künstlichen Seiden, Berlin 1909, Seite 15).

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 Hutfützen, Damenhüten und Hutfurnituren. Auch entglänzt Roßhaar ist im Handel. Aus dem künstlichen Haar werden Gazen, Haarunterlagen und Haargewebe hergestellt, man benutzt es ferner für Polsterzwecke und für die Bürstenfabrikation. Mit Zellulose überzogenes Baumwollgarn wird für Wagensitze verwendet (Leipziger Färber-Zeitung 1908, Seite 338).

Über die Verwendung von Kunstseide für Menstruationsbinden siehe D.R.P. 232 887 Klasse 30.

Die Herstellung gegossenen Tülls aus Zelluloselösungen ist

Seite 579—581 erwähnt. Diese Produkte sind leicht färbbar und lassen sich metallisieren.

Die gleichmäßige Dichte des Kunstseidefadens, die leichte Erreichbarkeit der Aschefreiheit und infolgedessen die Erzeugung eines dichten, festen und reinen Skelettes beim Abbrennen mit Leuchtsalzen imprägnierter, aus Kunstseide gewirkter Glühstrümpfe hat ein weiteres großes Absatzgebiet geschaffen (s. W. Bruno, Zeitschrift für angewandte Chemie, 1906, Seite 1387 bis 1389; C. R. Böhm, Journal für Gasbeleuchtung 52, 1909, Seite 855—860; E. Müller, Zeitschrift für Farbenindustrie 10, 1911, Seite 141—142.)

Glatte, transparente Films kommen als Einwickelpapier und als Unterlagen für photographische Films mehr und mehr in Aufnahme.

Aus Kunstseideabfällen hat man durch Verzwirnen neue, die Wolle imitierende Garne hergestellt, oder man hat die Abfälle mit Wolle, Baumwolle, Ramie und dgl. zusammen kardiert, versponnen und zu effektvollen Geweben verarbeitet. Die Gemische mit Wolle dienen dazu, nach dem Färben Produkte zu liefern, die gefärbte und ungefärbte Fasern enthalten. Ferner werden Kunstseideabfälle gekämmt und zu Bändern verklebt, welche mannigfacher Anwendung fähig sind. Teilweise werden die Abfälle auch zur Filzfabrikation verwendet. Aus besonders guten Abfällen (zerrissenen Kunstseidefäden), die noch gefärbt werden können, werden Posamenten, Fransen, Schirmpompons, Knopfüberzüge usw. hergestellt. Die Kehrlichtabfälle, die nur geringen Wert haben, werden zur Putzwollfabrikation benutzt. Die Roßhaarersatzabfälle dienen zur Herstellung von Papier und Matratzen, hauptsächlich aber zu Polsterzwecken entweder allein oder mit echtem Roßhaar versponnen. In geringerem Umfange sollen aus den Roßhaarabfällen nach dem Entstäuben und Kämmen Garne gezwirnt werden, die wie Wollfäden aussehen und in der Teppichfabrikation verwendet werden (Kunststoffe, 1. Jahrgang, Seite 107—108 und 179).

Nachtrag.

421. B. Loewein Paris. Verfahren zum Spinnen von künstlicher Seide und zum Überziehen von natürlicher Seide und Textilfasern überhaupt, bei welchen der Faden in die Luft austritt.

D.R.P. 238 160 Kl. 29a vom 21. I. 1909, Zusatz zum D.R.P. 235 602 vom 10. X. 1908.

Das Hauptpatent (s. Seite 106) schützt eine Vorrichtung, bei welcher der Faden in die Luft austritt, und welche dadurch gekennzeichnet ist, daß zwischen Fadenbildungs- und Aufwicklungsstelle eine Aufspeicherungsstelle angeordnet ist, die zweckmäßig aus einem offenen Gefäß besteht, dessen Boden mit einer Öffnung für den Eintritt des Fadens versehen ist, in welches der aus dem Preßröhrchen austretende Faden eintritt und sich selbsttätig aufwindet. Im Hauptpatent ist angegeben, daß die Arbeitsweise in dieser Vorrichtung unterbrochen erfolgt, indem, sobald eine gewisse Fadenmenge in das Aufspeicherungsgefäß aufgenommen worden ist, der Hahn des Preßröhrchens geschlossen wird. Es hat sich nun gezeigt, daß das Verfahren auch ununterbrochen vor sich gehen kann, ohne die Güte der hergestellten Fäden zu beeinträchtigen. Das Verfahren geht dann in folgender Weise vor sich: Man läßt den Faden in das Aufspeicherungsgefäß einlaufen, bis eine gewisse Menge von Fadenspiralen sich in ihm angesammelt hat. Dann zieht man das untere Ende des Fadens durch die Öffnung, ohne dabei den Hahn des Preßröhrchens zu schließen. Die austretenden Fadenspiralen werden dann ständig durch neu nachfolgende ersetzt. Der Faden wird dann durch den Fadenführer hindurchgezogen und an der Spule befestigt, werauf die weitere Behandlung, wie in der Patentschrift 235 602 beschrieben, vor sich geht. Das Verfahren verläuft vollständig ununterbrochen und gestattet, beliebige Fadenmengen herzustellen.

Patentanspruch: Verfahren zum Spinnen von künstlicher Seide und zum Überziehen von natürlicher Seide und Textilfasern überhaupt, bei welchen der Faden in die Luft austritt, Zusatz zum Patent 235 602, dadurch gekennzeichnet, daß die Arbeit ununterbrochen vor sich geht, indem man den Faden in die Aufspeicherungsstelle einlaufen läßt, bis eine gewisse Menge von Spiralen sich in ihr angesammelt hat, und dann das untere Ende des Fadens durch die Öffnung des Gefäßes hindurchzieht, ohne dabei den Hahn des Preßröhrchens zu schließen.

422. F. Wislicki. Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide aus Kollodium.

Franz. P. 427 694.

Die Fehler der künstlichen Seide sind bekannt, geringe Beständigkeit und Mangel an Gleichmäßigkeit beim Färben, ferner ein rauhes, wenig seideartiges Gefühl beschränken die Anwendung der Kollodiumseide. Der Erfinder stellte nach langen Versuchen fest, daß, wenn man die nicht denitrierte Seide in Wasser erhitzt, die Eigenschaften der fertigen, denitrierten Seide sich ändern. Diese Änderung geht rascher und vollkommener vor sich, wenn man dem Wasser verschiedene Mengen bestimmter Stoffe, z. B. Säuren zusetzt. Man kann die Nitrozellulose oder die nicht denitrierte Seide dieser Behandlung unterwerfen. Praktisch wird die Erfindung so ausgeführt, daß man bei geeigneter Temperatur und während einer bestimmten Zeit ein saures Bad, welches mit einer Mineralsäure, z. B. Schwefelsäure oder Salzsäure, einer organischen Säure wie Ameisen-, Essig-, Oxalsäure oder einer aromatischen Sulfosäure oder einem sauren Salz wie Kalium- oder Natriumbisulfat, Natriumacetat, Aluminiumchlorid usw. oder Gemischen dieser Körper bereitet ist, zur Einwirkung bringt. Setzt man dem Bade Stoffe zu, die, wie Kaliumchlorat oder Wasserstoffsperoxyd, leicht Sauerstoff abgeben, so verläuft die Reaktion nicht nur schneller, sondern die Seide bleicht sich auch leichter und besser nach der Denitrierung. Die für die Denitrierung fertige Seide wird in ein Bad gebracht, welches auf 1 Liter Wasser 100 g Schwefelsäure enthält, und die Temperatur wird ungefähr 6 Stunden auf 70° gehalten. Danach wird durch Dekantieren gründlich gewaschen, denitriert und wie üblich fertiggemacht. Eine geringe

Menge Kaliumchlorat, z. B. $\frac{1}{10}$ der verwendeten Menge Schwefelsäure, kann zugesetzt werden. Konzentration des Bades, Dauer der Einwirkung und Temperatur können in weiten Grenzen schwanken. Die so behandelte Seide zeichnet sich durch ihren Glanz und ihren weichen Griff aus. Ihre Haltbarkeit ist beinahe unbegrenzt, ferner enthält sie etwa 5 mal weniger Asche als gewöhnliche Seide. Erhitzt man gewöhnliche Seide 1 Stunde auf 145—150°, so wird sie stark sauer und verkohlt, die nach dem angegebenen Verfahren behandelte Seide bleibt unter denselben Bedingungen an Form und Glanz unverändert und wird nicht sauer. Die neue Seide läßt sich ferner leichter gleichmäßig färben als die nach älteren Verfahren hergestellte.

423. G. Guadagni in Pavia. Verbesserungen in der Herstellung künstlicher Seide.

Brit. P. 25 986 ¹⁹¹⁰.

Ein früheres Patent des Erfinders (siehe S. 250 u. ff.) bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen, welches darin besteht, daß zum Zwecke leichterer Umsetzung bei niedriger Temperatur die feuchte Zellulose über der Schweizerschen Lösung gelagert und Luft durch letztere geblasen wird, die dann, mit Ammoniak beladen, durch die feuchte Zellulose hindurchgeführt wird, worauf man letztere in die Lösung einbringt. Weiter bezieht sich das ältere Patent auf eine Vorrichtung zur Ausführung dieses Verfahrens, die dadurch gekennzeichnet ist, daß in halber Höhe eines hohen, in seiner unteren Hälfte mit einer Rührvorrichtung versehenen Behälters mit Luftzuführung am Boden und Luftabführung am Deckel ein von außen kippbarer, zweckmäßig gelochter Boden angeordnet ist. Das vorliegende Verfahren bezweckt nun, in viel kürzerer Zeit eine konzentrierte Lösung von Zellulose in Kupferoxydammoniak herzustellen und diese Lösung leichter flüssig und spinnbarer zu machen. Dies wird dadurch erreicht, daß zu dem Ammoniak, welches sich in dem mit dem Rührwerk versehenen Behälter befindet, nachdem Luft hindurchgeblasen worden ist, etwa so viel konzentrierte Natronlauge zugesetzt wird, als dem Gewicht der aufzulösenden Baumwolle entspricht. Es ist auf die Dichte der Natronlauge zu achten, sie steht in direktem Verhältnis zu der Temperatur; der Dichte

von 10 und 25° B. entsprechen Temperaturen von 6 und 30° C. Nach der Zugabe der Natronlauge zu dem Ammoniak wird Kupferoxydhydrat und Baumwolle zugesetzt und wie in dem früheren Patent verfahren. Unter normalen Bedingungen werden auf 1 kg Zellulose 700—800 g Kupferoxydhydrat verwendet.

424. Société anonyme pour la fabrication soie de Chardonnet in Besançon. Verbesserungen in der Behandlung von Zelluloselösungen.

Brit. P. 1436 ¹⁹¹¹.

Um das Reifenlassen der Viskose zu umgehen, wird der in üblicher Weise hergestellten Viskose ein anorganisches oder organisches Koagulieremittel zugesetzt, doch so, daß Koagulierung nicht eintritt. Es wird z. B. einer Viskoselösung mit etwa 8 % Natron so viel einer wäßrigen Ammoniumsulfatlösung zugesetzt, daß etwa 3 % von dem Salze vorhanden sind. Der Zusatz erfolgt in einem Mischgefäß bei gewöhnlicher Temperatur, zweckmäßig im Vakuum, da sich dann das Ammoniak leichter entwickelt und Blasenbildung vermieden wird. Die Umwandlung in das Produkt $C_{24}H_{39}O_{20}CS_2Na$ ist in 15—20 Minuten vollendet.

425. C. R. Baumann in Gavirate, Ital., und G. G. Diesser in Zürich. Verfahren zur Gewinnung von Seidenfibroin.

D.R.P. 230 394 Kl. 29b vom 22. XII. 1907.

Zur Gewinnung des Seidenfibroins ist eine Reihe chemischer Mittel vorgeschlagen worden, die indessen bisher keine brauchbaren Ergebnisse geliefert haben, weil sie mehr oder weniger tiefgehend Spaltungen des Fibroins unter Bildung wasserlöslicher Produkte bewirken. Dies gilt im besonderen auch für die Essigsäure, die man zu diesem Zwecke empfohlen hatte.

Demgegenüber wurde nun gefunden, daß die Ameisensäure, obgleich sie der Essigsäure in chemischer Beziehung sehr nahe steht, sich hierbei unerwarteterweise ganz anders verhält. In ameisen-saurer Lösung hält sich das Fibroin, namentlich dasjenige der ursprünglichen Drüse, in unverändertem Zustande. Eine derartige Lösung kann daher, ganz im Gegensatz zu der essigsäuren, z. B. zur Herstellung lackähnlicher und wasserbeständiger Überzüge benutzt werden.

Das neue Lösungsmittel ist namentlich für dasjenige Fibroin geeignet, das der Drüse der Seidenraupe unmittelbar entnommen ist. Aus Rohseide gewonnenes Fibroin löst sich dagegen viel langsamer, und der Seidenfaden kommt in der Kälte wesentlich nur zum Quellen, während er in der Hitze rasch gelöst wird. Das Sericin bleibt beim Lösen der Drüse in Ameisensäure ungelöst als Schlauch zurück.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Gewinnung von Seidenfibroin, dadurch gekennzeichnet, daß man der Seidenraupe entnommene Spinnrüsen mit Ameisensäure behandelt.

2. Verfahren zur Gewinnung von Seidenfibroin, dadurch gekennzeichnet, daß man Rohseide und Seidenabfälle in der Kälte oder bei höherer Temperatur der Einwirkung von Ameisensäure aussetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man fertige Gewebe aus Seide mit Ameisensäure behandelt, um durch oberflächliches Lösen des Fibroins und darauf folgende Entfernung der Ameisensäure die Zwischenräume zwischen Kett- und Schußfäden mit Fibroin in festem Zustand auszufüllen.

426. C. R. Baumann in Gavirate, Ital., und G. G. Dießer in Zürich. Verfahren zur Gewinnung von Hautfibroin, Eiweißkörpern und dgl.

D.R.B. 236 907 Kl. 29b vom 16. IX. 1908, Zus. z. P. 230 394 vom 22. XII. 1907.

Zur Gewinnung des Seidenfibroins ist in der Patentschrift 230 394 ein Verfahren beschrieben worden, das auf der nicht voraussetzenden Tatsache beruht, daß Ameisensäure sich gegenüber den in Betracht kommenden Rohstoffen ganz anders, und zwar weitaus günstiger verhält als die bisher in Betracht gezogene chemisch analoge Essigsäure.

