

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1898. Heft 21.

Mittheilungen aus dem Vereine deutscher Chemiker.

5. Die Erzeugung von Seidenglanz auf Baumwolle.

Von

Dr. A. Buntrock.

Wohl selten hat in der letzten Zeit ein Patent in den Textilkreisen ein derartiges Aufsehen erregt, wie das Thomas und Prevost'sche Verfahren zur Erzeugung von Seidenglanz auf Baumwolle durch Mercerisation, d. h. durch Behandlung dieser Faser mit Natronlauge im gespannten Zustande.

Bedeutende pecuniäre Erfolge sind den Patentinhabern zu Theil geworden und ihre Erzeugnisse haben für die verschiedensten Textilartikel Verwendung gefunden.

Das Verfahren hat sich in jeder Beziehung als sehr werthvoll zur Veredelung der Baumwolle erwiesen, und es kann daher nicht weiter verwundern, dass allerorten Versuche gemacht worden sind, dasselbe zu verbessern, zu vereinfachen oder zu umgehen. Nennenswerthe Erfolge in dieser Beziehung sind jedoch, abgesehen von einigen rein maschinellen Neuerungen, die allerdings einiges Interesse zu beanspruchen scheinen, bisher noch nicht zu verzeichnen.

Allein die Angelegenheit ist in ein ganz neues Stadium getreten durch das Bekanntwerden einiger älterer Publicationen, die über den gleichen Gegenstand handeln und die die Frage nahe legen, ob überhaupt noch das Thomas und Prevost'sche Patent in Deutschland zu Recht besteht oder ob nicht vielmehr jeder Interessent das Verfahren nach Belieben ausnutzen kann.

Um diese Frage zu klären, mit deren gutachtlicher Beantwortung ein besonderes Comité von Industriellen von der „Société industrielle de Mulhouse“ betraut worden ist, — ein definitiver Bescheid ist bisher nicht veröffentlicht worden und unter allen Umständen würde auch hier die Entscheidung des Kaiserlichen Patentamtes abzuwarten sein — empfiehlt es sich, die Entstehung und Entwicklung des in Frage stehenden Verfahrens historisch zu verfolgen.

Am 24. October 1850 meldete J. Mercer in England ein Verfahren zur Erhöhung der Festigkeit, der Dichte und des Färbevermögens der Baumwolle zum Patent an, welches darin bestand, dass diese Faser, nachdem sie zuvor mit Wasser gut durchfeuchtet und wieder ausgequetscht worden war, durch eine Natronlauge oder Kalilauge von 34 bis 38° Bé. bei einer Temperatur von 16° oder einer noch niedrigeren Temperatur gezogen, dann ausgewaschen, geschleudert, ohne vorher zu trocknen mit reinem Wasser gespült, hierauf durch eine verdünnte Schwefelsäure gezogen und abermals gespült wurde.

Mercer sagt von der so behandelten Baumwolle, dass sie gewisse Veränderungen erlitten und werthvolle neue Eigenschaften angenommen habe: die Stücke sind in Länge und Breite eingeschrumpft, aber dicker und dichter geworden, derart, dass durch die Einwirkung der Lauge auf baumwollene Gewebe ein ähnlicher Effect erzeugt wird wie beim Walken der wollenen Waaren. Die Faser zeigt eine grössere Zerreissfestigkeit, sie ist ferner schwerer geworden, als sie vor der Behandlung mit Lauge war, und sie hat endlich eine stark erhöhte Anziehungskraft für Farbstoffe, sowohl beim Färben als auch beim Drucken, angenommen.

Für continuirlichen Betrieb beschreibt Mercer einen Apparat.

An Stelle der Natronlauge oder Kalilauge kann auch eine Schwefelsäure von 50 bis 51° Bé. bei 16° oder einer noch niedrigeren Temperatur angewandt werden; im Übrigen wird, wie oben beschrieben, verfahren, nur ist in diesem Falle selbstverständlich das Säuern überflüssig.

Drittens verwendet Mercer auch eine Zinkchloridlösung von 61° Bé.

