

Fortschritte auf dem Gebiete der künstlichen Seide.

Von Geh. Reg.-Rat Dr. K. SÜVERN, Berlin-Lichterfelde.

(Eingeg. 4./11. 1922.)

Das Interesse an den Erzeugnissen der Kunstfaserindustrie, besonders an ihrem schönsten und wichtigsten Produkt, der Kunstseide, ist noch immer im Wachsen. Eine große Zahl von Neuerungen ist in den letzten beiden Jahren bekanntgeworden. Über sie eine einigermaßen vollkommene Übersicht zu erhalten, dürfte den Lesern unserer Zeitschrift willkommen sein, zumal verschiedene in letzter Zeit im In- und Ausland erschienene Zusammenstellungen nur ein lückenhaftes Bild davon geben, was auf diesem Gebiete geleistet worden ist.

Über Kunstseide aus Nitrocellulose ist nur wenig Neues zu melden. J. Duclaux, Paris, will nicht trübe werdende Fäden aus Nitrocellulose dadurch erzielen, daß er zu der Lösung des Esters in einem verhältnismäßig flüchtigen organischen Lösungsmittel, wie Methyl-, Äthyl-, Butyl- oder Amylformiat oder -acetat zusammen mit Methyl- oder Äthylalkohol eine geringe Menge eines nicht flüchtigen organischen, wasserlöslichen Lösungsmittels wie Form- oder Acetamid, Chloral oder Chloralhydrat setzt und nach der Fadenbildung das nicht flüchtige Lösungsmittel durch Wasser auswäscht¹⁾. Besser als Gemische von Benzol und Äthylalkohol lösen nach einem der Köln-Rottweil Akt.-Ges., Berlin, erteilten Patent Gemische von Benzol und Methylalkohol Nitrocellulose. Wo Gemische von Benzol und Äthyl- oder Methylalkohol noch nicht ohne Rückstand lösen, wird durch Zusatz eines Gelatinierungsmittels, wie Aceton, Amylacetat, Pyridin, Nitrobenzol u. a. m., völlige Lösung erzielt²⁾. Wasserfreies flüssiges Ammoniak zum Lösen von Cellulosenitrat, -acetat oder anderen Celluloseestern schlägt die Nitrogen Corporation, Providence, vor. Gelöst wird unter Druck, das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck und vorzugsweise bei Ausschluß von Feuchtigkeit verdampft³⁾. Nach Achille Dryen, Londerzeel, Belgien, soll das Verspinnen in Aceton, Essigester oder Alkohol gelöster Nitrocellulose von 25—30% Feuchtigkeit in Schwefelsäure von 30—75% Monohydratgehalt besonders vorteilhaft sein⁴⁾. Zur Wiedergewinnung durch Schwefelsäure absorbiert Dämpfe von Alkohol und Äther arbeitet die Maschinenfabrik Franz Herrmann, Köln-Bayenthal, in der Weise, daß in einem Kammerturm das in der obersten Kammer mit Wasser zusammen eintretende Säuregemisch den Turm kammerweise auf vorgeschriebenem Wege von oben nach unten durchläuft, während der Säure Dampf oder Wärme in jeder Kammer zugeführt wird, die den von der Säure gebundenen Äther und Alkohol austreibt. Es soll so eine stetige, gegen Schwankungen in der Zusammensetzung des Säuregemisches unempfindliche Destillation gesichert werden, die, einmal eingestellt, keiner Wartung bedarf, auch soll der Dampfverbrauch geringer sein als bei den bisherigen Rieseltürmen⁵⁾. In vergaster Form Luft oder anderen Gasen beigemischte Stoffe, wie Äther, Methyl- oder Äthylalkohol, Aceton, Benzol, Essigester usw., werden von den Farbfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen, durch Behandeln mit der besonders porösen Kohle wiedergewonnen, die durch Erhitzen kohlenstoffhaltiger Stoffe mit Chlorzink erhalten wird. Die Kohle nimmt 50—70% der vergasten Stoffe auf und wird durch Wasserdampf wieder von ihnen befreit⁶⁾.

Bei der Herstellung künstlicher Fasern aus Kupferoxydammoniakcelluloselösungen ist nur ein Frau Karoline Schreiner geschütztes Verfahren zu erwähnen. Es handelt sich um eine besondere Art des Streckspinnverfahrens, bei welchem als Spinnflüssigkeit konzentrierte Kupferoxydammoniakcelluloselösung und als Fällmittel ein langsam wirkendes Gas, z. B. atmosphärische Luft, verwendet wird, die im Kreislauf nach Entziehung des Ammoniaks immer wieder verwendet wird⁷⁾.

Zahlreich dagegen sind die Neuerungen, die sich bei der Herstellung künstlicher Seide aus Viscose finden. Zur Herstellung ausgereifter Alkalicellulose und ihrer sofortigen Überführung in reifes Xanthogenat in einem Arbeitsgange unter Vermeidung unterbrechender oder verzögernder Maßnahmen vermählt A. Thilmany, Godesberg, Cellulose oder dergleichen Stoffe mit Alkalilösung von etwa 15° B. im Vakuum bei erhöhter Temperatur, wobei das Alkali auf die übliche