Es hat sich nun herausgestellt, daß das dort beschriebene Verfahren einer erheblich erweiterten Ausgestaltung und Anwendung fähig ist. Insbesondere wurde festgestellt, daß der Ameisensäure auch ein Lösungsvermögen für Hautfibroin zukommt. Wenn auch, wie bekannt ist, Essigsäure Hautfibroin sowie im allgemeinen Eiweißstoffe zu lösen vermag und essigsaure Eiweißlösungen eventuell unter Mitverwendung von Härtungsmitteln auf Fäden o. dgl. verarbeitet werden können, so könnten

doch wegen der chemischen Einwirkung der Essigsäure auf jene Stoffe, die dadurch Spaltungen erfahren, zufriedenstellende Ergebnisse nicht erzielt werden. Demgegenüber ist das in Ameisensäure gelöste Eiweiß chemisch nicht gespalten. Verdunstet man derartige ameisensaure Lösungen, so erhält man durchsichtige Films, die vollständig wasserunlöslich sind, und zwar auch dann, wenn das Eiweiß vorher wasserlöslich war. Verdunstet man dagegen die analogen essigsauren Lösungen auf einer Glasplatte, so erhält man krümelige, wasserlösliche Massen, die technisch wertlos sind.

Bringt man getrocknete, entfettete oder auch frische tierische Därme mit Ameisensäure zusammen, so quellen sie zunächst auf, um nach längerer Zeit vollständig in Lösung zu gehen. Hieraus lassen sich beim Verdunsten Häutchen gewinnen, die nach wie vor wasserunlöslich sind. Daraus kann geschlossen werden, daß die Ameisensäure, wenigstens in der Kälte, keine tiefergehende Spaltung des Moleküls bewirkt. Es ist zweckmäßig, hierbei so zu verfahren, daß man den Darm anfangs nur mit einer geringen Menge Ameisensäure behandelt, bis er gequollen ist, und daß man nachher erst so viel Ameisensäure zugibt, daß Lösung erfolgt. Statt Därme kann man auch andere fibroinhaltige Teile tierischer Körper auf die beschriebene Weise auf Lösungen verarbeiten.

Es hat sich aber auch weiter herausgestellt, daß Ameisensäure ganz allgemein Eiweißstoffe oder eiweißähnliche Stoffe zu lösen vermag, und daß dabei die an sich wasserlöslichen Verbindungen, z. B. Albumin, in wasserunlösliche Produkte übergehen, die in dieser Hinsicht dieselbe wertvolle Eigenschaft aufweisen wie das aus der ameisensauren Lösung beim Verdunsten wieder abgetrennte Fibroin.

Diese Eigenschaft der Ameisensäure ermöglicht die unmittelbare Herstellung von Kunstseide aus Eiweiß ohne Mitbenutzung von Formaldehyd. Ebenso lassen sich daraus Films oder Formstücke in Gestalt dünner Platten u. dgl. auf die beschriebene Weise leicht erzeugen. Hierbei verfährt man am besten so, daß man die Lösung in der Kälte herstellt, da in der Wärme auf die Dauer auch Ameisensäure tiefergehende Spaltungen bewirkt. Aber auch in der Kälte darf man die Säure nicht zu lange einwirken lassen, weil sonst die nach dem Verjagen der Säure erhaltenen Rückstände Neigung zur Sprödigkeit zeigen. Um dem entgegenzuwirken,

sind Zusätze von Glycerin, Kampfer, Schellack, Tragant, Agar-Agar, Gelatine oder auch Tannin in geringen Mengen angezeigt.

Das Verfahren kann beispielsweise folgendermaßen ausgeführt werden:

Man löst 100 g Eieralbumin in 900 g konzentrierter Ameisensäure. Alsdann fügt man 0,1 g in Ameisensäure gelöstes Glycerin hinzu, wobei man zur Lösung 10 g konzentrierte Ameisensäure verwendet hat, und läßt auf dem Wasserbade verdunsten. Es sei bemerkt, daß man statt der angegebenen 10 g auch eine andere passend erscheinende Menge Ameisensäure verwenden kann. Ferner kann man statt des Glycerins auch Tragant, Agar-Agar, Gelatine o. dgl. benutzen.

Patentansprüche: 1. Ausführungsform des Verfahrens nach Patent 230 394, dadurch gekennzeichnet, daß man Hautfibrin oder fibrinhaltige Teile des tierischen Körpers oder sonstige Eiweißstoffe, insbesondere Albumin, mit Ameisensäure behandelt, wobei man die betreffenden Rohstoffe zweckmäßig erst in Ameisensäure quellen läßt und nachher Ameisensäure bis zur Lösung hinzufügt.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, daß man zwecks Vermeidung von Nachteilen, die eine Einwirkung der Säure bei höherer Temperatur oder eine zu lang fortgesetzte Einwirkung der Säure hervorrufen, beim Auflösen des Fibrins usw. in der Ameisensäure geringe Mengen von Glycerin, Kampfer, Schellack, Agar-Agar, Gelatine mit verwendet.

3. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 2, darin bestehend, daß man zur ameisen-sauren Lösung von Fibrin, Eiweißstoffen und eiweißähnlichen Stoffen ameisen-saure Lösungen anderer Stoffe, wie Glycerin, Kampfer, Schellack, Tragant, Agar-Agar oder Gelatine, zusetzt.

427. Naamlooze Vennootschap Hollandsche Zyde Maatschappy in Amsterdam. Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse für künstliche Seide und sonstige geformte Gebilde aus Milch.

D.R.P. 236 908 Kl. 29b vom 24. VI. 1910.

Das Bestreben, aus Eiweißkörpern seideähnliche Fäden herzustellen mit den den tierischen Fasern eigenen Vorzügen, ist bisher wenig erfolgreich gewesen. Die umfassendsten Versuche

in dieser Richtung sind wohl mit Kasein und Kaseinpräparaten angestellt worden. Das entstandene Produkt war aber stets hart und spröde, und man erhielt keinen feinen Faden, wie er zur Erzeugung einer guten Seide nötig ist. Man konnte ihm wohl durch chemische Zusätze wie Glyzerin u. dgl. etwas Geschmeidigkeit verleihen, aber das geschah wieder auf Kosten der Haltbarkeit. Es kamen also seither zur Erzeugung einer wirklich seidenartigen Faser Kaseinprodukte nicht in Frage.

Demgegenüber ergibt das vorliegende Verfahren eine vollständig seidenartige Faser von größter Feinheit und Festigkeit. Aus der Patentschrift 190 838 ist bekannt, daß das Kasein der Kuhmilch durch die Einwirkung pyrophosphorsaurer Salze zersetzt wird. Ein Teil wird hierbei unlöslich abgeschieden. Der in Lösung verbleibende Teil bildet nun die Grundlage für das neue Verfahren. Dieses Spaltungsprodukt, welches Ähnlichkeit mit dem Kasein der Frauenmilch hat, kann durch solche Reagentien, die für die Fällung der Kaseine und der Albuminate in Frage kommen, gefällt werden. Das entstandene Fällungsprodukt ist zur Herstellung feinsten seidenartiger Fäden vorzüglich geeignet, während der durch pyrophosphorsaurer Salze unlöslich abgespaltene Körper zwar durch Ammoniak und Alkalien gelöst und in Fadenform gebracht werden kann, aber nur dicke Fäden und ein vollständig hartes, sprödes und daher unverwendbares Produkt ergibt. Die Abscheidung und Beseitigung dieses durch pyrophosphorsaurer Salze erhaltenen unlöslichen und festen Spaltungsproduktes aus den Eiweißstoffen der Milch ist deshalb unbedingt erforderlich zur Erlangung eines elastischen Materials, welches neben großer Festigkeit die erforderliche Zähigkeit und Ausziehbarkeit besitzt.

Der Gang des Verfahrens ist demnach folgender:

Zu Milch, am zweckmäßigsten Magermilch, wird eine Lösung von pyrophosphorsaurem Salz langsam zugefügt, so daß auf 1 Liter Milch wenigstens 3 g trockenes pyrophosphorsaures Natron oder die äquivalente Menge eines anderen Pyrophosphates kommen. Die Milch gerinnt hierbei und bildet anfangs eine Gallerte. Nach kurzem Stehen, besonders in der Wärme, scheidet sich aber der feste Körper von den Molken genügend ab, so daß eine Trennung beider möglich ist. Aus den Molken wird das in Lösung befindliche Eiweißspaltungsprodukt durch verdünnte Säuren oder ein anderes der bekannten Fällungsmittel abgeschieden und nach erfolgtem

Abpressen der anhaftenden Flüssigkeit durch Zusatz geringer Mengen Ammoniak oder Alkali in eine zähe plastische Masse übergeführt. Soll das Material zu Fäden geformt werden, so wird der durch Säuren gefällte Eiweißkörper erst mit Wasser ausgewaschen, in verdünnter Alkalilauge nochmals vollständig gelöst und nach dem Filtrieren der Lösung durch verdünnte Säuren gefällt. Das so gereinigte Produkt wird durch Pressen von Feuchtigkeit befreit und dann durch Zusatz geringer Mengen von Ammoniak oder Alkali in die plastische Form übergeführt. Diese Masse, welche sich zu feinsten Fäden ausziehen läßt, wird auf bekannte Weise geformt und durch Einwirkung von Formaldehyd oder durch ein anderes Mittel gehärtet.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse für künstliche Seide und sonstige geformte Gebilde aus Milch, dadurch gekennzeichnet, daß die Eiweißkörper der Milch durch die Einwirkung pyrophosphorsaurer Salze in bekannter Weise zersetzt, hierauf in gleichfalls bekannter Weise das in Lösung verbliebene Eiweißspaltungsprodukt für sich ausgefällt, und daß dieses sodann entweder direkt oder nach nochmaliger Lösung und Fällung durch Zusatz von Ammoniak oder Alkali in die plastische Form übergeführt wird.

428. Dr. J. C. Hartogs in Amsterdam. Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden durch Hindurchführen der aus den Spinndüsen heraustretenden Fäden durch verschiedene Flüssigkeiten.

D.R.P. 237 744 Kl. 29b vom 19. VIII. 1910.

Bei der Herstellung künstlicher Fäden, namentlich beim Spinnen von Kunstseide, hat man besonders auf folgende Punkte zu achten: auf das Koagulieren bzw. Zersetzen der spinnbaren Flüssigkeit, das Fixieren der koagulierten Masse, die Bewahrung der Weichheit der fertigen Fäden und die Verhinderung des unbeabsichtigten Zusammenklebens der einzelnen Fäden. Diesen Anforderungen an den Spinnvorgang versuchte man bisher dadurch gerecht zu werden, daß man entweder alle Maßnahmen in einer Spinnflüssigkeit vor sich gehen ließ oder aber mehrere Bäder nacheinander benutzte.

Nach der vorliegenden Erfindung soll hinsichtlich der vier genannten Punkte den jeweiligen Anforderungen vollständig entsprochen werden, ohne daß verschiedene Gefäße zur Aufnahme der notwendigen verschiedenen Flüssigkeiten benutzt werden.

Die Erfindung besteht darin, daß neben der eigentlichen Fäll- oder Koagulationsflüssigkeit eine nicht oder wenig damit mischbare zweite Flüssigkeit verwendet wird, vorzugsweise eine solche von anderem spezifischen Gewicht, so daß die beiden Flüssigkeiten übereinander geschichtet werden können. Die zweite Flüssigkeit muß gegen die Fadensubstanz indifferent und von solcher Beschaffenheit sein, daß sie auf den einzelnen Fäden eine Hülle erzeugt, durch die ein Zusammenkleben der Fäden verhindert wird, wie es sonst vor ihrer vollständigen Fixierung durch die vom Faden mitgerissene Fällflüssigkeit leicht eintritt. Es ist nämlich nicht möglich, die Fäden bis zu ihrer vollständigen Fixierung vollständig getrennt zu halten, weil diese Fixierung lange Zeit in Anspruch nimmt und andererseits das Durchführen der Fäden durch die Koagulationsflüssigkeit mit großer Geschwindigkeit geschehen muß. Dagegen ist es gemäß vorliegender Erfindung leicht, die Fäden auf dem kurzen Wege durch die Koagulationsflüssigkeit und die umhüllende indifferente Flüssigkeit vollkommen getrennt zu halten, während weiterhin die Hülle ein Zusammenkleben verhindert, auch wenn die Fixierung noch nicht beendet ist, so daß zu dieser Fixierung vollständig Zeit bleibt, ohne daß besondere Vorsichtsmaßregeln erforderlich sind.

Man kann z. B. die Zellulose in einer wäßrigen sauren Flüssigkeit ausscheiden und dann die gesponnenen Fäden in der Weise, daß sie sich nicht berühren, durch eine Flüssigkeit von anderem spezifischen Gewicht, z. B. Benzol, Öl, Ölsäure, Nitrobenzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff o. dgl., zur Weiterbehandlung hindurchführen. Die Schutzhülle kann dann nach vollständiger Beendigung der Fixierung durch geeignete Waschflüssigkeiten oder in anderer Weise entfernt werden.

Die Anwendung verschiedener geschichteter oder in kommunizierenden Gefäßen befindlicher Flüssigkeiten ist bei der Herstellung von Kunstfäden zwar schon vorgeschlagen worden (s. Seite 172 bis 177). Indessen handelte es sich dort um zwei verschieden schnell wirkende Koagulationsflüssigkeiten, bei denen in vielen Fällen wegen ihrer Mischbarkeit eine Schichtung praktisch übrigens

kaum durchführbar sein dürfte, nicht aber wie hier um die Anwendung einer Schicht aus einer zweiten indifferenten umhüllenden Flüssigkeit, welche ein Zusammenkleben der noch nicht vollständig fixierten Fäden hindern soll. Auch insofern bei den bekannten Verfahren Olein verwendet wird, handelt es sich dabei nur um dessen Benutzung als langsam wirkende Koagulierungsflüssigkeit, auf deren Einwirkung noch eine Behandlung mit einer energisch wirkenden Fällflüssigkeit folgt, so daß eine Bildung einer Schutzhülle nicht eintreten kann, während bei vorliegendem Verfahren die Zersetzung des Ausgangsmaterials und die Ausscheidung der Zellulose im wesentlichen bereits beendet ist, wenn die Fäden in die Schicht aus Öl o. dgl. eintreten.

Die Schutzhülle wird dann später durch Waschen oder in anderer geeigneter Weise entfernt.

Das Verfahren läßt sich vorteilhaft zum Verspinnen von Viskoselösungen in verdünnter Schwefelsäure benutzen. Es war bisher nicht möglich, brauchbare Kunstseide aus Viskoselösungen durch Spinnen in verdünnter Schwefelsäure ohne Zusätze zu erhalten. Nach vorliegendem Verfahren wird die Viskose in reiner verdünnter Schwefelsäure koaguliert. Dann werden die Einzelfäden beispielsweise durch obenaufschwimmende Ölsäure hindurchgeführt, worauf man sie einige Zeit sich selbst überläßt, wodurch sie vollständig fixiert werden, ohne daß die Einzelfäden aneinanderkleben können. Das Öl, die Ölsäure oder die andere als Schicht benutzte Flüssigkeit kann man dann beispielsweise durch Waschen mit 1 %iger Sodalösung oder mit einer lösend wirkenden organischen Flüssigkeit, wie z. B. Benzol, entfernen. Man erhält so ein Produkt, welches den bisher hergestellten überlegen ist.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden durch Hindurchführen der aus den Spinndüsen austretenden Fäden durch verschiedene Flüssigkeiten, dadurch gekennzeichnet, daß die Fäden aus der Fällflüssigkeit, nachdem die Abscheidung der Zellulose aus dem Ausgangsmaterial und die Fadenbildung im wesentlichen beendet ist, in eine nicht oder wenig mit der Fällflüssigkeit mischbare indifferente Flüssigkeit gelangen, welche auf den Einzelfäden eine deren Zusammenkleben während der fixierenden Nachwirkung der ihnen noch anhaftenden Fällflüssigkeit verhindernde Hülle erzeugt, bis zu deren Bildung die Fäden getrennt gehalten werden.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Viskoselösungen in verdünnter Schwefelsäure oder anderen verdünnten Säurelösungen koaguliert und die erhaltenen Einzelfäden durch eine über oder unter der Fällflüssigkeit liegende Schicht einer indifferenten Flüssigkeit hindurch geführt werden. (2 Zeichnungen.)

