

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

88888

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

MKP D06m 11/04
D06m 13/12

Zgłoszono: 09.06.70 (P. 141192)

Pierwszeństwo: 29.01.70 dla zastrz. 1, 3, 4, 6
03.02.70 dla zastrz. 2,5
Japonia

Int.Cl.² D06M 11/64
D06M 13/12

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.73

Opis patentowy opublikowano: 15.08.1977

CZYTELNIĄ

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Kabushiki Kaisha Kohjin, Tokio (Japonia)

Sposób wytwarzania ognioodpornych włókien

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania włókien, z wielkocząsteczkowego polimeru zawierającego chlorowiec oraz częściowo zacetalizowanego polialkoholu winylowego, o wysokiej trwałości własności ognioodpornych.

Zagadnienie wytwarzania włókien, które z jednej strony charakteryzowałyby się znaczną odpornością na płomień a z drugiej zachowywałyby pożądane właściwości zwykłych włókien, w zasadzie nie zostało rozwiązane, chociaż proponowano lub faktycznie stosowano różne metody, a włókna były przedmiotem sprzedaży.

Mieszanki, z których wytwarzano włókna pozostawiały wiele do życzenia. Poddawane przedzeniu i tkaniu nie zawsze były zadawalające zwłaszcza w aspekcie ich podatności na barwienie, miękkości i kurczenia się pod wpływem ciepła. Dla większości wyrobów, którym nadaje się cechę ognioodporności, nie został rozwiązany problem zmieniania się ich własności w trakcie obróbki. Dotyczy to zwłaszcza sztywnienia, które powoduje obniżenie jakości wyrobu jako włókna, niedostatecznego utrzymywania się nadanej ogniotrwałości, kosztów wytwarzania itp.

Włókna wytwarzane sposobem według wynalazku posiadają własności zwykłych włókien takie, jak bardzo dobra podatność na barwienie, miękkość oraz odpowiednie własności mechaniczne, charakteryzując się doskonałą ognioodpornością, przy czym jest to właściwość tego rodzaju, że wyrób w czasie

2

stykania się z ogniem ulega rozkładowi, zwęgleniu czy zapaleniu, ale po usunięciu źródła ognia, natychmiast samoczynnie gaśnie.

W sposobie według wynalazku wykorzystano znane, odporne na płomień włókna o własnościach, zwyczajnych włókien, które wytwarza się z mieszanki polimerów, przez poddanie przedzeniu na mokro emulsji polichloroku winylu z zastosowaniem polialkoholu winylowego jako bazy, w celu utrzymania emulsji w postaci jednolicie ciągłej (Mikio Korematsu: Polymer Application Koubunshi Kakou) 18, 9 (1967) i Journal of the Textile Machinery Society of Japan 22, 721 (1969). Wyroby z takich włókien, posiadają pewną ognioodporność, jednakże, chociaż znacznie wolniej niż zwykłe tkaniny, często palą się dalej po odsunięciu ich od źródła ognia, zwłaszcza gdy zostały nieprawidłowo skomponowane lub ciężar na jednostkę powierzchni tkanego lub dzianego wyrobu i środki stosowane w trakcie obróbki przy wykończaniu były niewłaściwe. Należało zatem nadać tym włóknom odpowiednią ognioodporność o wysokiej skuteczności, aby wyrób poddany próbom spełnił wymogi testów ognioodpornościowych.

Celem wynalazku było opracowanie ekonomicznego opłacalnego sposobu wytwarzania włókien o ulepszonych własnościach ogniotrwałości, przy zachowaniu pożądanych własności włókien, składających się z wielkocząsteczkowego polimeru zawierającego chlorowiec oraz polialkoholu winylowego.

Cel ten osiągnięto dzięki odpowiedniemu doborowi komponentów tworzących włókno i zastosowaniu soli cyny w kąpeli acetalizującej.

Z powszechnie znanych sposobów, które zmierzają do podniesienia ognioodporności przez obróbkę wyrobów włóknistych za pomocą soli cynowych, znany jest proces Perkinsa, w którym stosuje się dwie kąpiele z cynianu sodowego i siarczanu amonowego. Poza tym znany jest z japońskiego opisu patentowego nr 6650/1964 sposób, w którym stosuje się równocześnie tróchlorok antymonu i chlorek cynawy, przy wytwarzaniu zasadowej soli we włóknach z winylonu (polialkoholu winylowego). Jednakże sposoby te są przewidziane do obróbki następczej, całkowicie odmiennej od sposobu według wynalazku.