Stärke angereichert wird, worauf der gebildeten und den nötigen Reifegrad besitzenden Alkalicellulose ebenfalls im Vakuum die erforderliche Menge Schwefelkohlenstoff zugesetzt wird. Es bildet sich Xanthogenat, das sofort ausgereift ist, so daß es nur noch zu lösen ist⁸⁾. Zur Herstellung von Cellulosexanthogenatlösungen, die sich besonders zur Spinnfasergewinnung eignen, kocht R. Linkmeyer, Salzuflen, rohen braunen Zellstoff vor dem Auflösen mit Säuren, und zwar nicht so lange, daß er in die spröde Form übergeht. Den erzielten Fasern wird hohe Zerreißfestigkeit nachgesagt⁹⁾. Besondere Angaben über Säurekonzentration und Temperatur macht der Erfinder in einem weiteren Patent¹⁰⁾. Zur Bereitung von Viscose dient nach R. Müller, Eilenburg, elektrolytisch hergestelltes Ätznatron. Chlor und Wasserstoff, die bei der Elektrolyse entstehen, werden z. B. in einem Explosionsmotor zu Salzsäure vereinigt, die zum Fallen der Viscosefäden dient. Das dabei gebildete Chlornatrium kehrt in den Kreislauf zurück¹¹⁾. Luft- und gasfreie Viscose, wie sie zu ungestörtem Spinnen nötig ist, erzielt B. Borzykowski, Cleveland, Ohio, dadurch, daß er die flüssige Masse in dünner Schicht auf eine in einem luftdicht geschlossenen Kessel angebrachte schräge Fläche laufen läßt. Aus dem Kessel hat man zuvor die Luft entfernt und hält die Luftleere während der Einführung der Viscose aufrecht. Man kann die zu entlüftende Masse mit einem Überschuß an einem sehr flüchtigen indifferenten Lösungsmittel herstellen, sie filtrieren, wie angegeben behandeln und schließlich durch ein luftleer gemachtes Filter in einen luftleeren Behälter fördern¹²⁾. Eine sehr gleichmäßige Viscose will W. P. Dreaper, London, dadurch herstellen, daß Cellulose in einem luftdichten Kessel mit stark gekühlter Alkalilauge von unter 5° vorzugsweise um 0° behandelt wird. Vor Zugabe der Alkalilauge wird die Cellulose entlüftet, dadurch und durch die hintangehaltene Quellung dringt die Alkalilauge besser in die Cellulose ein¹³⁾. Gleichfalls mit luftfrei gemachter und während der Alkalieinwirkung unter starkem Vakuum gehaltener Cellulose arbeitet C. L. Stulemeyer, Breda, Holland, um zu leicht filtrierbarer Viscose zu gelangen. Die Behandlungszeit soll sich noch weiter herabsetzen lassen, wenn man nach dem Evakuieren Druck gibt¹⁴⁾. Bestimmte geringe Mengen Ätzalkali und Schwefelkohlenstoff, der mit Benzol oder einem anderen Lösungs- oder Verdünnungsmittel versetzt ist, verwendet zur Viscoseherstellung H. Dreyfus, London¹⁵⁾. Plauson's (Parent Co.) Ltd., London, verarbeitet in der Kolloidmühle kolloidal gemachte Cellulose und nimmt ihre Überführung in Viscose ebenfalls in der Kolloidmühle vor¹⁶⁾. An reiner Cellulose angereicherte Sulfitcellulose zur Herstellung reiner Viscose und von Acetylcellulose gewinnt E. Bronnert, Mülhausen, aus gereinigtem und zerkleinertem Holz, welches vor dem Erhitzen mit Calcium- oder Magnesiumbisulfidlauge unter Druck zunächst mit etwa 1% iger Schwefelsäure unter niedrigem Druck bei etwa 115° vorbehandelt wird. Nach Ablauf der Säure wird neutralisiert und sofort in üblicher Weise mit der 3—3,5% schweflige Säure enthaltenden Bisulfidlauge gekocht¹⁷⁾. Das Entstehen von Abfalle bei der Herstellung von Alkalicellulose aus Zellstoff in Pappenform, der mittels endlosen Bandes durch den Laugenbehälter geführt wird, vermeidet E. Schülke, Hannover, dadurch, daß die vorher abgemessene gesamte Laugenmenge, über die Länge des Pappebandes verteilt, restlos aufgesaugt wird¹⁸⁾. Zur Erzeugung wasserarmer Alkalicellulose, die überschüssiges Ätzalkali enthält, trinkt L. Lilienfeld, Wien, Cellulose oder cellulosehaltige Stoffe mit Alkalilauge oder Wasser, trocknet durch Pressen, Absaugen oder Schleudern und vermischt mit gepulvertem festen Ätzalkali, nötigenfalls unter Kühlung¹⁹⁾. Alkalicellulose für die Herstellung von Viscose, die keiner Reifung bedarf, stellt R. Schwarzkopf, Berlin-Friedenau, her durch Verrühren von Papiermasse oder -flocken mit Ätznatronlösung bei über 180° C während kurzer Zeit, etwa 20 Minuten und Abschleudern oder Abpressen der überschüssigen Lauge²⁰⁾. Und ein für die Herstellung von Viscose geeignetes, Hydroxycellulose genanntes Celluloseprodukt stellt C. C. L. C. Budde, Sunderland, in der Weise her, daß mit Wasser vermischte Cellulose erst mit mehr Chlor behandelt wird, als zur Sättigung des vorhandenen Wassers erforderlich ist, und dann mit starker Salzsäure, besonders der, die sich in der ersten Stufe der Be-

⁸⁾ D. R. P. 328 035 Kl. 29 b, gelöscht.⁹⁾ D. R. P. 337 672 Kl. 29 b.¹⁰⁾ D. R. P. 344 749 Kl. 29 b, Zus. z. D. R. P. 337 672.¹¹⁾ Schweizer P. 85 709.¹²⁾ Ver. St. Amer. P. 1 357 946 u. 1 357 947.¹³⁾ Brit. P. 178 152 u. a.¹⁴⁾ D. R. P. 352 962 mit Zus. 353 948 Kl. 29 b.¹⁵⁾ Brit. P. 183 882.¹⁶⁾ Brit.¹⁷⁾ Franz. P. 521 929.¹⁸⁾ D. R. P. 335 563 Kl. 29 b.¹⁹⁾ Brit.²⁰⁾ Brit. P. 165 743.¹⁾ Brit. P. 184 197 u. a.²⁾ D. R. P. 352 905 Kl. 78 c.³⁾ Brit. P. 182 488.⁴⁾ D. R. P. 339 011 Kl. 29 b u. a.⁵⁾ D. R. P. 300 733 Kl. 29 b.⁶⁾ D. R. P.⁷⁾ D. R. P. 322 538 Kl. 29 b, gelöscht.

handlung gebildet hat und die man dadurch zur Wirkung bringt, daß man das feuchte Produkt auf 60° C erhitzt, bis ein zerreibliches Erzeugnis vorliegt²¹⁾.