429. J. Hübner in Cheadle Hulme, Chester. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Fäden aus Zellulose.
Brit. P. 14 559 ¹⁹¹⁰.

Die zu verarbeitende Flüssigkeit wird jedem Spinnkopf gesondert zugeführt, sie gelangt in ein offenes Gefäß und durch ein Filter und ein senkrechtes weites Rohr unter konstantem Druck zu dem Spinnkopf. Unter dem Spinnkopf ist ein offener Trichter angebracht, dem die Fällflüssigkeit durch ein Rohr von oben her zugeführt wird, überschüssige Fällflüssigkeit wird durch ein ebenfalls am oberen Rande des Trichters angeordnetes Rohr abgeleitet. Die Fäden gehen über Leitwalzen durch verschiedene Bäder, in denen die Koagulierung vollendet wird und die Fäden gewaschen werden. Eine im letzten Bade angebrachte Walze hält die Fäden gespannt. Da die Zelluloselösung nur unter dem Druck einer gleichbleibenden Flüssigkeitssäule steht, erfolgt die Fadenbildung sehr regelmäßig. (1 Zeichnung.)

Namenregister.

- Aktiengesellschaft für Anilin-Fabrikation 421, 433, 435, 590.
Aktiengesellschaft für Maschinenpapier-Fabrikation 521.
Audemars I.
Aurenque, J.-B.-A. 135.
- Badische Anilin- und Soda-Fabrik 421.
Balston 427.
Bardy 543.
Baumann, C. R. 601, 602.
Bayerische Glühlampenfabrik G. m. b. H. 384.
Beadle, Cl. 315.
Bechtel, E. 206, 284.
Bechtel, Ph. 212.
Becker, F. 340.
Bemberg, J. P., A.-G. 198, 230, 233, 335, 431, 590.
Berenguer, E. 191.
Bergier, L. 113.
Berl, E. 48, 289, 402.
Bernstein, A. 119, 512, 534.
Bernstein, H. 190, 227, 228, 294, 456.
Bevan, E. J. 315, 417.
Böhm, C. R. 595.
Boistesselin, H. du 462.
Borzykowski, B. 511, 573.
Bosch, Gebr. van den 498, 500, 522, 538.
Bouchaud-Praceiq, E. 135.
Boucey, G. 257, 265.
Bouillot, Ch. 89.
Boullier, J.-A.-E.-H. 86.
Bradford Dyers Association 595.
Breuer, E. 64.
Briggs 427, 429.
British Cellulose Syndicate ltd. 224.
Bronnert, E. 53, 108, 161, 164, 215, 218, 228, 262, 307, 309, 583, 587.
- Brugisser & Cie. 567.
Bruno, W. 597.
Bucquet, O. 143.
- Cadoret, Eug. 46.
Cassella, L., & Co. G. m. b. H. 590.
Cazeneuve, P. 44.
Chandelon, Th. 510.
Champion, H. 568.
Chardonnet, A. de 151, 152.
Chardonnet, H. de 2—24, 55, 57, 582, 585.
Chartrey, H. 124.
Chatelineau, H. C. M. L. 455.
Chaubet, J. 237.
Chavassieu, H. L. J. 355.
Chemical Products Comp. 414.
Chemische Fabrik Bettenhausen Marquart & Schulz 224.
Chemische Fabrik Flora 423.
Chemische Fabrik von Heyden A.-G. 414, 425, 433.
Claessen, C. 437.
Claude, G. 155.
Clayton, J. 367, 368, 373, 374.
Cochius, Fr. 486.
Compagnie de la soie de Beaulieu 115.
Compagnie française des applications de la cellulose 289, 550.
Continental Viscose Compagnie G. m. b. H. 328.
Cooley, J. Fr. 492.
Cordonnier-Wibaux, A. C. 92.
Courtauld, S., & Co. ltd. 351, 367, 368, 374.
Crépelle-Fontaine 149, 150.
Crespin, L. 64.
Crombie, W. A. E. 313, 510, 511.
Cross, Ch. Fr. 315, 318, 417, 427, 429.
Crumière, E. 216, 568, 569.

- Culp, S. 590.
Cuntz, L. 279, 304, 508.
- Delubac, A.** 361.
Denis, J. M. A. 125.
Denis, M. 72, 79, 83.
Dervin, J. M. E. 131, 133.
Desmarais 72.
Despaissis, L. H. 159.
Diamanti, H. 115, 145, 568.
Dierichs, E. 589, 592.
Diesser, G. G. 601, 602.
Dietl, G. 21, 52.
Ditzler, G. 194, 255, 459.
Douge, J. 21, 50, 133, 134.
Dreaper, W. P. 190, 280, 308, 311, 314, 508, 509, 566, 578.
Dreyfus, H. 413, 425, 433.
Dubosc, A. 122.
Dulitz, A. 122, 124.
Duquesnoy, J. 55.
- Eck, E.** 284.
Eck, Th. 287.
Eichengrün 427.
Eilfeld, Fr. 515.
Ernst, Ch. A. 349, 350, 363, 367, 387.
Erste österreich. Glanzstoff-Fabrik A.-G. 562.
Eschalier, X. 544, 547, 548.
Evans 2.
- Farben-Fabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.** 406, 407, 417, 419, 425, 427, 433.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning 270.
Fereczi 320.
Fivé, L. 92.
Fleury, A. A. R. 455.
Follet, P. 194, 255, 459.
Foltzer, J. 191, 216, 225, 264, 292.
Fougeirol, E. 554.
Fournaud, J. 155.
Freericks 596.
Fremary, M. 161, 164, 213, 215, 218, 262, 291, 292, 294, 296.
Friedemann, E. 521.
Friedrich, E. W. 245, 246, 503, 505, 534, 549.
Friedrich, Ph. 188, 223, 244, 248, 249, 266, 282.
- Gay, Ch.** 462.
Gebauer, J. 532, 533.
Gérard, M. P. E. 25.
Germain, P. 45, 123.
Girard 213.
Glanzfäden A.-G. 244, 248, 249.
Glum, O., & Co. 519.
Gocher Ölmühle 498, 500, 522, 538.
Gorrand, G. 45.
Granquist, C. A. 496.
Guadagni, G. 250, 600.
- Haas, J.** 590.
Haeußermann 410.
Hanauer Kunstseidefabrik G. m. b. H. 206, 207, 208, 260, 261, 266, 284.
Hartogs, J. C. 606.
Hassack 583, 584, 586.
Helbronner, A. 456, 458.
Henckel von Donnersmarck, Fürst G., Fürst Guido Donnersmarck-sche Kunstseiden- und Azetatwerke 347, 348, 375, 392, 403, 404, 417, 429, 433, 435, 540, 564, 566, 590, 591.
Herzog, A. 573, 588.
Herzog, E. 114, 585, 587, 594.
Hofmann, K. 529.
von Höhnel 587.
Hömberg, R. 258, 286, 490.
Hübner, J. 609.
Hughes, E. J. 2.
Huwart, E. J. B. G. J. 57.
- Jannin, L. E.** 454, 569.
- Knöffler, O.** 57, 108.
Knoll & Co. 408, 409, 411, 421, 423, 427, 429, 433, 437, 591.
Kracht, A. W. 189.
Krafft, V. 97.
Kunstfäden-Gesellschaft m. b. H. 21, 52.
- Lacroix, G. D.** 21, 52.
Lambert, Ch. 145.
Landsberg 427.
Langhans, R. 237, 524, 527.
Larsson, A. W. 567.
Leclair, Ch. C. 336, 383, 384, 385, 386, 505.
Lecoeur, A. 220, 221, 265, 280, 281, 568.

- Lederer, L. 400, 401, 402, 417, 419, 421, 435.
 Lehner 2.
 Lehner, Fr. 31—42, 204.
 Lequeux, G.-A.-N. 386.
 Lilienfeld, L. 338.
 Linde 155.
 Linkmeyer, R. 179, 180, 181, 187, 240, 244, 248, 249, 268, 282, 297, 298, 303, 506.
 Little, A. D. 399, 423.
 Loewe, B. 103, 106, 579, 598.
 Loewenthal, R. 590.
 Loncle, A. 124.
 Loumiet 155.
 Lüdecke, G. 384.
 Luxburg, Graf A. 392.
 Lyncke, H. 337.

 Mahler, V. 233.
 Mahler, W. 233.
 Manea, H., 589.
 Margosches, B. M. 320.
 Maschner, P. 588.
 Massot, W. 573, 587, 588.
 Mertz, E. 62, 189, 222, 294, 502, 503, 552.
 Mertz, V. E. 224.
 Millar, A. 25, 414, 440, 441, 446.
 Morane, G. 72.
 Morane, L. 77.
 Mork, H. S. 399, 400, 414, 423, 427, 429.
 Mugnier, J. 445.
 Müller, C. F. 278.
 Müller, E. 597.
 Müller, M. 351.
 Müller, O. 259, 522.

 Naamloozē Vennootschap Holland-
 sche Zyde Maatschappy 604.
 Naudin, L. 327, 389.
 Newbold, H. 63.
 Nitritfabrik Cöpenick A.-G. 431.

 Oberlé, E. 63.
 Opfermann, E. 521.
 Ost 530.
 Ozanam 2.

 Pauly, H. 161.
 Pauthonier 435.
 Pawlikowski, R. 253, 300, 301.
 Pellerin, A. 337, 578.

 Persoz, J. 161.
 Petit, A. 43.
 Pettit, S.W. 364, 366.
 Pictet 155.
 Pissarev, S. 350.
 Plaisetty, A. M. 123.
 Pollak, M. 187, 297, 303.
 Powell 2, 307.
 Prud'homme, M. 219.

 Ratignier, M. 579.
 Réaumur 1.
 Reents, W. 515.
 Reissiger, E. M. 384.
 Rheinische Kunstseide-Fabrik A.-G.
 259, 500, 550.
 Richard, G. 31.
 Richter, H. 109, 112, 113.
 Röhrens, H. 519.
 Röhrens, J. 519.
 Röhrens, W. 519.
 Rudolf, P. 281.
 Ryon, E. H. 492.

 Sauverzac, J.-M. de 57, 102, 156,
 181, 581.
 Schäfer, A. 217, 222.
 Schäfer, G. L. 217, 223.
 Schaumann, F. 567.
 Schlumberger, Th. 53, 108.
 Schneeberger, L. 413.
 Schubert, F. 511.
 Schwalbe, C. 529.
 Seidentrocknungsanstalt Elberfeld-
 Barmen 584.
 Sénéchal de la Grange, Eug. 43.
 Silbermann 1, 582, 583, 585, 586.
 Smith, Watson 402.
 Société anonyme des celluloses
 Planchon 94, 578.
 Société anonyme des explosifs 423,
 433.
 Société anonyme de produits
 chimiques de Droogenbosch 21,
 49.
 Société anonyme des plaques et
 papiers photographiques A.
 Lumière et ses fils 58, 60, 65,
 66, 70, 99.
 Société anonyme Fabrique de soie
 artificielle de Tubize 56, 150,
 151, 158, 553.
 Société anonyme française la soie
 artificielle 272, 275.

- Société anonyme hongroise pour la fabrication de la soie de Chardonnet 157.
- Société anonyme la soie nouvelle 222, 264.
- Société anonyme „Le Crinoid“ 221, 281.
- Société anonyme pour la fabrication de la soie de Chardonnet 155, 156, 601.
- Société anonyme pour l'étude industrielle de la soie Serret 122, 455.
- Société Boullier & Lafais 87.
- Société dite „La soie artificielle“ 279.
- Société française de la Viscose 320, 323, 327, 350, 351, 356, 358, 360, 361, 389.
- Société générale de dynamite 31.
- Société générale de la soie artificielle Linkmeyer 181, 182, 184, 185, 242, 243, 269, 303, 489.
- Société générale de soie artificielle par le procédé viscose 375, 379.
- Société générale pour la fabrication des matières plastiques 234.
- Société H. Pervilhac & Cie. 579.
- Société l'air liquide 147, 148.
- Société l'Oyonnithe 431.
- Société Pinel frères 354.
- Société pour la fabrication en Italie de la soie artificielle par le procédé de Chardonnet 153, 154, 155.
- Stark, J. 384.
- Stearn, Ch. H. 342, 344, 345, 375.
- Stoerk, J. 21, 50.
- Strehlenert, R. W. 57, 108, 463, 467, 469, 470, 473, 586.
- Swan, J. W. 2.
- Swinburne 2.
- Tetley, H. G. 367, 368, 373.
- Thiele, E. 172, 174, 177, 179, 203, 298, 313, 481, 483, 485, 585.
- Timpe, H. 456.
- Todtenhaupt, Fr. 448, 450, 452, 453.
- Tompkins, H. K. 308, 311, 313, 566.
- Topham, Ch. F. 379, 475, 479.
- Turgard, H. D. 44, 107.
- Uebel, Gebr. 178.
- Ungarische Chardonnet-Scidenfabriks A.-G. Sárvár 97.
- Urban, J. 161, 164, 213, 215, 218, 262, 291, 292, 294, 296.
- Vajdafy, A. von 155.
- Valette, R. 43.
- Vallée, E. 456, 458.
- Vereingte Glanzstoff-Fabriken A.-G. 165, 167, 270, 271, 272, 274, 275, 276, 277, 305, 306, 412, 431, 531, 558, 560.
- Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G. 204, 330, 332, 346, 397, 555, 556, 557, 576.
- Vermeesch, J. J. M. A. 222, 264.
- Vieille 5.
- Vittenet, H. E. A. 89, 91, 139.
- du Vivier, J. H. 26—31.
- Waddell, M. 364, 366, 388.
- Wagner, A. 574, 592.
- Waite, Ch. N. 354, 388, 492, 563.
- Walker, W. H. 399, 423, 425.
- Weber, C. O. 427.
- Weiß, E. 264.
- Weertz, M. 531, 554.
- Werner, W. A. P. 314.
- Wetzel, J. 258, 259.
- Wilkinson 595.
- Wilson. L. Ph. 351.
- Wislicki, F. 599.
- Woegerer, C. 518.
- Wohl, A. 413, 417, 435.
- Woodley, F. T. 344.
- Wynne 2, 307.
- Wyss-Naef, H. 24.