Sollen gemischte Gewebe aus Baumwolle und Wolle oder Seide in gleicher Weise mit Ätzalkalien behandelt werden, so empfiehlt es sich nach Mercer, eine höchstens 10° warme und nicht über 25° Bé. starke Lauge anzuwenden, da anderenfalls die thierischen Fasern angegriffen werden.

Bei niedriger Temperatur wirkt selbst eine verdünntere Lauge auf Baumwolle und andere vegetabilische Fasern unter Hervorrufung der oben aufgeführten Erscheinungen, wie Einschrumpfen, Stärkerwerden u. s. w. dieser Fasern ein, sodass auch eine Lösung von 14 bis 15° Bé. bei niedriger Temperatur Verwendung finden kann. Mercer führt an, dass Natronlauge um so kräftiger auf die Baumwolle einwirke, je niedriger die Temperatur der Lauge sei.

Irgend welche Anwendung in erheblicherem Umfange hat das Mercer'sche Patent unseres Wissens nicht gefunden.

Am 29. December 1887 nahmen Lightoller und Longhan in England ein Patent zur Erhöhung der Festigkeit der Baumwollenfaser durch Behandlung mit Schwefelsäure oder Chlorzinklösungen in geeigneten Apparaten. (Engl. Pat. 5713, 1887.)

Und einige Jahre später, am 17. December 1889, meldete H. A. Lowe, ebenfalls in England, das unter No. 20314 patentirte Verfahren zur Erhöhung des Glanzes, des Griffes, der Festigkeit und des Färbevermögens der Baumwolle durch Behandlung mit Natronlauge oder Kalilauge, bez. unter Zusatz von Zinkoxyd, an.

Nach einem weiteren Jahre, am 21. März 1890, nahm H. A. Lowe abermals ein Patent, No. 4452, in dem er sein früheres Verfahren modifizierte und genauer beschrieb, und das ebenfalls die Behandlung von Baumwolle oder anderen vegetabilischen Fasern mit Natronlauge u. dgl. zur Erhöhung des Glanzes, der Stärke und der Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe zum Gegenstand hat.

Lowe beschreibt sein Verfahren ungefähr folgendermaassen: Bei der Behandlung der Baumwolle mit Ätzalkalien, besonders Natronlauge, nach dem Verfahren des englischen Patentes 20314, 1889 (s. vorstehend) verbindet sich die vegetabilische Faser mit der Natronlauge (Natriumcellulose) und wird elastisch und durchscheinend; gleichzeitig aber schrumpft sie ein. Um dieses Einschrumpfen zu vermeiden, wird die Ware während der Imprägnation mit Natronlauge oder doch kurz darauf auf mechanischem Wege gespannt¹⁾. Jedoch hat diese Spannung zu geschehen, bevor das Material den vorübergehenden Zustand der Dehnbarkeit wieder eingebüsst hat. Solange nämlich die Faser noch mit

¹⁾ producing a transparent elastic material but, at the same time, in the case of spun and woven fabrics, great shrinkage occurs and this shrinkage is eliminated by keeping the material mechanically stretched . . .

der Lauge imprägnirt ist, ist sie elastisch, d. h. sie läuft wieder ein, wenn die Spannung nachlässt; wird jedoch die Alkalicellulose (beispielsweise durch Waschen mit Wasser) zersetzt, dann ist das Material nicht mehr elastisch, sondern nur noch dehnbar. Der Zustand der Dehnbarkeit verschwindet nur allmählich, falls die Faser inzwischen nicht getrocknet wird.

Das zu behandelnde Material wird in Natronlauge von 16 bis 40° Bé. je nach der Stärke der Lauge und der Dichte des Stoffes 1 bis 15 Minuten eingelegt. Würde man die Baumwolle inlosem Zustande mit der Lauge imprägniren, so würde sie hierbei erheblich einschrumpfen und die ursprüngliche Länge würde nicht durch blosses Waschen mit Wasser, durch die Entfernung der Lauge aus der Faser, wiedergewonnen werden können. Das Einschrumpfen wird dadurch vermieden, dass man entweder die Faser in gespanntem Zustande in die Natronlauge eingelegt und sie gespannt hält, bis sie gewaschen worden ist, oder dass man die Faser erst nach der Behandlung mit Natronlauge und zwar während des Waschens oder endlich auch nach dem Waschen mit Wasser, jedoch vor dem Trocknen, wieder ausreckt²⁾.