Sehr zahlreich sind die Vorschläge, die für das Verspinnen der Viscoselösung und die dafür geeigneten Bäder gemacht sind. Die Vereinigten Glanzstoff-Fabriken A.-G., Elberfeld, stellen sehr feine Fäden von hohem Glanz dadurch her, daß Viscose den Spinnöffnungen üblicher Größe regelmäßig und in genau abgemessenen Mengen zugeführt und die Fäden ausgezogen werden. Das Spinnbad besteht aus einer stark sauren konzentrierten Salzlösung, in der bei gewöhnlicher Temperatur nur geringe Dissoziation stattfindet und die auf einer Temperatur bis 45° gehalten wird²²⁾. Glänzende Fäden aus roher Viscose erzielt E. Bronnert, Mülhausen, durch Ausspritzen aus geeigneten Öffnungen in verdünnte Mineralsäure von etwa 25–50° C. Je älter die Viscose ist, desto stärkere und wärmere Säure wird verwendet²³⁾. Derselbe benutzt ferner zur Herstellung feinsten Fäden aus Viscose nach dem Streckspinnverfahren als Fällbäder konzentrierte Lösungen von Ammoniumsulfat, die verhältnismäßig wenig freie Säure, z. B. 2–5% enthalten²⁴⁾. Bronnert stellt ferner bei der Herstellung sehr feiner Viscosefäden nach dem Streckspinnverfahren die Säure des Fällbades aus mehr oder weniger stark sauren Salzlösungen von Alkali- oder Erdalkalisulfat so ein, daß sie umgekehrt proportional der Feinheit der Fäden ist. Die Konzentration der Säure wird um so höher genommen, je feinere Fäden man erzielen will²⁵⁾. Bronnert versetzt derartige Bäder nach einem weiteren Vorschlag mit mehrwertigen Alkoholen wie Glykose²⁶⁾. Es soll dadurch vermieden werden, daß bei sehr hoher Säurekonzentration ein matter und weniger weicher, mehr pergamentierter Faden entsteht. Weitere Patente Bronnerts geben bestimmte Gesetzmäßigkeiten für die Säurekonzentration an²⁷⁾. Ein billiges Bad stellt Bronnert aus Staßfurter Abraumsalzen und Schwefelsäure her²⁸⁾. Für das Streckspinnen weit gereifter Viscose empfiehlt er ferner als Fällbad eine gesättigte Lösung von Natriumsulfat bei 45° C, die 25–120 Teile Schwefelsäure im Liter enthält²⁹⁾. Die Fäden von 1–2 Denier sind unlöslich in Wasser und unmittelbar waschbar, die höheren Deniers müssen in einem Bade aus Schwefelsäure fixiert werden. Für die Herstellung von Viscosefäden unter 6 Denier schlägt er ein Gemisch von Schwefelsäure und Ammoniumsulfat vor, wobei die für die einzelnen Fadentiter erforderlichen Mindestkonzentrationen der Bäder so bemessen werden, daß die Summe aus dem Gewicht der freien Schwefelsäure und dem halben Gewicht des Ammoniumsulfats umgekehrt proportional ist dem angenäherten Wert der Quadratwurzel aus den Fadenstärken³⁰⁾. Ebenfalls von Bronnert stammt der Vorschlag, dem Spinnbad außer freier Schwefelsäure freie aromatische Sulfosäure wie Benzolsulfosäure zuzusetzen³¹⁾, oder neben verdünnter Schwefelsäure Oxycarbonsäuren wie Milchsäure zu verwenden, von der man um so mehr nimmt, je jüngere Viscose man verwenden will³²⁾, oder bei Benutzung der für gröbere Fäden gebräuchlichen Spinnöffnungen mittlerer Weite von etwa 0,10 mm Durchmesser und Einstellung des Viscoseausflusses gemäß Abzugsgeschwindigkeit und Zahl der Düsenöffnungen hochkonzentrierte Bisulfatlösungen als Spinnbäder zu verwenden, deren Konzentration um so höher ist, je feiner die Fädchen sind, die gesponnen werden sollen³³⁾. Auch der Viscose wasserlösliche Kondensationsprodukte aus Phenolen und Aldehyden zuzusetzen, ehe sie in Bisulfatbäder eingespritzt werden, hat Bronnert vorgeschlagen³⁴⁾. Das bekannte Verfahren des Spinnens in einer nur durch den Luftdruck getragenen Flüssigkeitssäule hat Bronnert ferner auf Viscose angewendet, die einen hohen Prozentsatz nur wenig abgebauter Cellulose enthält. In eine solche Flüssigkeitssäule tritt die Viscose, durch das Gewicht der hängenden Säule werden die Fäden ausgezogen. Das Fällbad besteht aus einer Lösung von 0,5–1% Benzolmono- oder -disulfosäure oder Milchsäure zusammen mit etwa 5% Ammoniumsulfat und 5–10% Glykose³⁵⁾. Bronnert erreicht das Ausziehen der Fäden weiter durch Koagulationsbäder aus angesäuerten Salzlösungen solcher Dichte, daß die dicken, aus verhältnismäßig weiten Mundstücken austretenden Fäden nicht darin schwimmen, sondern durch die Flüssigkeit hindurchsinken³⁶⁾. Um bei Verwendung anderer als der normalen Düsenöffnungen von 0,10 mm Weite Viscosefäden jeder Feinheit aus Rohviscose zu spinnen, verwendet ferner Bronnert säurehaltige Fällbäder, deren Mindestsäurekonzentration bei bestimmtem Fadentiter sich zu jener bei 0,1 mm weitem Düsenloch notwendigen und hinreichend bekannten Konzentration verhält wie die bezüglichen Querschnitte