Sachregister.

- Abfälle der Kunstseidenindustrie 597.
Abspülen, Anfeuchten vor dem 189.
Abwässerreinigung 158.
Acetale 57.
Acetatseide 399—414.
Aceton 43, 44, 45, 46, 47, 53, 55, 86, 87, 89.
Aceton in Kupferoxydammoniaklösung 224.
Acetonkollodium, Verspinnen von 90—92.
Acetonöl 45.
Acetylentetrachlorid 400, 403, 404.
Acetylnitrozellulose, Fäden aus 46, 402.
Acetylzellulose und Nitrozellulose, Fäden aus Gemischen von 46, 402.
Äther zum Kollodium 23.
Ätherschwefelsäure 35, 53.
Ätzalkali in Kupferoxydammoniakzelluloselösungen 257.
Alaun 44.
Albumin 29, 44, 47, 160, 398.
Aldehyde 53.
Aldehyde in Kupferoxydammoniakzelluloselösungen 258.
Aldehyde zur Nachbehandlung von Kunstfäden 544—548.
Aldehyd zum Kollodium 24.
Alalialuminat zum Fällen von Viskosefäden 350.
Alkalibisulfate zum Fällen von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen 265, 280.
Alkalichloride, mit Ätzalkalien versetzte, zum Fällen von Kupferoxydammoniakzelluloselösung 282.
Alkalisilikat zum Fällen von Viskosefäden 350.
Alkalien zum Fällen von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen 177, 178.
Alkalien zum Nachbehandeln von Fäden aus Kupferoxydammoniakzelluloselösungen 180.
Alkohol als Fällmittel für Kupferoxydammoniakzelluloselösungen 159.
Alkohol in Kupferoxydammoniakzelluloselösung 259.
Alkohole, hochsiedende, zur Absorption von Alkohol- und Ätherdämpfen 152.
Alkohole im Fällbad für Viskose 351.
Alkohole, mehratomige, in Kupferoxydammoniaklösung 225.
Alkohole, mehrwertige, zu Kupferoxydammoniakzelluloselösung 244.
Alkohol zum Kollodium 23.
Alkylamine 245.
Aluminiumchlorid 54, 57, 156.
Aluminium-Magnesiumhypochlorit 47.
Aluminiumsalze 123.
Aluminiumsulfat 274.
Ameisensäure 601, 602.
Ameisensäure zum Lösen von Acetylzellulose 403, 404.
Ameisensäureester 57, 413.
Aminonitrozellulosen 44.
Ammoniak 45.
Ammoniak, Entfernen des, aus Zellulosefäden 298.
Ammoniumacetat 54.
Ammoniumbikarbonat 123.
Ammoniumborat 122.
Ammoniumchlorid 54, 122.
Ammoniumchlorzinkate 122.
Ammoniumdoppelphosphate 122.
Ammoniumdoppelzinkate 122.

- Ammonium-Metaldoppelchloride 122.
 Ammoniumnitrit in Kupferoxydammoniak 221.
 Ammoniumphosphate 122, 123.
 Ammoniumsalze 33, 41, 44.
 Ammoniumsalze zum Fällen von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen 208.
 Ammoniumsalze zum Fällen von Viskose 343.
 Ammoniumsulfhydrat zur Denitrierung 21, 107.
 Ammoniumsulfid zur Denitrierung 107.
 Ammoniumzinkate 122.
 Ammonium-Zinkdoppelborate 122.
 Amylacetat 53, 66.
 Amylalkohol 45, 55.
 Anilin 53, 350.
 Anilinschwarz 350, 590.
 Antiphlogine Planté 123.
 Anreicherung der Luft an Lösungsmitteldämpfen 155.
 Appretieren von Zellulosekörpern 550.
 Artillerie 596.
 Astrachan, künstlicher 595.
 Aufsammeln von Kunstseide 481.
 Aufwickelvorrichtung 99.
 Austrocknen von Nitrozellulosefäden, Verhindern des 133.
- Baryumsulfat im Faden 575.**
 Baryumsulfat zur Nitrozellulose 46.
 Basen, organische oxydierbare, zum Kollodium 4.
 Bastband 596.
 Bastseife 190, 456.
 Bauchspeicheldrüse 286.
 Baumwollsamenschalen, Zelluloseersatz aus 259.
 Benzin 36, 66.
 Benzol 53, 108.
 Besatzartikel 594.
 Bisulfite zum Fällen von Kupferoxydammoniakzelluloselösung 267.
 Bleichen künstlicher Seide 107, 110, 124, 265, 387.
 Bleichmittel 214, 215.
 Bleichen von Nitrozellulose 46.
 Bleikammerkristalle 413.
- Blusenstoffe 595.
 Bombaxfaser 531.
 Borsäure 123.
 Borsten, künstliche 567.
 Bronze 575.
 Bürsten, Haare für 455.
 Bürstenfabrikation 596.
- Caesiumhydroxyd 283.
 Calciumchlorid 25, 54.
 Calciummonosulfür zur Denitrierung 22.
 Calciumsulfhydrat zur Denitrierung 22.
 Chloralkyl zum Kollodium 24.
 Chloroform 36, 66, 399, 400, 406, 407.
 Chlorschwefel 40.
 Chlorverbindungen zum Kollodium 23.
 Chlorzinkzelluloselösungen, Fäden aus 2, 307—315.
 Chromoverbindungen zur Denitrierung 110.
 Cobaltverbindungen zur Denitrierung 110.
 Cuproverbindungen zur Denitrierung 110, 112, 113.
 Cyankalium 159.
- Damenhutfabrikation 596.**
 Dämpfe, saure oder erwärmte, zum Fällen von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen 183, 184.
 Dämpfen von Viskosefäden 354, 388.
 Dehnbarkeit, Erhöhung der, von Acetatseide 400.
 Dehydratisieren von Zellulosefäden nach dem Trocknen 298.
 Dekorationsmöbelstoffe 594.
 Denitrieren, Denitrierungsmittel, -verfahren und -einrichtungen 2, 5, 15, 21, 22, 35, 38, 41, 44, 45, 107—122, 402, 403.
 Denitrierung, Lösungs- und Quellungsmitel bei der 110.
 Dialysierapparat für Kupferoxydammoniak 221.
 Dialysieren von Kupferoxydammoniak 220, 221.
 Dialysieren von Viskose 340.
 Dichloräthylen 407.
 Dinitrozellulose 46.

- Drehspinnverfahren 393.
 Druckregelung beim Filtrieren und
 Verspinnen von Nitrozellulose-
 lösungen 72.
- Eieralbumin 440.
 Eigenschaften der Kunstseiden 582
 bis 588.
 Einwickelpapier 597.
 Eisenacetat zur Denitrirung 26.
 Eisenchlorür zur Denitrirung 22, 26.
 Eisenzylinder 278.
 Eisessig 25, 26, 43, 44, 47.
 Eiweißstoffe, Kunstseide aus 190,
 355.
 Elastizität, Erhöhung der, von
 Acetatseide 411.
 Elektrischer Strom 289.
 Entglänzen von Kunstseide 596.
 Entglänztes Roßhaar 596.
 Entkupfern von Fäden aus Kupfer-
 oxydammoniakzelluloselösung
 289.
 Entkupfern von Fäden unter
 Streckung 180.
 Entlüften von Spinnflüssigkeiten
 534.
 Entzündung von Nitrozellulose-
 fäden, Verhinderung der 154.
 Epichlorhydrin 110.
 Erdalkalimetallchloride zum Fällen
 von Kupferoxydammoniak-
 zelluloselösung 266, 279.
 Erdalkalisaccharat 289.
 Erhitzen zu nitrirender Zellulose
 23, 48.
 Erstarrungsflüssigkeiten 35, 45, 66,
 108.
 Erwärmen des Fällbades für Kupfer-
 oxydammoniakzelluloselösung
 275, 276.
 Essigäther 44, 45, 53, 86.
 Essigsäure 44, 45, 53, 55.
 Essigsäure in Kupferoxydammoniak-
 zelluloselösung 259.
 Essigsäureanhydrid 45.
 Essigsäuremethylester 57, 414.
 Ester 110.
- Fäden für Glühlampen aus Nitro-
 zellulose oder Nitroglukose 2.
 Fällen von Kupferoxydammoniak-
 zelluloselösung durch alkalische
 Mittel 268—289.
- Fällen von Kupferoxydammoniak-
 zelluloselösung durch saure
 Mittel 262—268.
 Fällen von Viskoselösungen 342 bis
 355.
 Fällmittel für Acetylzellulose 399.
 Fällmittel für Acidylzellulose 400.
 Fällmittel für Kupferoxydammoniak-
 zelluloselösungen 159, 177, 183,
 189, 190, 191, 208, 246, 258, 259.
 Fällmittel für Viskose 342, 345, 346,
 347, 348, 349, 350, 351, 354.
 Fällmittel zu Zellulosefettsäureester-
 lösungen 414.
 Färben der Kunstseide 4, 6, 46,
 589—593.
 Färben von Acetatseide 400, 411, 591.
 Ferroverbindungen zur Denitrie-
 rung 110.
 Fette 26.
 Fette, flüssige, zur Absorption von
 Lösungsmitteln 144.
 Fettsäuren im Fällbad für Viskose 351.
 Fettsäuren, sulfonierte 56.
 Fibrin 440.
 Fibrisin 462.
 Fibroin 195, 205, 255.
 Fibroin, Fäden aus reinem 459.
 Films 597.
 Filter 476.
 Filterpresse für Kollodiumlösungen
 S. 60.
 Filtertücher 596.
 Filtrieren von Nitrozelluloselösungen
 72, 79.
 Filtrieren von Viskose 365, 366, 379.
 Filzfabrikation 597.
 Fischgräten 462.
 Fischleim 28, 110.
 Fixieren von Viskosefäden 350, 354
 389.
 Flechtarbeiten 595.
 Formaldehyd 57, 58.
 Formaldehyd im alkalischen Fällbad
 für Kupferoxydammoniakzellular-
 löse 281.
 Formaldehyd und Natriumnitrit zur
 Denitrirung 44.
 Formaldehyd zur Denitrirung 109.
 Formen der Zellulosegebilde vor dem
 Koagulieren 508.
 Formylzellulose, Fäden aus 412.
 Futterstoffe 595.

- Garnwinden** 389.
 Gase, saure oder erwärmte, zum Füllen von Kupferoxydammoniakzelluloselösung 183, 184.
 Geflochtene Waren 595.
 Gelatine 47.
 Gelatine, Fäden aus 25, 415, 454, 456.
 Gelatinegebilde mit faseriger Einlage 567.
 Gelatine, Unlöslichmachen der 439, 440, 455.
 Gepreßtes Kunsthaar 578.
 Gewebenachahmungen 579.
 Gießen von Geweben aus Seidenlösung 2.
 Glanzeffekte 594.
 Glühstrümpfe 597.
 Glukose 26.
 Glukose im sauren Fällbad für Kupferoxydammoniakzelluloselösung 265.
 Glukose zu Zellosexanthogenatlösungen 337.
 Glycerin 26, 110.
 Glycerin im alkalischen Fällbad für Kupferoxydammoniakzelluloselösung 273.
 Glycerin im Fällbad für Viskose 351.
 Glycerin in Kupferoxydammoniaklösung 224, 225.
 Glycerin im sauren Fällbad für Kupferoxydammoniakzelluloselösung 265.
 Glycerin zu Kupferoxydammoniakzelluloselösung 189.
 Glycerin zu Zellosexanthogenatlösungen 337.
 Glycerinschwefelsäure 265.
 Gold 575.
 Grègeäden, künstliche 579.
 Guajakol 455.
 Gummilack 26.
 Gummilösung 43, 45.
 Guttapercha 28.

Haarc, künstliche 448, 450, 452, 453.
Härten von Nitrozellulosefäden in Schwefelsäure 46.
Hartgummi 367.
Haspel für Kunstfäden 553, 554.
Hanfbast, künstlicher 576.
Hautfibroin 602.

Honig 26.
Hutfurnituren 596.
Hydratierung zu lösender Zellulose 215.
Hydroxylamin 159.
Hydroxylamin zur Denitrierung 109.
Hydrozellulose 313, 314.

Irisierende Stoffe 575.

Kaliumacetat 54.
Kaliumzinkat zum Füllen von Kupferoxydammoniakzelluloselösung 569.
Kalkmilch 278, 279.
Kammgarnanzugstoffe 595.
Kampfer 53, 108, 123.
Kapokfaser 531.
Karbolsäure 29, 159.
Kaseid 462.
Kasein 398.
Kasein, Fäden aus 448—455, 456, 462, 604.
Kasein, Fäden aus, und Zelluloselösungen 205, 451, 455.
Kautschuk 43, 45.
Kautschuklösungen 110.
Kautschuk, vulkanisierter 532, 533.
Ketone 110.
Kette aus Kunstseide 595.
Kleber 26.
Kocher für Viskose 323, 336.
Kohlehydrate zu Kupferoxydammoniaklösung 225.
Kohlehydrate zu Kupferoxydammoniakzelluloselösung 244, 248, 249.
Kohlenwasserstoffderivate 110.
Kohlenwasserstoffe 36, 110.
Kolloidales Kupferoxydammoniak 220—222.
Kolloide, durch Fermente abgebaute 286.
Kolloide im alkalischen Fällbad für Kupferoxydammoniakzelluloselösungen 286.
Komprimieren von Kollodium 66.
Komprimieren von Kunstseide 30.
Kondensationsmittel zum Koagulierungsbad 549.
Kontinuierliche Verfahren 167.
Kopal 32.
Krawattenstoffe 594.