Baumwollsträhne werden am besten während der ganzen Operation gespannt gehalten; schwere Gewebe und Ketten werden während des Spülens mit Wasser ausgereckt, und gewöhnliche Gewebe und Cops werden erst nach dem Spülen und der Zersetzung der Alkalicellulose, jedoch bevor das Material durch Trockenwerden undehnbar geworden ist, ausgereckt.

Nach der Behandlung der Faser mit Natronlauge wird zweckmässig mit warmem Wasser gewaschen und die letzten Anteile der Lauge werden durch verdünnte Säuren neutralisiert. Die ausgewaschene Lauge kann durch Eindampfen wieder gewonnen werden.

Das Verfahren zerfällt also in 3 Operationen:

1. Behandlung der Baumwolle mit Natronlauge.
2. Spannung der Baumwolle, so lange sie dehnbar ist.

²⁾ „The material when it emerges from this bath and throughout the remainder of the process is in a very pliable and elastic condition and the shrinkage can all be recovered by stretching the material either throughout the bath and maintaining it in that stretched condition until it has passed through the washing process and has thus set, or during the subsequent operation of washing to remove the soda, or after the washing is complete before the material has dried or began to set.“

3. Entfernung der Natronlauge von der Baumwolle und Wiedergewinnung der Lauge.

Nach diesem Verfahren können sowohl Gewebe als auch Garne, Cops und Ketten mit Natronlauge in gespanntem Zustande behandelt werden. Gewebe und Ketten werden zweckmässig für eine continuirliche Verarbeitung durch Natronlauge gezogen, mit Hilfe von Quetschwalzen abgepresst, durch mit Wasser gefüllte Behälter gezogen und so gewaschen, und während der Operation des Waschens oder kurz darauf auf passenden Maschinen gestreckt.

Das mit Natronlauge in gespanntem Zustande behandelte Material zeigt folgende Vortheile gegenüber der gewöhnlichen Baumwolle: es ist erheblich fester, es nimmt leichter Feuchtigkeit auf, ist dichter und glänzender³⁾) und färbt sich mit den gleichen Mengen Farbstoff tiefer als nicht mit Natronlauge behandelte Baumwolle. Die so erhaltenen Färbungen sind echter gegen chemische Agentien und gegen die Einwirkung des Sonnenlichtes.

Am 24. März 1895 meldeten Thomas und Prevost in Deutschland ein Verfahren zum „Mercerisiren vegetabilischer Fasern in gespanntem Zustande“ zum Patent an, welchem im März 1896 der nachgesuchte Patentschutz unter No. 85 564 ertheilt wurde. Der Inhalt der Patentschrift ist folgender.

Setzt man vegetabilische Fasern der Einwirkung starker alkalischer Laugen oder starker Säuren aus, so werden sie chemisch verändert und erlangen eine bedeutende Anziehungskraft für alle Farbstoffe und Beizen. Diese Eigenthümlichkeit kann benutzt werden, um bei gemischten Geweben auf vegetabilischen Fasern dunkle und schwarze Farben zu erzeugen, der Seide dagegen beliebige andere Nüancen zu geben

Hierbei macht sich jedoch der Übelstand geltend, dass sich das vegetabilische Gewebe äusserst stark zusammenzieht, so dass an eine Verwerthung dieses Verfahrens in der Praxis nicht zu denken ist. Dieser Übelstand wird nun beim vorliegenden Verfahren dadurch vermieden, dass die vegetabilische Faser — in Strangform oder schon verwebt oder endlich lose, vor dem Verspinnen — in stark gespanntem Zustande der Einwirkung der Basen und Säuren ausgesetzt und nach geschehener Umwandlung unter Beibehaltung der Spannung ausgewaschen wird, bis die in der

Faser vorhandene starke innere Spannung nachgelassen hat. Nimmt man die Faser alsdann von der Spannvorrichtung, so kann man sie weiter behandeln, ohne ein Einlaufen befürchten zu müssen.