der Düsenlöcher³⁷⁾. Auch von anderer Seite wurden Vorschläge zum Verspinnen von Viscoselösungen gemacht. B. Borzykowski, Cleveland, empfiehlt frische, in den ersten Stadien der Reifung befindliche Viscose in Fällbädern so starker Konzentration (mindestens 22° B. mit Zusatz von höchstens 10% Schwefelsäure oder 2–3% Salzsäure) zu verwenden, daß bei einer Durchgangsgeschwindigkeit von annähernd 40 m in der Minute eine Fällstrecke von mindestens 25 cm zur kontinuierlichen Koagulation zu verwenden ist³⁸⁾. Die Fadenbildung mit Hilfe des elektrischen Stromes führt Hartogs in der Weise aus, daß Elektroden verwendet werden, die so angeordnet sind, daß die Spindüse außerhalb des Stromkreises liegt. Mittels dieser Elektroden leitet man durch den in bekannter Weise durch Einspritzen der Viscoselösung in ein Fällbad erhaltenen Faden oder einen Teil davon einen elektrischen Strom in der Längsrichtung hindurch³⁹⁾. Dadurch soll der Faden nicht nur ein schönes Aussehen, sondern auch besseren Griff erhalten. Der Viscoselösung vor der Ausfällung setzen die Deutschen Zellstoff-Textilwerke G. m. b. H., Elberfeld, größere Mengen eines neutralen Salzes zu, z. B. 5–10% wasserfreien Natriumsulfats oder 5–20% Kochsalz. Als Fällbad dient etwa 20% ige Schwefelsäure, das Salz ist in konzentrierter Form an der Stelle der Fadenbildung mit der Viscose vereinigt, und dem Produkt wird große Stärke und hoher Glanz nachgesagt⁴⁰⁾. Verschiedene Vorteile soll es haben, wenn man das Salz, besonders kristallwasserbindendes, bereits der Alkalicellulose vor der Sulfidierung zusetzt⁴¹⁾. Nach H. Jentgen, Berlin-Südende, wird zum Füllen von Viscose eine Abkochung von Coniferenreisig oder -rinde verwendet, der man eine Mineralsäure oder ein saures Salz zugesetzt hat⁴²⁾. Auf ähnlichen Feststellungen beruhen und zu ähnlichen Wirkungen dürften führen die Verfahren der Zellstoff-Fabrik Waldhof und von V. Hottenroth, Waldhof b. Mannheim, welche als Fällbad die rohe Mischung von Kohlenhydraten benutzen, die man erhält, wenn man Holz oder andere cellulosehaltige Stoffe mit Mineralsäuren hydrolysiert, die Säure des Bades kann ganz oder teilweise neutralisiert werden⁴³⁾, ferner von M. Müller, Finkenwalde, welcher mit Mineralsäure angesäuerte Sulficelluloseablauge oder Ablauge der Sulfitspritherstellung als Fällbad verwendet⁴⁴⁾, und der Naamlooze Vennootschap Hollandsche Kunstzijde Industrie, Breda, welche Extrakte von Pflanzenteilen, besonders schleimige Extrakte dem Schwefelsäure und Sulfate enthaltenden Fällbad oder der Viscose zusetzt⁴⁵⁾. Das Streckspinnverfahren für Viscosefäden hat die Glanzfäden-Akt.-Ges., Petersdorf, in der Weise ausgebildet, daß die aus sehr schwach hydratisierter Cellulose gewonnene Viscose während der Bildung des dicken Fadens unter ganz langsam eintretender Koagulation in dem Spinnbade auf äußerste Feinheit ausgezogen wird⁴⁶⁾. A. Kämpf, Preinitz, empfiehlt zur Erzeugung von Fäden aus Viscose eine wässrige Lösung der Säuren, die man erhält, wenn man die Kondensationsprodukte aus Phenolen und Aldehyden oder Ketonen, besonders Ketosen, Aldosen und Kohlenhydraten oder das harzartige, in Gegenwart saurer Katalysatoren erhaltene Kondensationsprodukt aus Phenolen und Holz sulfoniert⁴⁷⁾. Geeignete Spinnbäder für die Herstellung künstlicher Fäden aus Viscose oder Zusätze zu solchen Spinnbädern werden nach Courtaulds Ltd., London, W. H. Stokes und J. A. Lloyd, Coventry, erhalten, wenn man Stärke oder stärkehaltige Stoffe fein verteilt mit Wasser oder Schwefelsäure solcher Konzentration und in beiden Fällen so mäßiger Temperatur mischt, daß keine Gelatinierung der Stärke eintritt, worauf man unter Rühren konzentrierte Schwefelsäure zusetzt, oder wenn man Schwefelsäure von 50–65% und einer Temperatur von 35–75° C verwendet, zu der man Stärke setzt, daß eine bewegliche homogene Flüssigkeit ohne Klumpen entsteht⁴⁸⁾. Nach M. Luft, Cleveland, beeinflussen Naphthensäuren oder ihre wasserlöslichen Salze Viscoselösungen günstig insofern, als sie schwefelhaltige Verunreinigungen und Nebenprodukte binden, die Gleichmäßigkeit und Haltbarkeit der Lösungen verbessern und die Fällung des Cellulosehydrats unabhängig von der Reifungsphase der angewandten Rohviscose einheitlich gestalten. Beim Spinnen mit Naphthensäuren versetzter Viscose in sauren Salzbädern wird die Naphthensäure frei und wirkt fortgesetzt auf die schädlichen Verunreinigungen ein⁴⁹⁾. In viel starker Schwefelsäure gelöste Stärke benutzen Courtaulds Ltd. und M. T. Callimachi, London, in Fällbädern für Viscosefäden. Vorzugsweise wird der Feuchtigkeitsgehalt der Stärke auf 5% herabgesetzt und die getrocknete Stärke wird schnell und unter fortwährendem Rühren in die Säure eingetragen, die unter 0° abgekühlt ist. Ist eine homogene Mischung entstanden, so läßt man sie sich selbst erwärmen, um die Lösung der Stärke zu vervollständigen. Vor dem Gebrauch wird mit Wasser verdünnt und Schwefel-

²¹⁾ Brit. P. 184 610. ²²⁾ Brit. P. 139 481 u. a. ²³⁾ Ver. St. Amer. P. 1 414 070. ²⁴⁾ Franz. P. 512 318. ²⁵⁾ Schweizer. P. 87 535 u. a. ²⁶⁾ Schweizer. P. 94 419 u. a. ²⁷⁾ Brit. P. 166 931. ²⁸⁾ Brit. P. 170 313 u. a. ²⁹⁾ Brit. P. 169 190 u. a. ³⁰⁾ Schweizer. P. 95 355 u. a. ³¹⁾ Brit. P. 170 029 u. a. ³²⁾ Schweizer. P. 94 418 u. a. ³³⁾ Schweizer. P. 94 414 u. a. ³⁴⁾ Franz. P. 515 491 u. a. ³⁵⁾ Brit. P. 174 960. ³⁶⁾ Franz. P. 521 685.

³⁷⁾ Schweizer. P. 94 421. ³⁸⁾ Schweizer. P. 87 368. ³⁹⁾ D.R.P. 337 642. ⁴⁰⁾ D.R.P. 339 050 Kl. 29 b. ⁴¹⁾ D.R.P. 342 641, Zus. z. 339 050. ⁴²⁾ D.R.P. 340 289 Kl. 29 b. ⁴³⁾ Brit. P. 147 416. ⁴⁴⁾ Brit. P. 145 627. ⁴⁵⁾ Brit. P. 183 476. ⁴⁶⁾ Schweizer. P. 84 599 u. a. ⁴⁷⁾ Brit. P. 184 449 u. 184 450. ⁴⁸⁾ Brit. P. 181 197 u. 181 198. ⁴⁹⁾ D.R.P. 360 946 Kl. 39 b.

säure, Natrium-, Ammonium- oder Magnesiumsulfat oder Zinksalz zugesetzt⁵⁰⁾. Von Courtaulds Ltd., London und H. J. Hegan, Coventry, rührt der Vorschlag her, aus Baumwolle hergestellter Viscose eine geringe Menge eines Stoffes zuzusetzen, der wie Natriumoleat die Oberflächenspannung der Viscoselösung im Verhältnis zum Fällbad herabsetzt. Dadurch soll die Bildung der Kügelchen an den Spinn- düsen und Ungleichmäßigkeit der Fäden vermieden werden⁵¹⁾. R. Link- meyer, Salzuflen, läßt das Auspressen der Viscosefäden in einem Säurebade, das Auf sammeln in einem Ammoniumsulfadbade vor sich gehen, die Fäden sollen sehr starken Seidenglanz haben⁵²⁾. Dasselbe Verfahren wurde in mehreren Ländern der Technochemia Akt.-Ges. geschützt⁵³⁾. Endlich sei erwähnt ein Verfahren der Snia Soc. Di Navigazione Industria e Commercio Reparto Viscosa, Turin, welches Fällbäder benutzt, in denen die organischen Nebenprodukte, die sich bei der Fällung bilden, sich angesammelt haben. Man entfernt die Bäder aus dem Apparat, konzentriert, kühlt sie, um die schwefel- sauren und anderen Salze zu entfernen, und verwendet wieder⁵⁴⁾.