- Kresol 399, 455.
 Kristalle aus Kupfersalzlösung und Ammoniak 255.
 Kunstseide, hohle 384, 385.
 Kunststroh 573, 596.
 Kupfer, Reduzieren des, im Fällbad 159.
 Kupferchlorürlösungen, ammoniakalische 204.
 Kupferhaltige Zellulosegebilde, Veränderung der Farbe von 559.
 Kupferhydroxyd 230, 238, 260.
 Kupferhydroxydul 233.
 Kupferhydroxydzellulose 228, 230, 233.
 Kupferkarbonatlösung, ammoniakalische 164, 190, 191.
 Kupfernitrit in Kupferoxydammoniak 221.
 Kupferoxydammoniaklösung, Herstellung von 218—229, 233.
 Kupferoxydammoniakzelluloselösung, Entfernen von nicht gebundenem Ammoniak aus 182, 242, 243.
 Kupferoxydammoniakzelluloselösungen, Erhöhung der Viskosität von 207.
 Kupferoxydammoniakzelluloselösungen, Fäden aus 159—307, 600.
 Kupferoxydammoniakzelluloselösung, Herstellung v. 234—262.
 Kupferoxychlorid 253.
 Kupferoxydulammoniak 225.
 Kupfersalze, basische 245.
 Kupfersulfat, basisches 261.
 Leim 110.
 Leinöl 32.
 Leinöl, manganhaltiges 26.
 Leuchterden zum Kollodium 108.
 Ligroin 172, 400.
 Lithiumhydroxyd 283.
 Lösungsmittel für Acidylzellulose 400, 406—407, 413.
 Lösungsmittel für Nitrozellulose 4, 8, 19, 20, 23, 24, 25, 28, 32, 35, 43, 44, 47, 52—60, 64, 67.
 Luftpolster 106.
 Luftspitzen 595.
 Magnesiumchlorid 54.
 Magnesiumsalze 41, 44.
 Magnesiumsulfat 274.
 Manganverbindungen zur Denitrierung 110.
 Mannit in Kupferoxydammoniaklösung 225.
 Mannit in Kupferoxydammoniakzelluloselösung 244.
 Maschinenstickerei 595.
 Masse, plastische, zur Herstellung von Nitrozellulosefäden 46.
 Mehrfarbige Gewebe, Fäden für 574.
 Melasse im sauren Fällbad für Kupferoxydammoniakzellulose 265.
 Melasse in Kupferoxydammoniaklösung 228.
 Menstruationsbinden 596.
 Mercerisieren von Kunstfäden 315.
 Metallechlorüre, reduzierende, zum Kollodium 3.
 Metallsalze zum Nitrozelluloselösungsmittel 54, 57.
 Metallstaub 575.
 Meteor 596.
 Methylalkohol 32, 35, 44, 53, 64, 124.
 Mineralöl 45.
 Mischfäden 34.
 Mousseline de soie 595.
 Müllergazen 596.
 Nachbehandeln künstlichen Haares mit Chlorzinklösung 569.
 Nachbehandeln künstlichen Roßhaares mit Natronlauge 560, 562.
 Nachbehandeln kupferarmer oder kupferhaltiger Zellulosefäden 278.
 Nachbehandeln von Kupferseide 289—303.
 Nachbehandeln von Viskoseseide 387—396.
 Naphthalin 46, 123.
 Naphthylamin 350.
 Natriumacetat 33.
 Natriumbisulfid 29.
 Natriumbisulfit zum Fixieren von Viskosefäden 350, 354.
 Natriumkarbonat zum Fällen von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen 189.
 Natriumlaktat 54.
 Natriumnitrit 44.
 Natriumzinkat zum Fällen von Kupferoxydammoniakzelluloselösung 569.

- Natron, rizinusölsulfosaures 190.
 Neutralisierungsmittel zur Nitro-
 zelluloselösung 50.
 Nickeloxydulammoniak 237.
 Nickelhydroxydul 238.
 Nitrierapparat 27.
 Nitrieren von Zellulose 27, 32, 46.
 Nitrobenzol 53.
 Nitroglycerin 53.
 Nitrozellulose, Kunstseide aus 2,
 3—158, 598—600.
 Nitrozellulose, schwach alkalische
 50.
 Nitrozellulose, wasserhaltige 19, 49
 bis 53.
 Nitrozelluloselösung, Destillieren
 von 58.

 Öffnungen, einstellbare zum Über-
 ziehen von Fäden mit Viskose
 564.
 Öle, ätherische 57.
 Ölsäure zu organischen Zellulose-
 estern 399.
 Olivenöl zu Kupferoxydammoniak-
 zelluloselösung 189.
 Ossein 456.
 Ossein, Fäden aus 458.
 Oxalsäure 159, 259, 264.
 Oxydationsmittel zum Reinigen von
 Viskose 338.
 Ozon zum Vorbehandeln zu lösender
 Zellulose 216.

 Palmöl 65.
 Parakasein 456.
 Pelzwerk, künstliches 595.
 Pentachloräthan 407.
 Pergamentieren von Zellulosefäden
 543.
 Perlmutterglänzende Stoffe 575.
 Persalze in Kupferoxydammoniak-
 lösung 224.
 Perücken 596.
 Petroläther 108.
 Petroleum 36, 66.
 Pflanzenöl 45.
 Phenol 455.
 Phenol zu organischen Zellulose-
 estern 399.
 Platin 366, 367.
 Polster 596.
 Polstermaterial 455.

 Polysulfurete zur Denitrierung 21.
 Posamenten 594.
 Proteinkörper 47.
 Pumpe für Viskose 367, 369, 373,
 375, 379, 386.
 Putzmacherei 596.
 Pyridin 350.
 Pyrophosphate 605.
 Pyrotechnik 596.
 Pyroxylinhydrat 19.

 Quecksilberchlorid 29.
 Quecksilberoxydulverbindungen zur
 Denitrierung 110.
 Quellungsmittel für Nitrozellulose
 110.

 Regenerierung von Fällbädern für
 Kupferoxydammoniakzellulose-
 lösungen 278.
 Reifmachen von Viskose 327, 330,
 601.
 Reinigen von Nitrozellulose 22.
 Reisschalen 250.
 Rizinusöl 26, 29, 44, 65, 567.
 Rizinusöl, acetyliertes, zu organi-
 schen Zelluloseestern 399.
 Roßhaar, künstliches 554—573.
 Rubidiumhydroxyd 283.

 Salpetersäure zur Denitrierung 5.
 Salze im alkalischen Fällbad für
 Kupferoxydammoniakzellulose-
 lösung 279.
 Sammetgewebe 595.
 Sandarac 32.
 Sauerstoff in Kupferoxydammoniak-
 lösung 224.
 Säuren zum Kollodium 24, 45.
 Schellack 567.
 Schneiden von Fäden 64.
 Schwämme beim Spinnen 24.
 Schwefelkohlenstoff zum Kollodium
 23, 108.
 Schwefelsäure 53.
 Schwefelsäure und Phosphorsäure
 zum Plastischmachen von
 Zellulose 161, 525.
 Schwefelsäure zum Fällen von
 Kupferoxydammoniakzelli-
 loselösungen 166, 181, 262.
 Schweflige Säure 90.

- Schwerverbrennlichmachen von Kunstseide 29, 32, 107—123.
- Schwimmer als Zuflußregler 479.
- Seepflanzen, gelatinöse Substanz der 440.
- Seidenabfälle 35, 160, 163, 455.
- Seidenersatz aus nitriertem Maulbeerbaumbast und Kautschuk 1.
- Seidenersatz aus Stärke, Leim, Harzer, Gerbstoffen und Fetten 2.
- Seidenfibroin 601.
- Seidenlösung 35.
- Seidenraupen, gelatinöse Masse der 441.
- Seidenstroh 596.
- Seifenwasser 30, 189.
- Setin 596.
- Silbersulfid 107.
- Sirius 596.
- Soie de France 31.
- Spinndüsen 44, 63, 65, 491.
- Spinndüsen, Herstellung von 491, 518.
- Spinndüsen mit veränderlichem Querschnitt 512, 515.
- Spinndüsen, Reinigen der 63, 503, 514.
- Spinndüsen, Reinigen der, durch hin und her bewegte Nadeln 384, 385.
- Spinnen ohne Kapillaren 207.
- Spinnkopf für Viskose 361, 366.
- Spinnöffnungen 2.
- Spinntöpfe 181, 303, 360, 374, 386, 482.
- Spinnverfahren für Nitrocellulose 62—107.
- Spinnverfahren mittels elektrischer Entladungen 492.
- Spinnvorrichtungen 463—512.
- Spinnvorrichtung für Chlorzinkzelluloselösung 313, 314, 566.
- Spinnvorrichtungen für Gelatine und dergl. 438, 442.
- Spinnvorrichtungen für Kupferoxydammoniakzelluloselösungen 164, 176, 186, 196, 200, 210, 253.
- Spinnvorrichtungen für Nitrocelluloselösungen 7, 31, 33, 36, 39, 62, 63, 68, 71, 77, 79, 88, 92, 94, 97, 103.
- Spinnvorrichtungen für Viskose 356—387.
- Spitzen 595.
- Spule zum Spannen aufgespulter Kunstseide 300.
- Spulen, gewellte 534.
- Spulen, Sortieren bewickelter 83.
- Spulen von Kunstfäden 18, 550, 553, 554.
- Spulenspinverfahren 392.
- Stannoverbindungen zur Denitrierung 110.
- Stärke, Erhöhung der, von Acetatseide 400.
- Stibioverbindungen zur Denitrierung 110.
- Sthenosierverfahren, Sthenoseseide 544—548, 590.
- Strecken von Fäden aus Kupferoxydammoniakzelluloselösung 297.
- Strecken von Fäden aus Viskoselösungen 363.
- Streckspinnverfahren 36, 172, 174, 177, 187, 189, 198, 279, 313, 508.
- Streckspinnverfahren mit an Stärke abnehmenden Fällungsbädern 195.
- Streckspinnverfahren mit einem Bade 188.
- Sulphhydrate 44.
- Sulfide 44.
- Sulfofettsäuren 56.
- Sulfooxysäuren 56.
- Sulfurete zur Denitrierung 21.
- Tannin 47.
- Tannin zur Nitrocelluloselösung 4.
- Tapeten 594.
- Teerbenzin 218.
- Teppichgarne 597.
- Terpentin 110.
- Terpentinöl 36.
- Tetraacetylzellulose 399.
- Tetrachlorkohlenstoff 53, 156.
- Tetranitrocellulose 39.
- Thymol zu organischen Zelluloseestern 399.
- Tierische Stoffe, Kunstseide aus 414—415, 438—462, 603, 604.
- Toluol 47, 53, 108.
- Triacetylzellulose 400, 406.
- Trichloräthylen 407.

- Trinitrozellulose 25, 26, 39.
 Trockenspinnverfahren 50, 103.
 Trocknen künstlichen Roßhaares unter Spannung 560, 562.
 Trocknen von Fäden aus Kupferoxydammoniakzelluloselösung 295—301.
 Trocknen von Kunstseide 18, 24, 124, 534—543.
 Trocknen von Kunstfäden unter Spannung 166, 190, 272, 279, 283, 301.
 Trocknen von Nitrozellulose 49.
 Tropfrinnen, Füllen von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen in 191.
 Tüll aus Pflanzenschleim 445.
 Tüll, gegossener 579, 596.
 Türkischrotöl 387.

 Umspinnen elektrischer Drähte 596.

 Vanduraseide, Vanduaraseide 415, 441.
 Verhalten der Kunstseiden gegen chemische Reagentien 588—589.
 Verfahren, allgemeine 462—550, 606 bis 609.
 Verkleben von Kunstfäden vor dem Weben 578.
 Verseifung, teilweise, von Acetatseide 400.
 Verseifung, teilweise, von Fäden aus Acetylnitrozellulose 402.
 Verspinnen von Nitrozellulose unter Verwendung von Alkoholdampf 70.
 Verwendung der Kunstseide 594 bis 597.
 Viskoid 315, 318.
 Viskose, Herstellung von 315—341.
 Viskose, Kunstseide aus 315—396, 601, 608.
 Viskose, Reinigen der 320, 323, 328, 332, 335, 337, 338, 340, 345.
 Viskosität von Nitrozelluloselösungen 60.
 Viszellan 573.
 Vorbehandlung in Chlorzink zu lösender Zellulose 213, 216.
 Vorbehandlung in Kupferoxydammoniak zu lösender Zellulose 213—218, 240.

 Vorbehandlung von Zellulose 48, 519, 521.
 Vorbehandlung zu nitrierender Zellulose 22, 27, 32, 35, 46, 47, 48.
 Vorhangstoffe 594.
 Vorrichtung zur Herstellung künstlichen Haares bzw. Roßhaares 556, 567, 568, 569.
 Vorrichtung zur Herstellung von Kupferoxydammoniak 222, 226.
 Vorrichtung zur Herstellung von Kupferoxydammoniakzelluloselösung 236, 252.
 Vorrichtungen, allgemeine 462—554, 608.
 Vulkanisieren mit Kautschuk hergestellter Kunstseide 532, 533.
 Vulkanisierte trocknende Öle zur Nitrozellulose 39.

 Wacholderöl 36.
 Walze mit Glaszylinder und Metallseitenteilen 519.
 Waschen von Fäden aus Kupferoxydammoniakzelluloselösung 291—294.
 Waschen von Kunstfäden 534—543.
 Waschen von Nitrozellulosefäden 69, 150, 153, 154.
 Waschen von Nitrozellulosefäden unter Zusatz von Metallsalzen 154.
 Wasserdampf, überhitzter 155.
 Wasserentziehende Mittel im alkalischen Fällbad für Kupferoxydammoniakzelluloselösung 288.
 Wasserentziehende Mittel zum Koagulierbade 549.
 Wasserfestmachen von Kunstfäden durch Wasserentziehung 549.
 Wasserfestmachen von Zellulosegebilden durch Firnissen 534, 567.
 Wasserglas 38.
 Wasserstoffsperoxyd 107.
 Weinsäure 159, 259.
 Weinsaures Alkali in Kupferoxydammoniaklösung 224.
 Wickelringe 364, 388.
 Wiedergewinnung von Ammoniak 281, 305—307.
 Wiedergewinnung von Filterstoffen 156.

- Wiedergewinnung von Kupfer 303 bis 307.
- Wiedergewinnung von Lösungsmitteln 12, 33, 38, 124—156.
- Wiedergewinnung von Metallsalzen 110.
- Wiedergewinnung von Schwefelverbindungen 157.
- Wiedergewinnung von Stickstoffverbindungen 110, 157.
- Wirkwaren 595.
- Zahnbürsten 567.
- Zelluloidabfälle 46.
- Zellulose, Essigsäure und Phosphorsäure, Kunstseide aus 531.
- Zellulose, Fäden aus, und Eiweißstoffen 355.
- Zellulosefettsäureester, tabellarische Übersicht 416—450.
- Zellulosefettsäureester, Kunstseide aus 399—414.
- Zellulosegebilde, farbige, aus Baumwollsamenschalenzellulose 522.
- Zellulose, hydratisierte 578.
- Zellulosehydratlösungen, Kunstseide aus 397—399.
- Zellulose und Schwefelsäure, Kunstseide aus 524—529.
- Zellulose, zerkleinerte, zu Zelluloselösungen 213.
- Zentrifugenspinnverfahren 392.
- Zinnchlorür 4, 24, 43.
- Zinkchlorid 54.
- Zinkchlorid zum Lösen von Kasein 453.
- Zinksalze 311, 314.
- Zitronensäure 159, 259.
- Zöpfe 596.
- Zucker 108.
- Zucker im alkalischen Fällbad für Kupferoxydammoniakzelluloselösung 273, 281.
- Zucker im Fällbad für Viskose 351, 354.
- Zucker im sauren Fällbad für Kupferoxydammoniakzellulose 265.
- Zucker in Kupferoxydammoniaklösungen 225, 227.
- Zwirnen, Zwirnovorrichtungen 39, 102, 303.
- Zwirnen von Viskoseseide 387, 388, 392.
- Zwirnen vor dem Trocknen 302.
- Zwischensätze 595.