Als alkalische Lauge ist am besten eine concentrirte Ätznatronlösung von 15 bis 32° Bé. zu verwenden, welche in kaltem Zustand keinen schädlichen Einfluss auf die Festigkeit der Seiden- und Baumwollfaser ausübt, dieselbe sogar noch erhöht. Als Säure empfiehlt sich starke Schwefelsäure von 49,5° bis 55,5° Bé., bei deren Anwendung jedoch vorsichtiger verfahren und besonders nach kurzer Einwirkung sofort wieder gut ausgewaschen werden muss.

Die Reaction tritt schon in ganz kurzer Zeit ein, besonders wenn die Baumwolle vorher gut entfettet und in etwas feuchtem Zustand behandelt wird. Die Beendigung der Reaction erkennt man an dem pergamentartigen Aussehen der Faser bez. des Gewebes.

Das Einlaufen der vegetabilischen Faser wird in folgender Weise vermieden.

Handelt es sich zunächst um Gewebe, deren Kette Seide und deren Schuss Baumwolle ist, so können dieselben nach dem Verweben behandelt werden. Man spannt dazu die trockenen oder feuchten Stoffe breit auf und begießt sie in diesem Zustand z. B. mit der Lauge. Nachdem die Reaction eingetreten ist, was, wir bereits erwähnt, an dem pergamentartigen Aussehen zu erkennen ist, werden die Stoffe so lange mit Wasser bespritzt, bis die durch das Behandeln mit der Lauge eingetretene sehr starke Spannung nachlässt. Alsdann löst man die Stoffe von der Maschine und neutralisiert sie in einem besonderen Bade. Die so behandelten Stoffe laufen nicht mehr ein.

Soll das Verfahren auf schmale festkantige Bänder, Sammetbänder mit Atlasrücken oder auf Sammete mit Baumwollflor u. dgl. Anwendung finden, wo die zu präparirende Faser einer Spannung nicht oder doch nur mit grossen Schwierigkeiten ausgesetzt werden kann, so wird das Präpariren vor dem Verweben vorgenommen. Dasselbe geschieht dann in Strangform, ebenfalls unter Spannung, mittels geeigneter maschineller Einrichtungen; das Präpariren selbst wird wie oben vorgenommen.

Patentanspruch: Neuerung bei dem Mercerisiren von vegetabilischen Fasern mit alkalischen Laugen oder Säuren, dadurch gekennzeichnet, dass die vegetabilische Faser in Strang- oder Gewebeform in stark gespanntem Zustand der Einwirkung der Basen oder Säuren ausgesetzt und unter Beibehaltung dieses Zustandes ausgewaschen wird, bis die innere

³⁾ of having a more regular close and glossy appearance . . .

Faserspannung nachgelassen hat, behufs Vermeidung des Einlaufens der Faser.

In dem Zusatzpatente No. 97 664 vom 4. September 1895, ertheilt am 4. April 1898 (Zusatzpatent zu 85 564) sagen Thomas und Prevost, dass das Einlaufen der Faser bei der Behandlung mit Säuren oder Basen auch dadurch unschädlich gemacht werden kann, dass man die vegetabilischen Faserstoffe, in Gewebe- oder Strangform, ohne Spannung mit den genannten Reagentien behandelt und die dadurch eingelaufenen Stoffe, während sie noch mit der Natronlauge benetzt sind, auf die ursprünglichen Dimensionen ausreckt. Das Auswaschen muss, wie beim Hauptverfahren, unter Spannung geschehen und so lange fortgesetzt werden, bis die innere Faserspannung nachlässt. Der Patentanspruch lautet:

Das Verfahren des Hauptpatentes wird dahin abgeändert, dass die vegetabilischen Faserstoffe in Gewebe- oder Strangform ohne Spannung mit Basen oder Säuren behandelt, die eingelaufenen, noch mit der Präparatflüssigkeit benetzten Stoffe auf die ursprünglichen Dimensionen ausgereckt und sodann in gespanntem Zustande gewaschen werden, bis die innere Faserspannung nachgelassen hat.