Vorrichtungen zur Herstellung von Fäden aus Viscose wurden von M. Denis, C. L. Stulemeyer, H. Sinclair, B. Borzykowski, Jos. C. Prims und J. Clayton beschrieben. Da sie für den Chemiker von geringerer Bedeutung sind, sei nur auf sie hingewiesen⁵⁵⁾.

Die Nachbehandlung aus Viscose erzeugter Fäden betrifft ein Ver- fahren von M. Luft, Cleveland, Ohio, das darin besteht, daß man die Fäden während des Entschwefelns mittels Natriumsulfidlösung mit Seifen, am besten in Gegenwart von Alkali und unter Umständen von Imprägnierungsmitteln behandelt⁵⁶⁾.

Aus den Abgasen der Viscosekunstseidefabriken lassen sich übel- riechende schwefelhaltige Stoffe nach K. G. Schwalbe, Eberswalde, dadurch entfernen, daß man in den Strom der Gase zerkleinertes Holz, Sägemehl oder andere Abfälle pflanzlicher, holzartiger Natur einschaltet. Durch Zuleitung oxydierender Gase kann die völlige Vernichtung der übelriechenden Stoffe bewirkt werden, oder man bringt das Holz mit Flüssigkeiten in Berührung, die oxydierende Stoffe enthalten⁵⁷⁾. Ebenfalls aus den Abgasen, aber auch aus den Fällbädern der Viscosefabrikation, beseitigt E. Schülke, Hannover, schwefelhaltige Verbindungen dadurch, daß die Fällbäder oder Ab- gase mit chlorhaltiger Salzsäure behandelt werden, wobei sich filtrier- barer Schwefel abscheidet⁵⁸⁾. Um bei der Verarbeitung von Viscose zu Fäden u. a. m. den Schwefelkohlenstoff wiederzugewinnen, be- handelt A. Kämpf, Premnitz, die Fäden mit so warmem Wasser, daß der Schwefelkohlenstoff verdampft, die Fäden aber nicht leiden. Er hängt z. B. die Stränge auf gebogenen Stäben in einen Behälter ein, der von Wasser von etwa 55° C durchflossen wird. Der ver- dampfte Schwefelkohlenstoff wird von einer Dunsthaube aufgefangen und kondensiert⁵⁹⁾. Der beim Aussalzen von Viscose mittels Lösungen schwefligsaurer Salze und darauffolgender Fixierung mittels Säuren oder saurer Salze sich abscheidende Schwefel läßt sich nach H. Voß, Berlin, dadurch wiedergewinnen, daß das Fixieren der Viscosegebilde in geschlossenen Gefäßen unter Bewegungen des Bades erfolgt, wobei schweflige Säure abgeleitet und elementarer Schwefel aus der sauren Fixierungsflüssigkeit abgetrennt wird⁶⁰⁾.

Die Herstellung künstlicher Seide aus Cellulosefettsäure- estern oder Celluloseäthern kommt im Vergleich zu der bisher besprochenen Herstellungsweise praktisch weniger in Betracht, doch ist auch auf diesem Gebiete eine Anzahl beachtenswerter Neuerungen zu verzeichnen. H. Dreyfus, London, mischt Celluloseacetat mit hochsiedenden Lösungs- oder Plastizierungsmitteln, wie Benzolmono- methylsulfonamid oder seinen Homologen und niedrigsiedenden Stoffen, wie Triphenylphosphat, Mono-, Di- oder Trimethylharnstoff⁶¹⁾. Der- selbe verarbeitet Celluloseäther auf Fäden usw. durch Durchdrücken, Pressen oder Formen der geschmolzenen Äther, unter Umständen aus erhitzten Mundstücken⁶²⁾. Und Dreyfus hat weiter beim Trocken- spinnen von Lösungen von Celluloseacetat, -nitrat oder anderen Cellulose- estern oder -äthern Gemische eines oder mehrerer Lösungsmittel von niedrigem Siedepunkt, wie Aceton oder Methylacetat, mit einem oder mehreren Lösungsmitteln von hohem Siedepunkt, wie Acetonalkohol, Acetylacetone, Diacetonalkohol oder Cyclobutanone, empfohlen. Die Fäden werden während des Spinnens ausgezogen, das hochsiedende Lösungsmittel verzögert das Festwerden des Fadens und erleichtert das Ausziehen⁶³⁾. In flüchtigen Lösungsmitteln, wie Aceton, Alkohol- benzol, Ätheralkohol usw. gelöste Celluloseester verspinnt die British Cellulose and Chemical Manufacturing Co. Ltd., London, und