Patentliste.

Deutsche Patente.

30 291	S. 2.	112 817	S. 435.	157 157	S. 174, 177, 178.
38 368	S. 3, 6, 7.	113 208	S. 234.	159 524	S. 407, 409, 417, 419.
40 373	S. 25.	113 786	S. 311.	160 244	S. 360.
46 125	S. 3, 5, 15.	115 989	S. 218.	162 866	S. 230, 233.
52 977	S. 26.	118 538	S. 417.	163 293	S. 486.
55 293	S. 64.	118 836	S. 307, 309.	163 316	S. 419.
55 949	S. 31, 32.	118 837	S. 309.	163 467	S. 358.
56 331	S. 3, 7.	119 098	S. 215, 559.	163 661	S. 320.
56 655	S. 3, 21, 22.	119 099	S. 215.	164 321	S. 356.
58 508	S. 31, 35, 172.	119 230	S. 164.	165 218	S. 590.
64 031	S. 3, 22.	120 713	S. 417.	165 331	S. 125.
70 999	S. 315, 318, 342, 564.	121 429	S. 294, 296.	165 577	S. 292.
72 527	S. 524.	121 430	S. 296.	168 171	S. 389.
81 599	S. 3, 19.	125 309	S. 555.	168 173	S. 65.
82 555	S. 31, 39.	125 310	S. 166, 262.	168 830	S. 185, 489.
82 857	S. 527.	125 392	S. 109.	169 567	S. 165.
85 329	S. 417.	125 947	S. 475.	169 906	S. 181.
86 368	S. 417.	127 046	S. 475.	169 931	S. 50.
88 225	S. 25, 415.	129 420	S. 556.	170 051	S. 448, 450, 452.
88 556	S. 108.	133 427	S. 481.	170 935	S. 60.
92 590	S. 318.	134 312	S. 298.	171 639	S. 89.
93 009	S. 53.	135 316	S. 55.	171 752	S. 58.
93 795	S. 441.	137 255	S. 574.	172 264	S. 503.
96 208	S. 463, 467, 469.	137 461	S. 596.	172 265	S. 505.
98 642	S. 161, 165, 294.	138 507	S. 479.	173 012	S. 99.
101 844	S. 467.	139 442	S. 112.	173 628	S. 177, 178, 289, 560.
102 573	S. 469.	139 669	S. 417, 435.	174 508	S. 233.
105 347	S. 417, 433, 435.	139 899	S. 113.	175 296	S. 182, 184.
106 043	S. 270.	140 347	S. 223, 237.	175 636	S. 389.
108 511	S. 342.	143 763	S. 470.	177 957	S. 66.
109 996	S. 228, 233.	148 038	S. 473.	178 308	S. 522.
111 248	S. 498.	148 587	S. 445.	178 410	S. 534.
111 313	S. 213, 308.	148 889	S. 483, 485.	178 942	S. 485.
111 333	S. 496.	152 432	S. 592.	178 985	S. 450, 457.
111 409	S. 166, 291, 292.	152 743	S. 347, 348.	179 772	S. 179.
111 790	S. 292.	153 350	S. 417.	179 947	S. 401, 435.
		153 817	S. 348.	180 666	S. 437.
		154 507	S. 172, 174, 177, 178, 313, 508.		
		155 745	S. 397.		

181 784	S. 557.	200 149	S. 435.	225 161	S. 178.
183 001	S. 569.	200 265	S. 70.	225 313	S. 593.
183 153	S. 240.	200 334	S. 435.	227 198	S. 529.
183 317	S. 453.	200 509	S. 579.	228 504	S. 289.
183 557	S. 242, 243.	200 824	S. 92.	228 836	S. 338.
183 623	S. 330.	200 916	S. 419.	228 867	S. 592.
184 145	S. 421.	201 233	S. 423.	228 872	S. 248, 249.
184 150	S. 303.	201 910	S. 409.	229 677	S. 225.
184 201	S. 421.	202 265	S. 458.	229 711	S. 212.
184 510	S. 576.	203 178	S. 423.	229 863	S. 275, 277.
185 139	S. 184.	203 642	S. 421, 433.	230 141	S. 249.
185 151	S. 421.	203 649	S. 153.	230 994	S. 601, 602.
185 294	S. 220.	203 820	S. 452.	230 941	S. 204.
185 837	S. 419.	203 916	S. 145.	231 652	S. 259.
186 203	S. 498.	204 215	S. 364, 388.	231 693	S. 260.
186 277	S. 97.	206 883	S. 282.	232 373	S. 118.
186 387	S. 270, 271, 272.	208 472	S. 272, 274, 275.	232 886	S. 532, 533.
186 766	S. 272, 558, 560.	209 161	S. 328.	232 887	S. 596.
187 090	S. 540.	209 923	S. 191.	233 370	S. 208.
187 263	S. 216.	210 280	S. 194.	233 589	S. 431.
187 313	S. 243.	210 778	S. 401.	233 627	S. 83.
187 369	S. 323, 328.	210 867	S. 87.	234 028	S. 411, 427, 591.
187 696	S. 284.	211 871	S. 255, 459.	234 672	S. 158.
187 947	S. 351.	211 956	S. 589.	234 861	S. 340.
188 113	S. 560.	212 954	S. 392.	234 927	S. 103.
188 542	S. 400.	216 391	S. 512.	235 134	S. 167.
188 910	S. 538.	216 669	S. 250.	235 219	S. 261.
189 139	S. 375.	217 128	S. 115.	235 220	S. 533.
189 140	S. 564.	217 316	S. 519.	235 325	S. 300.
189 359	S. 223, 246.	218 490	S. 274.	235 366	S. 286.
189 836	S. 431.	218 586	S. 550.	235 476	S. 306.
190 217	S. 271.	219 074	S. 593.	235 602	S. 106, 598.
192 406	S. 361.	219 085	S. 521.	236 242	S. 368.
193 135	S. 591.	219 128	S. 94.	236 297	S. 287.
194 825	S. 91, 139.	219 162	S. 431.	236 537	S. 259.
196 699	S. 143.	219 163	S. 431.	236 907	S. 601.
196 730	S. 408, 409, 429.	219 848	S. 590.	236 908	S. 604.
197 086	S. 335.	220 051	S. 198.	237 200	S. 301.
197 167	S. 72.	220 711	S. 206.	237 261	S. 337.
197 250	S. 456, 458.	221 041	S. 266.	237 599	S. 404.
197 965	S. 544, 590.	221 572	S. 515.	237 716	S. 244.
198 008	S. 412, 591.	222 131	S. 506.	237 717	S. 258.
198 482	S. 421, 433.	222 450	S. 437.	237 718	S. 403.
199 559	S. 411, 591.	222 624	S. 253.	237 744	S. 606.
199 885	S. 48.	222 873	S. 207.	237 816	S. 259.
200 023	S. 332.	223 294	S. 255.	238 160	S. 598.
		223 736	S. 327.	238 843	S. 355, 457.
		224 330	S. 429.	239 214	S. 305.

Britische Patente.

	1855.	6 858 S. 53.	10 029 S. 479.
283 S. 1.		7 429 S. 109.	12 695 S. 109.
	1857.	10 868 S. 32.	20 747 S. 159.
67 S. 2.		12 056 S. 109.	21 628 S. 406, 407,
		22 540 S. 58.	417, 419.
	1883.		1902.
5 978 S. 2.		2 713 S. 441.	2 476 S. 50.
	1884.	3 832 S. 463.	2 529 S. 344.
4 121 S. 2.		10 487 S. 566.	4 886 S. 427.
12 675 S. 2.		17 901 S. 308. 311.	8 083 S. 172, 174.
13 133 S. 2.		26 381 S. 109.	11 164 S. 419.
16 805 S. 2, 307.		28 631 S. 161.	17 501 S. 397.
	1885.		17 502 S. 330.
6 045 S. 3.		1 020 S. 321, 342.	17 503 S. 346.
	1886.	3 770 S. 109.	20 672 S. 429.
2 211 S. 3.		3 898 S. 564.	26 982 S. 50.
	1888.	6 700 S. 440.	28 364 S. 470.
5 270 S. 3.		18 283 S. 427.	
	1889.		1903.
2 570 S. 26.		58 S. 467.	7 023 S. 345.
2 571 S. 26.		6 557 S. 213.	9 017 S. 486, 489.
	1890.	6 641 S. 291.	10 243 S. 427.
1 656 S. 3.		6 735 S. 294.	16 588 S. 483.
5 376 S. 3.		12 879 S. 384.	16 604 S. 347.
	1891.	13 300 S. 215.	16 605 S. 375.
11 831 S. 32.		13 331 S. 228.	
19 560 S. 3.		14 525 S. 234, 237.	1904.
	1892.	18 260 S. 307.	5 286 S. 320.
8 700 S. 315.		18 884 S. 215.	5 730 S. 389.
22 736 S. 32.		20 630 S. 296.	17 152 S. 356.
	1893.	23 729 S. 496, 498.	20 637 S. 43.
24 003 S. 32.		24 101 S. 292.	21 988 S. 270.
24 638 S. 3, 19.			24 083 S. 421.
	1894.		25 296 S. 448.
15 522 S. 415, 441.			27 565 S. 64.
24 009 S. 32.			28 712 S. 313.
	1895.		28 733 S. 406.
11 038 S. 108.			1905.
	1896.		1 283 S. 165.
2 595 S. 32.		1 763 S. 218.	1 284 S. 558.
4 713 S. 318.		8 799 S. 55.	1 501 S. 180.
		9 087 S. 123.	1 745 S. 560.
		15 343 S. 43.	2 192 S. 52.
		17 759 S. 556.	4 534 S. 125.
		20 461 S. 555, 556.	4 755 S. 240.
		20 801 S. 164.	4 756 S. 240.
		23 157 S. 475.	4 761 S. 181.
			4 765 S. 298.
	1901.		5 766 S. 379.
		1 850 S. 314.	
		4 303 S. 262.	
		5 076 S. 49.	
		9 482 S. 445.	

6 356 S. 181.
6 357 S. 303.
9 998 S. 423.
15 029 S. 52.
15 372 S. 133.
16 583 S. 350.
17 164 S. 245.
17 381 S. 503.
27 222 S. 190.

1906.

3 025 S. 553.
3 549 S. 269.
3 566 S. 303.
6 072 S. 245.
6 166 S. 45.
6 924 S. 522.
7 520 S. 576.
8 045 S. 350.
8 910 S. 220.
9 254 S. 264.
10 094 S. 351.
12 842 S. 534.
14 087 S. 139.
15 133 S. 178.
16 078 S. 485.
16 088 S. 179.
16 442 S. 221.
19 107 S. 401.
20 408 S. 222.
21 144 S. 549.
22 422 S. 216.
23 683 S. 566.
25 647 S. 544.
27 527 S. 52.
27 727 S. 246.

1907.

89 S. 70.
89A S. 70.
1 595 S. 134.
2 026 S. 437.
2 026A S. 423.
2 026B S. 423.
3 103 S. 421.
3 606 S. 500.
4 015 S. 538.
5 020 S. 145.
5 881 S. 364.

8 179 S. 327.
8 369 S. 429.
10 164 S. 260.
10 165 S. 284.
10 545 S. 191.
13 518 S. 579.
13 868 S. 508, 509.
14 655 S. 185.
16 495 S. 167.
16 512 S. 86.
17 460 S. 115.
17 876 S. 373.
18 936 S. 265.
21 405 S. 351.
22 092 S. 276.
22 753 S. 255, 459.
27 707 S. 272.

1908.

858 S. 314.
1 265 S. 250.
2 794 S. 289.
5 595 S. 351.
6 766 S. 568.
7 126 S. 569.
7 690 S. 365.
8 023 S. 337.
8 711 S. 198.
8 727 S. 429.
8 742 S. 332.
9 268 S. 275.
11 959 S. 578.
12 253 S. 250, 253.
14 143 S. 221.
15 015 S. 87.
15 448 S. 198.
16 557 S. 510.
17 967 S. 282.
19 157 S. 368.
19 158 S. 367.
19 276 S. 510.
20 316 S. 280.
21 191 S. 280.
21 285 S. 194.
21 872 S. 509.
24 922 S. 511.
25 097 S. 374.
26 155 S. 355, 457.

1909.

1 148 S. 224.
1 407 S. 392, 396.
4 104 S. 248.
4 872 S. 224.
5 395 S. 147.
6 554 S. 403.
7 617 S. 249.
7 743 S. 411, 427.
10 604 S. 521.
11 700 S. 266.
11 729 S. 151.
14 112 S. 244.
17 036 S. 431.
18 086 S. 103.
18 087 S. 106.
18 342 S. 259.
20 593 S. 336.
22 413 S. 281.
27 102 S. 435.
28 256 S. 188.
29 385 S. 223.
30 510 S. 532.

1910.

1 441 S. 427.
7 748 S. 578.
10 211 S. 554.
12 422 S. 531.
13 464 S. 407.
14 559 S. 609.
15 700 S. 412.
15 752 S. 337.
15 991 S. 228.
16 629 S. 300.
16 932 S. 407, 427.
18 315 S. 355, 457.
20 672 S. 400.
24 707 S. 77.
25 986 S. 600.
27 539 S. 305.
29 046 S. 277.
27 600 S. 306.

1911.

309 S. 531.
1 436 S. 601.
3 139 S. 413.

Französische Patente.

(Die numerierten Zusatzpatente sind hinter den Hauptpatenten aufgeführt.)