Während sowohl das ursprüngliche Patent Mercer's als auch das Lowe's irgend welche erhebliche Bedeutung in der Technik nicht gefunden hat, haben sich die Thomas und Prevost'schen Patente von ausserordentlichem Werthe erwiesen, denn die in gespanntem Zustande mit Natronlauge behandelte oder die in losem Zustande mit Natronlauge behandelte und dann wieder auf die ursprüngliche Länge ausgereckte Baumwolle zeigt, was allerdings Thomas und Prevost

in ihren deutschen Patenten nicht angeben, einen seidenartigen Glanz.

Wie aus dem oben Stehenden ersichtlich, hebt Lowe in seinem englischen, übrigens jetzt verfallenen Patente besonders hervor, dass die mit Natronlauge in gespanntem Zustande behandelte oder die nach dieser Behandlung in ungespanntem Zustande nachträglich ausgereckte Baumwolle glänzender als das Ausgangsmaterial ist.

In allen übrigen wesentlichen Punkten sind die beiden Verfahren einander sehr ähnlich. Zwar erwähnt Lowe in seinem letzten Patente die Verwendung von Schwefelsäure, deren eigenthümliche Wirkung schon Mercer erkannt hatte, nicht; allein diese Methode der Erzeugung von Seidenglanz mit conc. Schwefelsäure ist schwer durchführbar und daher von untergeordneter technischer Bedeutung.

Es ist unter allen Umständen anzunehmen, dass Thomas und Prevost unabhängig von Lowe ihr Verfahren erfunden haben, und in keinem Falle werden die Meinungen darüber getheilte sein, dass allein Thomas und Prevost das Verfahren der Erzeugung von Seidenglanz auf Baumwolle durch Mercerisation in die Technik eingeführt haben.

In England ist das Thomas- und Prevost'sche Patent auf Grund der Existenz des älteren Lowe'schen Patentes gefallen, soweit es sich nämlich auf die Behandlung der Baumwolle mit Ätzalkalien in gespanntem Zustande bezieht.

In Deutschland bestehen jedoch die Thomas- und Prevost'schen Patente noch zu Recht, und eine unbefugte Ausnutzung derselben ist daher bis jetzt nicht gestattet.

Zur Theorie des Färbungsprozesses.

Von

R. Gnehm und E. Rötheli¹⁾.

Die umfangreiche Litteratur²⁾ über das Studium der Vorgänge beim Färben von Ge- spinnstfasern gibt uns über den gegenwärtigen Stand dieser Frage ein Bild, das sich etwa in Folgendem reproduzieren lässt.

Es stehen sich verschiedene Ansichten gegenüber: die Vertreter der einen halten den Färbeprozess für eine rein chemische Reaction (Salzbildung), die der anderen sehen in demselben einen ausschliesslich mechanischen Vorgang (Adhäsion). Dazwischen

steht die Anschauung, der Prozess sei auf jeder einzelnen Faser, nicht dagegen für die Gesamtheit der Ge- spinnstmaterialien einheitlicher Natur.

Wieder Andere betrachten die Fixirung der Farbstoffe durch die Faser als eine Analogie mit dem Zustandekommen starrer Lösungen und endlich vereinigt die Ansicht alle übrigen in sich, der Färbeprozess sei kein einheitlicher Vorgang.

Anhänger der rein chemischen Theorie sind Knecht und Vignon: ersterer zufolge seiner Beobachtung, dass Säurefarbstoffe in molekularen Mengen von Wolle aufgenommen werden können, dann aber auch, weil diese Faser beim Kochen Lanuginsäure liefert, welche mit allen substantiven Farbstoffen unlösliche Lacke bildet; Vignon auf Grund

¹⁾ Aus der Inaugural-Dissertation des Herrn Dr. E. Rötheli, Zürich 1898.

²⁾ loc. cit. I. Theil.