H. B. Roy, Spondon, in einem hohen geschlossenen Behälter, der oben die Spinn- düsen trägt und unten durch eine Heizvorrichtung erwärmt wird. Die Fäden machen einen langen Weg durch den Behälter, werden aus ihm abgezogen und auf außerhalb liegende Spulen auf- gewickelt. Die Bewegung der Zuführungspumpe für die Spinn- lösung ist mit der der Aufwickelvorrichtung gekuppelt⁶⁴⁾. Zur Herstellung künstlicher Seide geeignete Lösungen acetone- löslicher Acetylcellulosen erzielt die Badische Anilin- und Sodafabrik durch Benutzung vollhydrogenerter monocyklischer Ketone, wie Cyclohexanon oder Methylcyclohexanon⁶⁵⁾. Nitroacetylcellulose verarbeitet die Société anonyme: Le Verre souple (Brevets Millot) auf Kunstfäden⁶⁶⁾, ein Vorschlag, der bereits früher gemacht worden ist. Fäden von gutem Glanz und hoher Festigkeit erhalten die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen, aus Lösungen von Cellulose- äthern in mit Wasser mischbaren Flüssigkeiten, wie z. B. denaturiertem Alkohol, durch Einspritzen in Salzlö- sungen, wie Kochsalz-, Chlorcalcium- und andere Lösungen⁶⁷⁾. Sie haben weiter statt der Salze im Fäll- bade Stoffe verwendet, die wie Rohrzucker, Harnstoffe oder Glycerin das Lösungsmittel des Celluloseäthers aufnehmen, selbst aber keine Lösungs- oder Quellungs- mittel für die Celluloseäther sind⁶⁸⁾. Nach B. D. Jellinek lassen sich besonders hochkonzentrierte Cellulose- esterlösungen mittels Pyridinbasen herstellen, aus denen sich durch Auspressen in reines oder angesäuertes Wasser Fäden bilden⁶⁹⁾. Das oben erwähnte Verfahren von Duclaux (s. Brit. P. 184 197, unter 1) ist auch auf organische Celluloseester anwendbar. Wasser fällt Cellulose- acetatlösungen nicht als homogenes Gel, sondern in nichtkontinuier- licher, körniger oder netzförmiger Struktur ohne Elastizität und Festigkeit. Die British Cellulose and Chemical Manufacturing Company Ltd., London, Ch. W. Palmer und W. A. Dickie, Spondon, fanden, daß Alkali- oder Calciumthiocyanat eine latente lösende Wir- kung auf Celluloseacetate haben, sie beeinflussen die Quellung und Koagulierung und erhalten die Kontinuität der Struktur, verhindern zu starkes Schrumpfen beim Austritt der organischen Lösungsmittel und damit diskontinuierliches Fälen. Sie pressen daher z. B. eine 16%ige Lösung von Celluloseacetat in Aceton in üblicher Weise durch Spinn- düsen in eine wässrige Lösung von 115–120 g Ammonium- thiocyanat im Liter. Die gefällten Fäden werden unter einem Führer durch das Bad geleitet und kontinuierlich in bekannter Weise auf- gewickelt. Das von den Fäden mitgeführte Thiocyanat wird aus- gewaschen und die gereinigten durchscheinenden Fäden werden ge- trocknet. Es sollen sich Fäden von 1–2 Denier herstellen lassen⁷⁰⁾. Nach einem andern Vorschlag derselben Erfinder nimmt man die Koagulierung in Aceton oder anderen, in Wasser löslichen oder mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln gelöster Cellulose- acetate in wässrigen Bädern vor, die Aceton, Diacetonalkohol, Ameisen- säure, Essigsäure, Chlorzink oder ein anderes Lösungsmittel oder latentes Lösungsmittel außer Thiocyanaten, das in Wasser löslich oder mit Wasser mischbar ist, enthalten. Die kombinierte quellende Wirkung des Quellmittels und des Wassers ist derart, daß die Spinn- lösung zu sehr feinen Fäden ausgezogen werden kann, auch bei Be- nutzung verhältnismäßig weiter Spinnöffnungen⁷¹⁾. Aus Cellulose- äthern, die in Wasser löslich sind oder in kaltem Wasser quellen, hergestellte Kunstseide wird nach L. Lilienfeld, Wien, dadurch wasserunlöslich oder unquellbar gemacht, daß man sie mit eiweiß- fällenden Stoffen, wie Tannin, künstlichen Gerbstoffen, Alaunen, Ton- erdesulfat usw. behandelt⁷²⁾.

Von Vorschlägen, Kunstseide aus Eiweißstoffen herzustellen, ist nur zu erwähnen ein Verfahren von Z. Ostberg, San José, Cal., welcher ein Gemisch aus in 70%igem Alkohol löslichem Pflanzen- eiweiß, wie Zein oder Gliadin, und einer geringen Menge eines weich- machenden Mittels, wie Seife, Wachs, Harz, Fett, sulfoniertem Öl usw., verwendet und den Faden durch Formaldehyd wasserfest macht⁷³⁾, und von R. J. Löffler, Dresden, der die aus Sulfitablauge und Pro- teinen erhaltlichen Lignoproteine in Lösung oder die Mischung ihrer Komponenten den Lösungen von Celluloseverbindungen zusetzt und gemeinsam mit diesen verspinnt, oder die eine Komponente der Ligno- proteine in die Zellstofflösung, die andere in das Fällbad gibt⁷⁴⁾.

Von Verfahren, die sich auf die Vorbereitung von Cellulose für die Kunstseideherstellung beziehen, sei zunächst der Vor- schlag von G. A. Krause, München, erwähnt, Cellulose nicht auf der Papiermaschine durch Auspressen zu entwässern, sondern die nasse Cellulosemasse durch Düsen, sich drehende Schleudern usw. äußerst fein zu zerstäuben und sie in diesem Zustande der Einwirkung eines erwärmten Luftstromes auszusetzen. Da die innegehaltene Tem-

⁵⁰⁾ Brit. P. 181 900. ⁵¹⁾ Brit. P. 181 901. ⁵²⁾ D. R. P. 358 145 Kl. 29 b. ⁵³⁾ Schweizer. P. 94 422 u. a. ⁵⁴⁾ Brit. P. 178 121. ⁵⁵⁾ D. R. P. 342 092 Kl. 29 a, D. R. P. 331 513 Kl. 29 a, Brit. P. 157 111 u. a., Schweizer. P. 94 666 u. a., Ver. St. Amer. P. 1371 113, 1417 455, 1417 556. ⁵⁶⁾ D. R. P. 360 945 Kl. 39 b u. a. ⁵⁷⁾ D. R. P. 336 878 Kl. 29 b. ⁵⁸⁾ D. R. P. 346 829 Kl. 29 b. ⁵⁹⁾ Schweizer. P. 91 828. ⁶⁰⁾ D. R. P. 338 291 Kl. 29 b. ⁶¹⁾ Brit. P. 154 334. ⁶²⁾ Brit. P. 174 660. ⁶³⁾ Brit. P. 182 166.

⁶⁴⁾ Brit. P. 165 519. ⁶⁵⁾ Brit. P. 145 511. ⁶⁶⁾ Franz. P. 529 175. ⁶⁷⁾ D. R. P. 352 191 Kl. 29 b. ⁶⁸⁾ Franz. P. 352 192, Zus. z. D. R. P. 352 191. ⁶⁹⁾ Österr. P. 80 625. ⁷⁰⁾ Brit. P. 177 868. ⁷¹⁾ Brit. P. 179 234. ⁷²⁾ Brit. P. 181 392–181 395. ⁷³⁾ Ver. St. Amer. P. 1316 854. ⁷⁴⁾ D. R. P. 346 832 Kl. 29 b.

peratur nur 45–50° C beträgt, wird die Cellulose nicht geschädigt, sie hat auch keinen Druck auszuhalten⁷⁵⁾. Zellstoff in Flockenform, der für die chemische Umwandlung besonders geeignet sein soll, stellt R. Müller, Eilenburg, in der Weise her, daß er den gekochten und gebleichten Rohstoff ungemahlen so weit wie möglich auf der Pappenmaschine oder durch Schleudern oder Absaugen entwässert, vorzerteilt und dann durch einen Exhauster, wie er z. B. zum Späne- oder Baumwolltransport dient, hindurchführt. Zweckmäßig verbindet man die Abgangsblaseleitung mit einem unmittelbar über dem Trockenapparat befindlichen Vorratsbehälter⁷⁶⁾. Unerwünschte Begleiter der Cellulose sollen sich nach Röderer dadurch in höhermolekulare, alkalionlösliche Verbindungen umwandeln lassen, daß man die Cellulose vor der Verarbeitung mit Formaldehyd, seinen Homologen oder Polymerisationsprodukten in Gegenwart von Säuren, Basen oder Salzen als Katalysatoren behandelt. Man soll so zu wasser- und reißfesteren, gegen Licht und chemische Einwirkung widerstandsfähigeren Kunstfasern gelangen⁷⁷⁾. Die Technochemia A.-G. empfiehlt, Cellulose vor der Verarbeitung auf Kunstseide mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure bei einer Temperatur (120–140° C) zu behandeln, bei der sie nicht in Hydrocellulose übergeführt wird⁷⁸⁾.