165 349 S. 3.	231 230, Zus. v.	342 077 S. 64.
165 349, Zus. v.	30. IX. 93, S. 3.	342 112 S. 454.
23. XII. 84 S. 3.	231 230, Zus. v.	342 655 S. 72.
165 349, Zus. v.	22. XII. 93, S. 3, 24,	344 138 S. 219.
7. V. 85 S. 3.	55, 57.	344 660 S. 43.
172 207 S. 3.	231 230, Zus. vom	344 845 S. 44.
195 654 S. 26.	19. VI. 95, S. 3, 24.	345 274 S. 356.
195 655 S. 26.	231 230, Zus. v.	345 293 S. 358.
195 655, Zus. v.	3. III. 97, S. 3.	345 320 S. 389.
16. X. 90, S. 26, 30.	231 230, Zus. v.	345 343 S. 361.
195 656 S. 26, 31.	6. V. 97, S. 3, 22.	345 687 S. 216.
199 494 S. 3.	231 230, Zus. v.	345 764 S. 423.
199 494, Zus. v.	2. X. 97, S. 3, 22.	346 693 S. 44.
12. IX. 89, S. 3.	243 612 S. 32.	346 693, Zus. Nr. 3862
199 494, Zus. v.	243 677 S. 32.	S. 44.
9. I. 90, S. 3.	248 830 S. 415.	346 722 S. 240.
199 494, Zus. v.	258 287 S. 63.	347 906 S. 421.
25. I. 90, S. 3.	272 718 S. 161.	347 960 S. 268, 269.
201 740 S. 3.	278 371 S. 228.	349 134 S. 113.
201 740, Zus. v.	286 692 S. 294.	349 843 S. 135.
3. IV. 90, S. 3.	286 925 S. 213.	350 220 S. 270.
201 740, Zus. v.	292 988 S. 215, 307.	350 298 S. 131.
24. III. 91, S. 3.	313 453 S. 50.	350 298, Zus. Nr. 5717
203 202 S. 3.	313 464 S. 543.	S. 133.
203 202, Zus. v.	317 007 S. 417.	350 383 S. 89.
13. II. 90, S. 3.	317 007, Zus. Nr. 1425	350 383, Zus. Nr. 5491
203 741 S. 159.	S. 419.	S. 89.
207 624 S. 3.	319 848 S. 419.	350 442 S. 406.
208 405 S. 3.	320 446 S. 172, 174.	350 723 S. 44.
208 405, Zus. v.	320 885 S. 417.	350 723, Zus. Nr. 4445
25. X. 90, S. 3.	323 373 S. 327.	S. 45.
208 856 S. 26.	323 473 S. 330.	350 888 S. 180.
208 857 S. 26.	323 474 S. 346.	350 889 S. 297.
216 156 S. 3, 18.	324 862 S. 423.	351 206 S. 558.
216 156, Zus. v.	327 301 S. 50.	351 207 S. 560.
18. XII. 91, S. 3, 18.	330 714 S. 400.	351 208 S. 165.
216 564 S. 3.	330 753 S. 327, 345.	351 265 S. 52.
217 557 S. 524.	331 404 S. 486, 489.	352 528 S. 181.
218 759 S. 107.	333 246 S. 567.	352 530 S. 303.
221 488 S. 3, 22.	334 507 S. 483.	353 187 S. 303.
221 488, Zus. v.	334 515 S. 347.	353 973 S. 292.
2. X. 93, S. 3, 22.	334 636 S. 323.	354 336 S. 455.
221 901 S. 32.	337 118 S. 568.	354 398 S. 156.
224 460 S. 32.	337 118, Zus. Nr. 9067	354 424 S. 45.
224 837 S. 123.	S. 569.	354 942 S. 455.
225 567 S. 3.	337 693 S. 554.	355 064 S. 189.
228 705 S. 123.	339 564 S. 323.	356 323 S. 52.
231 230 S. 3, 23, 55.	340 690 S. 320.	356 404 S. 448.
231 230, Zus. v.	340 812 S. 389.	355 016 S. 45.
30. VII. 93, S. 3.	341 173 S. 125.	356 402 S. 181.

356 835	S. 133.	369 170	S. 122.	383 636	S. 591.
356 835,	Zus. Nr. 5160	369 957	S. 549.	383 636,	Zus. Nr. 10 783
	S. 134.	369 973	S. 222.		S. 591.
357 056	S. 350.	370 717	S. 553.	384 751	S. 581.
357 171	S. 245.	370 741	S. 566.	384 934	S. 579.
357 172	S. 503, 505.	371 356	S. 421.	385 083	S. 272.
357 837	S. 297.	371 447	S. 425.	385 083,	Zus. Nr. 9253
357 837	S. 179.	371 544	S. 52.		S. 275.
358 987	S. 150.	371 985	S. 155.	385 179	S. 423, 433.
359 026	S. 505.	372 002	S. 246.	385 180	S. 423.
360 395	S. 46.	372 889	S. 145.	386 109	S. 91.
360 396	S. 123.	373 429	S. 278.	386 339	S. 250, 253.
361 048	S. 216.	373 887	S. 500.	386 833	S. 143.
361 048,	Zus. Nr. 6629	373 947	S. 89.	387 054	S. 155.
	S. 216.	373 994	S. 423.	389 284	S. 332.
361 061	S. 269, 298.	374 123	S. 327.	390 178	S. 198.
361 319	S. 350.	374 277	S. 221.	392 442	S. 87.
361 329	S. 60.	374 370	S. 419.	392 868	S. 568.
361 568	S. 139.	374 724	S. 544.	392 869	S. 280.
361 568,	Zus. Nr. 5797	374 724,	Zus. Nr. 8122	392 869,	Zus. Nr. 9752
	S. 139.		S. 544.		S. 280.
361 690	S. 56.	374 724,	Zus. Nr. 9904	394 009	S. 510.
361 796	S. 456.		S. 547.	394 586	S. 351.
361 084	S. 216.	374 724,	Zus. Nr. 9905	395 223	S. 194.
361 877	S. 360.		S. 590.	395 402	S. 355, 457.
361 960	S. 66.	374 724,	Zus. Nr. 10760	395 402,	Zus. Nr. 11 354
362 721	S. 591.		S. 548.		S. 355, 457.
362 986	S. 220.	374 790	S. 538.	395 402,	Zus. Nr. 12 620
363 782	S. 576.	375 633	S. 364.		S. 355, 457.
363 922	S. 97.	375 827	S. 289.	396 664	S. 149.
364 066	S. 245.	376 065	S. 257.	397 791	S. 147.
364 269	S. 519.	376 262	S. 431.	397 791,	Zus. Nr. 11 267
364 911	S. 222.	376 578	S. 429.		S. 148.
364 912	S. 502.	376 578,	Zus. Nr. 9194	398 424	S. 392.
364 913	S. 294.		S. 429.	399 218	S. 94.
365 057	S. 264.	376 785	S. 151.	399 727	S. 383.
365 099	S. 221.	377 118	S. 568.	399 911	S. 224.
365 508	S. 456.	377 325	S. 284.	400 321	S. 188, 248.
365 776	S. 351.	377 326	S. 260.	400 321,	Zus. Nr. 10 723
366 126	S. 522.	377 424	S. 361.		S. 188, 249.
366 793	S. 534.	377 494	S. 568.	400 577	S. 354.
367 803	S. 153.	377 673	S. 152.	400 652	S. 403.
367 803,	Zus. Nr. 7469	378 143	S. 115.	401 182	S. 150.
	S. 154.	379 000	S. 279.	401 262	S. 151.
367 979	S. 178.	379 935	S. 167.	401 343	S. 92.
367 980	S. 485.	381 939	S. 265.	401 741	S. 221.
368 190	S. 86.	382 718	S. 70.	402 072	S. 402.
368 393	S. 581.	382 859	S. 255, 459.	402 462	S. 521.
368 706	S. 265.	383 064	S. 429.	402 804	S. 336.
368 728	S. 421.	383 411	S. 508.	402 950	S. 57.
368 738	S. 433.	383 412	S. 304.	403 193	S. 462.
368 766	S. 401, 435.	383 413	S. 279.	403 242	S. 103.
369 123	S. 437.	383 555	S. 57.		

403 242, Zus. Nr. 13 215 S. 106.	410 267, Zus. Nr. 12 545 S. 77.	418 309 S. 407.
403 242, Zus. Nr. 13 253 S. 579.	410 652 S. 157.	420 085 S. 181.
403 243 S. 106.	410 721 S. 578.	420 086 S. 156.
403 264 S. 532.	410 776 S. 578.	420 087 S. 581.
403 264, Zus. Nr. 11 164 S. 533.	410 827 S. 281.	420 682 S. 512.
403 427 S. 266.	410 882 S. 223.	420 856 S. 412, 431.
403 488 S. 253.	411 592 S. 224.	422 542 S. 433.
404 372 S. 188, 244.	412 887 S. 151.	422 565 S. 289.
405 293 S. 431.	413 359 S. 152.	423 064 S. 305.
405 571 S. 259.	413 571 S. 149.	423 104 S. 306.
405 782 S. 510.	413 671 S. 425, 433.	423 197 S. 425, 433.
406 344 S. 368.	413 787 S. 413.	423 510 S. 258.
406 724 S. 384.	414 520 S. 386.	423 934 S. 79, 83.
406 724, Zus. Nr. 11 840 S. 385.	415 060 S. 102.	424 293 S. 259.
409 078 S. 374.	415 619 S. 386.	424 419 S. 277.
409 387 S. 511.	416 064 S. 155.	424 428 S. 573.
409 465 S. 435.	416 752 S. 429.	424 621 S. 531.
409 789 S. 188.	417 274 S. 425.	424 796 S. 534.
410 267 S. 77.	417 319 S. 425.	425 900 S. 57, 413.
	417 568 S. 337.	425 953 S. 386.
	417 599 S. 550.	426 436 S. 414.
	417 851 S. 300.	427 265 S. 431.
	418 282 S. 228.	427 694 S. 599.

Amerikanische Patente.

365 832 S. 109.	646 799 S. 307.	732 784 S. 492.
367 534 S. 109.	650 715 S. 296.	745 276 S. 492.
430 508 S. 109.	657 818 S. 213.	750 502 S. 483.
439 882 S. 109.	658 632 S. 218.	759 332 S. 388.
455 245 S. 3.	661 214 S. 291.	767 421 S. 320.
460 629 S. 3.	663 739 S. 55.	773 412 S. 389.
508 124 S. 107.	665 975 S. 43.	779 175 S. 270.
516 079 S. 109.	672 350 S. 164.	791 385 S. 563.
516 080 S. 109.	672 946 S. 237.	791 386 S. 563.
531 158 S. 3.	680 719 S. 555.	792 149 S. 399.
559 392 S. 32.	691 257 S. 294.	792 888 S. 349.
562 626 S. 32, 42.	697 580 S. 314.	795 526 S. 240.
562 732 S. 32.	698 254 S. 262.	796 740 S. 181.
563 214 S. 26.	699 155 S. 50.	798 027 S. 349.
571 530 S. 524.	702 163 S. 463.	798 868 S. 190, 457.
593 106 S. 108.	702 382 S. 475.	804 191 S. 560.
594 888 S. 441.	705 748 S. 292.	805 456 S. 387.
611 814 S. 415.	710 819 S. 172, 174.	806 533 S. 165.
617 009 S. 161.	712 200 S. 399.	808 148 S. 363.
622 087 S. 342.	712 756 S. 456.	808 149 S. 363.
625 033 S. 311.	713 999 S. 556.	813 878 S. 245.
625 345 S. 440.	716 138 S. 470.	816 404 S. 354.
627 031 S. 427.	716 778 S. 326, 345.	820 351 S. 64.
628 463 S. 24.	724 020 S. 346.	823 009 S. 366.
646 351 S. 215.	725 016 S. 344.	826 229 S. 423.
646 381 S. 228.	729 749 S. 596.	827 434 S. 503.

828 155	S. 139.	863 801	S. 220.	955 082	S. 431.
834 460	S. 125.	863 802	S. 221.	957 460	S. 198.
836 452	S. 351.	866 371	S. 303.	960 791	S. 294.
836 620	S. 264.	866 768	S. 52.	962 769	S. 282.
836 788	S. 448.	867 623	S. 388.	962 770	S. 244.
838 758	S. 485.	876 533	S. 387.	965 273	S. 227.
839 013	S. 181.	879 416	S. 217.	965 557	S. 228.
839 014	S. 182.	884 298	S. 223.	967 397	S. 265, 266.
839 825	S. 284.	888 260	S. 70.	970 589	S. 351.
840 611	S. 260.	891 218	S. 423.	972 464	S. 414, 429.
842 125	S. 89.	896 715	S. 350.	977 863	S. 250, 253.
842 568	S. 298.	902 093	S. 421.	978 878	S. 250, 253.
846 879	S. 364.	904 684	S. 289.	979 013	S. 249.
849 822	S. 366.	908 754	S. 216.	979 434	S. 368.
849 823	S. 354.	909 257	S. 178.	980 294	S. 281.
849 870	S. 366.	911 868	S. 569.	980 648	S. 338.
850 571	S. 246.	920 828	S. 429.	981 574	S. 411, 427.
850 695	S. 222.	922 340	S. 403, 429.	983 139	S. 258.
852 126	S. 242, 243.	923 777	S. 361, 363.	984 539	S. 355, 457,
853 093	S. 576.	931 634	S. 522.	986 017	S. 204.
854 374	S. 427.	945 559	S. 248.	986 306	S. 327.
856 857	S. 558.	947 715	S. 221.	988 424	S. 518.
857 640	S. 269.	950 435	S. 355, 457.	988 430	S. 206.
858 648	S. 367.	953 677	S. 431.	988 965	S. 407.
863 793	S. 349.	954 984	S. 224.		

Schweizerische Patente.

1 958	S. 3.	33 571	S. 125	41 238	S. 255.
2 123	S. 3.	33 684	S. 135.	41 554	S. 272.
3 667	S. 3, 18.	34 222	S. 486.	41 555	S. 458.
3 740	S. 32, 35.	34 741	S. 502.	42 026	S. 538.
4 412	S. 3.	34 741/648	S. 503.	42 305	S. 250, 253.
4 449	S. 62.	34 742	S. 553.	42 306	S. 351.
4 984	S. 32, 39, 167.	34 760	S. 222.	43 016	S. 351.
10 506	S. 3.	34 854	S. 294.	44 075	S. 194.
12 728	S. 415.	35 080	S. 503, 505.	44 507	S. 198.
13 695	S. 463.	35 434	S. 181.	44 963	S. 198.
13 972	S. 441.	35 435	S. 303.	45 288	S. 103.
16 077	S. 164.	35 436	S. 485.	45 289	S. 106.
17 950	S. 467, 469.	35 642	S. 189.	45 290	S. 224.
18 042	S. 440.	35 911	S. 522.	45 321	S. 223.
19 135	S. 342.	37 584	S. 264.	45 485	S. 149.
20 433	S. 567.	38 455	S. 360.	45 764	S. 248.
22 503	S. 43.	38 910	S. 70.	46 329	S. 403.
22 680	S. 43.	39 587	S. 145.	47 266	S. 355, 457.
24 301	S. 475.	39 711	S. 500.	47 395	S. 392.
29 680	S. 483.	40 164	S. 187.	48 335	S. 266.
30 322	S. 389.	40 614	S. 303.	48 576	S. 249.
30 768	S. 320.	40 674	S. 579.	48 679	S. 244.
32 540	S. 64.	40 972	S. 282.	49 399	S. 253.
32 541	S. 64.	41 005	S. 456.	50 501	S. 188.
33 335	S. 72.	41 109	S. 167.		

Österreichische Patente.