Zum Auflösen von Cellulose benutzt die International Cellulose Company, Reno, Nevada, ein Gemisch von Salzsäure mit einer anderen anorganischen Säure, die mit Salzsäure chemisch nicht reagiert, z. B. Schwefel- oder Phosphorsäure⁷⁹⁾. Celluloselösungen stellen ferner E. Clayton, J. Huebner und H. Williams (Manchester Oxide Company) durch Erhitzen mit Thiocyanatlösung her⁸⁰⁾. Über das Lösen von Cellulose in Thiocyanatlösungen, besonders Calciumthiocyanatlösungen und Gemischen davon mit Calciumchlorid liegt eine Arbeit von H. E. Williams vor⁸¹⁾. Er erwähnt eine Beobachtung von C. F. Cross, daß eine kalte Lösung von vier Teilen Calciumthiocyanat spez. Gew. 1,38 und ein Teil Formaldehyd von 40%, die für sich Cellulose nicht löst, dies tut, wenn man mit dem gleichen Raumteil Wasser verdünnt. Erwärmt man vor dem Verdünnen schwach und setzt nach und nach geringe Mengen Wasser zu, so wird die Lösung dicker und dicker und alle Cellulose geht in Lösung. Man erhält so Lösungen mit bis 4% Cellulose. Bei der Herstellung von Kunstfasern aus Lösungen von Cellulose in konzentrierten Salzlösungen, wie Calciumrhodanid- oder -bromidlösungen wird nach E. Beck, Arnhem, Holland, die Wiedergewinnung der Salze erleichtert, wenn man als Fällbad eine starke Lösung desselben Salzes anwendet, in dem die Cellulose gelöst ist⁸²⁾. Zum Spinnen künstlicher Fäden dienende Celluloselösungen lassen sich nach K. Fürst, Berlin-Friedenau, dadurch von ungelösten, fremden Teilen befreien, daß man sie stark zentrifugiert. Die Abscheidung des Ungelösten kann z. B. in einem raschumlaufenden hohlen Zylinder geschehen, der oben flaschenförmig gestaltet ist und senkrecht in Kugellagern hängt. Die Lösung tritt durch eine Öffnung unten in den Zylinder ein, fließt oben über und wird in einer umlaufenden Rinne gesammelt. Die abgeschleuderten festen Teile sammeln sich längs der Zylinderwandungen und werden von Zeit zu Zeit entfernt. Ein Zylinder von z. B. 10 cm innerem Durchmesser muß 15000 Umdrehungen oder mehr in der Minute machen⁸³⁾. Viscose Lösungen von Cellulose zur Herstellung von Fäden, Filmen usw. sollen sich nach W. O. Mitscherling, Wilmington, Del., dadurch vor Zersetzung bewahren lassen, daß man ihnen Natriumthiosulfat in Mengen von 1% der in der Lösung vorhandenen Cellulose zusetzt⁸⁴⁾.

Auch in der Spinnendüsenherstellung sind verschiedene beachtenswerte Neuerungen zu verzeichnen. Um der Fällflüssigkeit auch bei Düsen mit einer großen Anzahl Spinnöffnungen den Zutritt zu allen Fäden zu ermöglichen, bringt die Köln-Rottweil-Akt.-Ges., Berlin, im Innern der Düse ein einerseits in der Düsenwand, andererseits in der Lochplatte mündendes Röhrchen an, durch welches die Fällflüssigkeit unmittelbar ins Innere des Fadenbündels gelangen kann⁸⁵⁾. Dieselbe Firma hat zu dem nämlichen Zweck die Öffnungen nicht über die ganze Düsenfläche verteilt, sondern radiale Streifen ohne Bohrungen vorgesehen⁸⁶⁾ oder vom Rande des Düsenbodens her radial oder parallel oder in sonst beliebiger Linienführung eingeschnittene, eingedrückte oder sonstwie vertiefte Streifen nach der Mitte des Bodens hin angebracht⁸⁷⁾. Eine besondere Art des Einschmelzens von Drähten in Glas, aus dem sie nach Zerlegen des Glasstabes in Scheiben herausgelöst werden und die Spinnöffnungen bilden, beschreibt A. Kaempfe, Premnitz⁸⁸⁾. Zur Herstellung von Spinnendüsen umgibt die Sudenburger Maschinenfabrik und Eisen-

gießerei Akt.-Ges., Magdeburg, Zweigniederlassung vorm. F. H. Meyer, Hannover-Hainholz, Metalldrähte mit plastischer Masse, wie Phenolformaldehydcondensationsprodukten, Kautschuk oder Guttapercha, so, daß die Drähte sich nicht berühren, zerlegt die Drähte in Stücke geeigneter Länge, vereinigt sie zu Bündeln, härtet oder vulkanisiert und löst aus den entstandenen Platten die Drähte heraus⁸⁹⁾. Derselben Firma ist weiter die Verwendung von Phenolformaldehydcondensationsprodukten als Masse für Spinnendüsen geschützt⁹⁰⁾. Eine Vorrichtung zum Reinigen der Spinnendüsen mittels Druckwasser beschreibt E. Schülke, Hannover⁹¹⁾.

Einige Vorschläge sind noch zu erwähnen, nach denen Fäden mit besonderen Eigenschaften hergestellt werden. Leichte, lichtundurchlässige, sich warm anfühlende Fäden stellt L. Drut, Villeurbanne, dadurch her, daß er die Spinnlösung mit Luft oder anderen Gasen emulgiert. Nach dem Verspinnen hat er Fäden, die im Innern Gasbläschen enthalten⁹²⁾. Stark gekräuselte Cellulosespinnfasern werden nach H. Fahrenheim, Siegburg, in der Weise erzeugt, daß die Spinnflüssigkeit unter angemessen hohem Druck aus nahe über dem Fällbadspiegel angebrachten Düsen in das Fällbad eingespritzt wird und selbsttätig Luft in das Fällbad mitreißt⁹³⁾. Bei der Bildung von Hohlfäden leitet A. Nagy, Innsbruck, in die Fadenhohlung während der Fadenbildung ein Gas, zweckmäßig Luft, ein⁹⁴⁾.