138	S. 446, 581.	26 486	S. 52.	35 269	S. 167.
2 739	S. 234.	27 037	S. 97.	35 272	S. 276.
3 636	S. 213.	27 038	S. 519.	35 275	S. 272, 275.
3 638	S. 228.	27 671	S. 177.	36 126	S. 429.
5 195	S. 555.	28 151	S. 270.	36 922	S. 500.
5 640	S. 496.	28 581	S. 489.	37 030	S. 48.
6 064	S. 164.	28 290	S. 448, 453.	37 119	S. 178.
6 150	S. 262.	28 595	S. 181.	37 137	S. 332.
6 843	S. 291.	29 053	S. 564.	37 138	S. 429.
6 947	S. 49.	29 829	S. 135.	38 532	S. 145.
8 359	S. 556.	29 835	S. 350.	38 809	S. 282, 283.
8 596	S. 215.	30 449	S. 182.	38 990	S. 510.
9 548	S. 475.	30 496	S. 220.	40 067	S. 544, 547.
10 263	S. 218.	30 705	S. 503.	40 080	S. 547.
11 066	S. 307, 309.	31 203	S. 421.	40 163	S. 456.
11 879	S. 296.	31 778	S. 485.	40 676	S. 458.
12 388	S. 479.	31 802	S. 534.	41 720	S. 224.
13 163	S. 109.	32 377	S. 558.	41 811	S. 419.
14 566	S. 492.	32 553	S. 538.	41 831	S. 423.
16 112	S. 347.	32 637	S. 419.	42 440	S. 402.
18 082	S. 483.	32 783	S. 139.	42 740	S. 115.
18 454	S. 233.	33 277	S. 560.	43 640	S. 194.
19 037	S. 389.	33 278	S. 562.	45 320	S. 198.
19 041	S. 320.	33 498	S. 579.	45 765	S. 431.
20 407	S. 397.	33 508	S. 437.	46 701	S. 240.
21 118	S. 50.	33 678	S. 351.	46 861	S. 248.
21 119	S. 172.	33 840	S. 576.	47 147	S. 249.
21 182	S. 375.	34 101	S. 361.	47 777	S. 188.
24 849	S. 89.	34 272	S. 435.	47 780	S. 151.
24 957	S. 486.	35 015	S. 421.	49 170	S. 253.
25 031	S. 50.	35 264	S. 179.	49 177	S. 412.
25 175	S. 379.	35 267	S. 327.		
25 239	S. 156.	35 268	S. 303.		

Belgisches Patent.

168 556 S. 490.

Verlag von Julius Springer in Berlin.

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 Ausfärbungen jedes einzelnen Farbstoffes und Zeugdruckmustern. Vergriffen.

Erster Ergänzungsband. In Halbleder gebunden Preis M. 25,—.
Zweiter Ergänzungsband. In Halbleder gebunden Preis M. 22,—.

Anilinschwarz und seine Anwendung in Färberei und Zeugdruck. Von Dr. **E. Noeltig**, Direktor der städtischen Chemieschule in Mülhausen i. E., und Dr. **A. Lehne**, Geh. Regierungsrat, Abteilungsvorsitzendem im Kaiserlichen Patentamt. Zweite, völlig umgearbeitete Auflage. Mit 13 Textfiguren und 23 Zeugdruckmustern und Ausfärbungen auf 4 Tafeln. In Leinwand gebunden Preis M. 8,—.

Färber-Zeitung. Zeitschrift für Färberei, Zeugdruck und den gesamten Farbenverbrauch. Unter Mitwirkung von Dr. **Heinrich Lange**, Leiter der Königl. Färberei- und Appreturschule in Crefeld, herausgegeben von Geh. Regierungsrat Dr. **Adolf Lehne**.

Preis des Jahrgangs mit 24 Heften mit Mustern M. 16,—

Die Fabrikation der Bleichmaterialien. Von **Viktor Hölbling**, K. K. Ober-Kommissär und ständiges Mitglied des K. K. Patentamtes, Honorar-Dozent am K. K. Technologischen Gewerbemuseum und an der Export-Akademie des K. K. Österr. Handelsmuseums in Wien. Mit 240 Textfiguren. In Leinwand gebunden Preis M. 8,—.

Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. Unter Mitwirkung zahlreicher hervorragender Fachmänner herausgegeben von Prof. Dr. **Georg Lunge** und Privatdozent Dr. **Ernst Berl**. Sechste, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage. In 4 Bänden.

I. Band. Mit 163 Textfiguren. M. 18,—; in Halbleder geb. M. 20,50.

II. Band. Mit 138 Textfiguren. M. 20,—; in Halbleder geb. M. 22,50.

III. Band. Mit 150 Textfiguren. M. 22,—; in Halbleder geb. M. 24,50.

IV. Band. Mit 56 Textfiguren. M. 24,—; in Halbleder geb. M. 26,50.

Taschenbuch für die anorganisch-chemische Großindustrie. Von Professor Dr. **G. Lunge** (Zürich) und Privatdozent Dr. **E. Berl** (Tubize). Vierte, umgearbeitete Auflage. Mit 15 Textfiguren.

In Kunstleder gebunden Preis M. 7,—.

Verflüssigtes Ammoniak als Lösungsmittel. Materialien über die chemischen Eigenschaften des verflüssigten Ammoniakgases. Von **J. Bronn**. Mit Textfiguren. In Leinwand gebunden Preis M. 6,—.

Einführung in die Chemie. Ein Lehr- und Experimentierbuch von **Rudolf Ochs**. Mit 218 Textfiguren und einer Spektraltafel.

In Leinwand gebunden Preis M. 6,—.

Lehrbuch der analytischen Chemie. Von Dr. **H. Wöbling**, Dozent und etatsmäßiger Chemiker an der Kgl. Bergakademie zu Berlin. Mit 83 Textfiguren und einer Löslichkeitstabelle.

Preis M. 8,—; in Leinwand gebunden M. 9,—.

Grundriß der anorganischen Chemie. Von **F. Swarts**, Professor an der Universität Gent. Autorisierte deutsche Ausgabe von Dr. **Walthar Cronheim**, Privatdozent an der Kgl. Landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin. Mit 82 Textfiguren.

Preis M. 14,—; in Leinwand gebunden M. 15,—.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Verlag von Julius Springer in Berlin.

Naturkonstanten in alphabetischer Anordnung. Hilfsbuch für chemische und physikalische Rechnungen. Mit Unterstützung des Internationalen Atomgewichtsausschusses herausgegeben von Prof. Dr. H. Erdmann, Vorsteher, und Privatdozent Dr. P. Köthner, erstem Assistenten des Anorganisch-Chemischen Laboratoriums der Königl. Technischen Hochschule zu Berlin. In Leinwand geb. Preis M. 6,—.

Analyse der Fette und Wachsarten. Von Benedikt-Ulzer. Fünfte, umgearbeitete Auflage, unter Mitwirkung hervorragender Fachmänner herausgegeben von Professor Ferd. Ulzer, Dipl. Chem. P. Pastrovich und Dr. A. Eisenstein in Wien. Mit 113 Textfiguren. Preis M. 26,—; in Halbleder gebunden M. 28,60.

Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Ölen, Seifen und Glycerinen sowie sonstigen Materialien der Seifenindustrie. Herausgegeben vom Verband der Seifenfabrikanten Deutschlands. Kartoniert Preis M. 2,40.

Das Trocknen mit Luft und Dampf. Erklärungen, Formeln und Tabellen für den praktischen Gebrauch. Von E. Hausbrand, Königl. Baurat (Berlin). Vierte, vermehrte Auflage. Mit Textfiguren und 4 lithographierten Tafeln. In Leinwand gebunden Preis M. 5,—.

Die Wirkungsweise der Rektifizier- und Destillierapparate, dargestellt von Baurat E. Hausbrand (Berlin). Zweite Auflage. Mit zahlreichen Textfiguren und Tafeln. Preis M. 5,—; in Leinwand gebunden M. 6,—.

Verdampfen, Kondensieren und Kühlen. Erklärungen, Formeln und Tabellen für den praktischen Gebrauch. Von E. Hausbrand, Königl. Baurat. Fünfte, vermehrte Auflage. Mit 42 Textfiguren und 93 Tabellen. Erscheint Anfang 1912.

Hilfsbuch für den Apparatebau. Von Baurat E. Hausbrand (Berlin). Zweite, verbesserte Auflage. Mit 43 Tabellen und 157 Textfiguren. 1909. In Leinwand gebunden Preis M. 3,60.

Die Untersuchung und Beurteilung des Wassers und des Abwassers. Ein Leitfaden für die Praxis und zum Gebrauch im Laboratorium. Von Geh. Regierungsrat Dr. W. Ohlmüller und Regierungsrat Professor Dr. O. Spitta. Dritte, neubearbeitete und veränderte Auflage. Mit 77 Figuren und 7 zum Teil mehrfarbigen Tafeln. Preis M. 12,—; in Leinwand gebunden M. 13,20.

Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle. Von Dr. Hartwig Klut, wissenschaftlichem Hilfsarbeiter der Königl. Versuchs- und Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwässerbeseitigung zu Berlin. Zweite Auflage. Mit 30 Textfiguren. In Leinwand gebunden Preis M. 4,—.

Neuere Erfahrungen über die Behandlung und Beseitigung der gewerblichen Abwässer. Von Geh. Reg.-Rat Professor Dr. J. König, Münster i. W. Vortrag, gehalten in der Sitzung des Deutschen Vereins für öffentliche Gesundheitspflege am 5. September 1910 in Elberfeld. Preis M. 1,—.

Zwanzig Jahre Fortschritte in Explosivstoffen. Vier Vorträge, gehalten in der Royal Society of Arts in London November-Dezember 1908 von Oscar Guttman (London). Mit 11 Textabbildungen und einer farbigen Tafel. Preis M. 3,—.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Verlag von Julius Springer in Berlin.

Die Mercerisation der Baumwolle mit spezieller Berücksichtigung der in- und ausländischen Patente. Von **Paul Gardner**, technischem Chemiker. Zweite Auflage. In Vorbereitung.

Bleichen und Färben der Seide und Halbseide in Strang und Stück. Von **Carl H. Steinbeck**. Mit zahlreichen Textfiguren und 80 Ausfärbungen auf 10 Tafeln. In Leinwand gebunden Preis M. 16,—.

Theorie und Praxis der Garnfärberei mit den Azo-Entwicklern. Von **Dr. F. Erban**. Mit 68 Textfiguren. In Leinwand gebunden Preis M. 12,—.

Anleitung zur qualitativen Appretur und Schlichte-Analyse. Von **Dr. Wilhelm Massot**, Professor an der Färberei- und Appreturschule, Krefeld. Zweite, erweiterte und verbesserte Auflage. Mit 42 Textfiguren und 1 Tabelle. Preis M. 6,—; in Leinwand gebunden M. 7,—.

Technologie der Gewebeappretur. Leitfaden zum Studium der einzelnen Appreturprozesse und der Wirkungsweise der Maschinen. Von **Bernard Kozlik**, k. k. Professor in Wien. Mit 161 Textfiguren. In Leinwand gebunden Preis M. 8,—.

Die Apparatefärberei. Von **Dr. Gustav Ullmann**. Mit 128 Textfiguren. In Leinwand gebunden Preis M. 6,—.

Koloristische und textilechemische Untersuchungen. Von Professor **Dr. Paul Heermann**. Mit 9 Textfiguren und 3 Tafeln. In Leinwand gebunden Preis M. 10,—.

Färbereichemische Untersuchungen. Anleitung zur Untersuchung und Bewertung der wichtigsten Färberei-, Bleicherei-, Druckerei- und Appretur-Materialien. Von Professor **Dr. Paul Heermann**. Zweite, erweiterte und umgearbeitete Auflage. Mit 5 Textfiguren und 3 Tafeln. In Leinwand gebunden Preis M. 9,—.

Taschenbuch für die Färberei und Farbenfabrikation. Unter Mitwirkung von **H. Surbeck** herausgegeben von Professor **Dr. R. Gnehm** (Zürich). Mit Textfiguren. In Leinwand gebunden Preis M. 4,—.

Der Betriebs-Chemiker. Ein Hilfsbuch für die Praxis des chemischen Fabrikbetriebes. Von Fabrikdirektor **Dr. Richard Dierbach** (Hamburg). Zweite, verbesserte Auflage. Mit 117 Textfiguren. In Leinwand gebunden Preis M. 8,—.

Chemiker-Kalender. Ein Hilfsbuch für Chemiker, Physiker, Mineralogen usw. Herausgegeben von **Dr. Rud. Biedermann**. In zwei Teilen. In Leinwand gebunden: Preis zusammen M. 4,40.
In Leder gebunden: Preis zusammen M. 5,40.
Erscheint alljährlich.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Verlag von Julius Springer in Berlin.

Die Spinnerei in technologischer Darstellung. Ein Hand- und Hilfsbuch für den Unterricht in der Spinnerei an Spinn- und Textilschulen, technischen Lehranstalten und zur Selbstausbildung, sowie ein Fachbuch für Spinner jeder Faserart. Von **G. Rohn**, Direktor der Spinnereimaschinenfabrik von Oscar Schimmel & Co. A.-G. in Chemnitz. Mit 143 Textfiguren. In Leinwand gebunden Preis M. 3,60.

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 Leinwand gebunden Preis M. 5,—.

Anlage, Ausbau und Einrichtungen von Färberei-, Bleicherei- und Appretur-Betrieben. Von Dr. **Paul Heermann**, ständ. Mitarbeiter und Leiter der textiltechnischen Prüfungen am Königlichen Materialprüfungsamt der Technischen Hochschule Berlin. Mit 90 Textfiguren. Preis M. 6,—; in Leinwand gebunden M. 7,—.

Die Kalkulation und Organisation in Färbereien und verwandten Betrieben. Ein kurzer Ratgeber für Chemiker, Koloristen, Techniker, Meister und Kaufleute in Färbereien, Druckereien, Bleichereien, Chemisch-Wäschereien, Appreturanstalten, Textilfabriken usw. Von Dr. **W. Zänker**, Leiter der Färbereischule in Barmen. In Leinwand gebunden Preis M. 2,40.

Die Chemie der trocknenden Öle. Von Dr. phil. **Wilhelm Fahrion**, Chemiker und Betriebsleiter in Höchst a. M. Mit 9 Textfiguren. Preis M. 10,—; in Leinwand gebunden M. 11,—.

Malmaterialienkunde als Grundlage der Maltechnik. Für Kunststudierende, Künstler, Maler, Lackierer, Fabrikanten und Händler. Von Professor Dr. **A. Eibner** (München). Preis M. 12,—; in Leinwand gebunden M. 13,60.

Die Farbenmischungslehre und ihre praktische Anwendung. Von **Karl Meyer**, Chemiker-Kolorist. Mit 17 Textfiguren und 6 Tafeln. Preis M. 4,—; in Leinwand gebunden M. 4,80.

Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege. Von Prof. **J. Formánek** (Prag) unter Mitwirkung von Prof. Dr. Grandmougin (Zürich). Zweite, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage.
I. Teil. Mit 19 Textfiguren und 2 lithograph. Tafeln. Preis M. 12,—.
II. Teil. 1. Lieferung. Mit 3 Textfiguren und 6 lithographischen Tafeln. Preis M. 10,—.

Chemie der organischen Farbstoffe. Von Dr. **Rudolf Nietzki**, o. Professor an der Universität Basel. Fünfte, umgearbeitete Auflage. In Leinwand gebunden Preis M. 8,—.

Die neueren Farbstoffe der Pigmentfarben-Industrie. Mit besonderer Berücksichtigung der einschlägigen Patente. Von Dr. **Rupert Staebli**. Preis M. 6,—; in Leinwand gebunden M. 7,—.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.