Waschen oder andere Behandlungen von Kunstfäden mit Flüssigkeiten nehmen Courtaulds Ltd., London, und W. H. Stokes, Coventry, auf undurchlochten Spulen vor, die mit porösem Stoff überzogen sind, um einen Durchgang der Flüssigkeit zwischen den Fäden zu ermöglichen⁹⁵⁾.

Beim Trocknen frischgefällter Cellulosefäden führen die Vereinigten Glanzstoff-Fabriken A.-G., Elberfeld, Luft oder andere, gegen Cellulose noch indifferentere Gase von 100–130° C und mehr in Wechselkamern, z. B. von Kanalförmigen den Fadenmassen im Gegenstrom entgegen, wobei der Luftstrom in möglichst innige Berührung mit den Fäden kommt⁹⁶⁾. W. P. Dreaper, London, macht Stränge künstlicher Seide in der Weise fertig, daß er sie in einem langsam umlaufenden Halter mit einem starken Strom erhitzter Luft anbläst. Dadurch soll das Zusammenkleben verhindert werden, die Fäden nehmen zugleich eine mehr oder weniger gekrümmte Form an, wodurch ihre Deckkraft erhöht wird⁹⁷⁾.

Zum Undurchlässigmachen und Verstärken von Kunstseide werden nach einem Vorschlag der Société „La Soie Artificielle de la Voulte“, Paris, die Garnsträhne mit Terpeninöldampf und danach mit ozonisierter Luft behandelt oder es werden Formaldehydphenolkondensationsprodukte in ihnen erzeugt⁹⁸⁾. Zu demselben Zweck empfiehlt F. Moeller, Kassel, Behandlung mit Schwefelchlorid, worauf der abgelagerte Schwefel durch Lösungsmittel entfernt wird. Weitere Behandlung mit Thionylchlorid macht die Garne wasserabstoßend⁹⁹⁾. Die Entflammbarkeit von Kunstfasern setzt W. P. Dreaper, London, durch Behandeln der noch im Gelzustand befindlichen Faser mit einem in Essigsäure gelösten Wolfram- oder durch Erzeugung von Tonerdewolfram in der Faser und gegebenenfalls auch Behandlung mit Formaldehyd herab¹⁰⁰⁾. Auch eine höhere Wasserfestigkeit soll dadurch erzielt werden.

Stroh, Haar und ähnliche Erzeugnisse aus Cellulose gewinnt die Société anonyme La Cellophane in Paris durch Zusammendrehen fertiger Bänder aus z. B. Cellulosexanthogenat oder -acetat. Die einzelnen Windungen kleben nicht zusammen, sie lassen einen Luftraum zwischen sich, die Produkte können durch Pressen, Bedrucken usw. weiter verändert werden¹⁰¹⁾.

Zur Herstellung von Fäden, die Wolle oder Baumwolle gleichen, verwendet die Glanzfäden-Akt.-Ges., Petersdorf i. Riesengebirge, Viscose aus Alkalicellulose, die noch nicht so weit hydratisiert ist wie für die Herstellung von Kunstseide. Die schwache Hydratisierung wird durch wenig Alkali, kurze Behandlung damit oder niedere Temperatur erreicht¹⁰²⁾. Woll-, haar- oder fellartige Fäden aus Celluloseacetat erzielen die British Cellulose and Chemical Manufacturing Co. Ltd., H. Dreyfus, Westminster, und J. F. Briggs, Spondon, durch Kläuseln und Entglänzen der Fäden. Sie erreichen das durch kochendes Wasser oder Dampf oder Behandeln mit Ammoniumsulfocyanidlösungen in der Kälte¹⁰³⁾. Andere Verfahren zur Herstellung sogenannter Stapelfaser von Bemberg¹⁰⁴⁾, Schülke¹⁰⁵⁾ und Lauffs¹⁰⁶⁾ liegen mehr auf mechanischem Gebiete. Daß auch auf diesem Gebiete viele für die Kunstfädenerzeugung ganz allgemein interessante beachtliche Neuerungen vorliegen, soll nicht unerwähnt bleiben.

[A. 261.]

⁷⁵⁾ D. R. P. 337 725 Kl. 29 b. ⁷⁶⁾ Schweizer. P. 86 171 u. a. ⁷⁷⁾ D. R. P. 338 551 Kl. 29 b. ⁷⁸⁾ Franz. P. 531 651. ⁷⁹⁾ Schweizer. P. 79 809 u. a. ⁸⁰⁾ Ver. St. Amer. P. 1 301 652. ⁸¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 1921, S. 211 T. ⁸²⁾ D. R. P. 353 662 Kl. 29 b. ⁸³⁾ Brit. P. 171 384. ⁸⁴⁾ Ver. St. Amer. P. 1 415 040. ⁸⁵⁾ D. R. P. 319 443 Kl. 29 a. ⁸⁶⁾ D. R. P. 319 444 Kl. 29 a. ⁸⁷⁾ D. R. P. 321 344 Kl. 29 a. ⁸⁸⁾ Brit. P. 160 162 u. 160 168.

⁸⁹⁾ D. R. P. 344 327 Kl. 29 a u. a. ⁹⁰⁾ D. R. P. 361 735 Kl. 29 a. ⁹¹⁾ D. R. P. 342 536 Kl. 29 a. ⁹²⁾ D. R. P. 346 830 Kl. 29 b u. a. ⁹³⁾ D. R. P. 346 831 Kl. 29 b. ⁹⁴⁾ D. R. P. 328 050 Kl. 29 a. ⁹⁵⁾ Brit. P. 163 099. ⁹⁶⁾ D. R. P. 312 393 Kl. 29 b u. a. ⁹⁷⁾ Brit. P. 181 758. ⁹⁸⁾ D. R. P. 350 805 Kl. 8 k u. a. ⁹⁹⁾ Brit. P. 145 611 u. a. ¹⁰⁰⁾ Brit. P. 175 746. ¹⁰¹⁾ Brit. P. 159 868. ¹⁰²⁾ Brit. P. 135 205 u. a., 152 349–152 351, 181 330. ¹⁰³⁾ Brit. P. 165 164. ¹⁰⁴⁾ D. R. P. 356 630 Kl. 29 a. ¹⁰⁵⁾ Brit. P. 167 458. ¹⁰⁶⁾ D. R. P. 341 833 Kl. 29 a u. a., 343 723 Kl. 29 a. ¹⁰⁷⁾ D. R. P. 333 174 Kl. 29 a.