Nie znany był sposób, w którym dla wytwarzania włókien wysoce ognioodpornych do kąpeli acetalizującej wprowadza się jako nowy składnik sól cyny. Poza tym, gdy włókna z polialkoholu winylowego obrabiane są za pomocą kąpeli acetylującej, ognioodporność wytworzonych włókien jest niska, wobec czego włókna takie nie mogą być uznane jako ognioodporne. Zakładając, że dodaje się tróchlorok antymonu do kąpeli acetalizującej, składającej się z kwasu siarkowego, formaldehydu i siarczanu sodowego zamiast soli cynawej silnego kwasu stosowanej w sposobie według wynalazku, wytworzona mieszanina wytrąca się i praktycznie jako kąpiel acetalizująca nie może być stosowana.

Sposobem według wynalazku wytwarza się włókna ogniotrwałe z wielkocząsteczkowego polimeru zawierającego chlorowec oraz polialkoholu winylowego, częściowo zacetalizowanego, użytych w stosunku wagowym 2:8—8:2, na drodze acetalowania ich w kąpeli acetalizującej zawierającej sól cyny i mocnego kwasu, w wyniku czego otrzymuje się włókna zawierające kwas cynowy, w ilości 0,1—15% wagowych w przeliczeniu na ilość głównych składników.

Stosunek wagowy głównych składników tworzących włókno, to jest wielkocząsteczkowego polimeru zawierającego chlorowec i polialkoholu winylowego łącznie z jego acetalem, ma istotne znaczenie i winien zawierać się we wskazanym zakresie 2:8—8:2 części wagowych. Gdy zawartość wielkocząsteczkowego polimeru zawierającego chlorowec jest mniejsza, nie uzyskuje się pożądanego ognioodporności, a ponadto ulegają pogorszeniu korzystne własności włókien, takie jak elastyczność, czy podatność na barwienie. Z drugiej strony, gdy zawartość polialkoholu winylowego jest mniejsza, znacznie pogarsza się możliwość deponowania się w włóknie kwasu cynowego stanowiącego ten składnik mieszaniny, który zapewnia osiągnięcie wysokiej odporności na płomień. Podany wyżej zakres jest konieczny do uzyskania ogólnych własności wymaganych od włókien, takich jak wytrzymałość mechaniczna, podatność na obróbkę itp.

Określenie wielkocząsteczkowy polimer zawierający chlorowec oznaczają homopolimery chlorku winylu, chlorku winylidenu, chloroprenu lub kopolimery dwóch lub większej liczby wymienionych powyżej lub innych ulegających polimeryzacji związków. Określenie to obejmuje również jeden lub

mieszaninę większej liczby halogenków o wysokim ciężarze cząsteczkowym takich jak chlorowany polipropylen, chlorowany polietylen lub chlorowany polichlorek winylu. Korzystne są te zawierające chlorowec polimery o wysokim ciężarze cząsteczkowym, w których zawartość chlorowca wynosi co najmniej 20% wagowych.

W sposobie według wynalazku szczególnie korzystne jest stosowanie szczepionego wielkocząsteczkowego polimeru zawierającego chlorowec, to jest polimeru otrzymanego przez polimerizację szczepioną chlorku winylu na polialkoholu winylowym dla umożliwienia mieszania emulsji polichlorku winylu oraz stabilizacji roztworu przedniego polialkoholu winylowego.

Włókna z mieszaniny polimerowej wytwarza się w następujący sposób: emulsję otrzymaną przez polimerizowanie zawierającego chlorowec związku winylowego np. chlorku winylu, chlorku winylidenu, lub podobnych, lub mieszaninę emulsji zawierającego chlorowec polimeru o wysokim ciężarze cząsteczkowym i roztworu przedniego zawierającego polialkohol winylowy poddaje się przedzeniu emulsyjnemu a otrzymane włókienka rozciąga się na gorąco i poddaje obróbce cieplnej.

Metoda przedzenia emulsyjnego została przedstawiona w specjalnym referacie na XXI dorocznym posiedzeniu Japońskiego Towarzystwa Chemicznego. Polega ona na tym, że substancję podstawową składającą się z rozpuszczalnego w wodzie wyższego polimeru, w danym przypadku polialkoholu winylowego dodaje się do jednolitej emulsji innego polimeru w celu nadania mu lepszej lepkości i zdolności do przedzenia, to jest wytrzymałości wystarczającej do pokonania operacji przekształcania cząsteczek w ciągłe włókna.

Mieszaninę tę wyciska się do wodnego roztworu soli nieorganicznej lub rozpuszczalnika organicznego, w przypadku procesu mokrego. Można również odparować wodę, w przypadku procesu suchego. Otrzymuje się w ten sposób włókna, w których cząsteczki emulsji wyższego polimeru są równomiernie rozproszone w składniku tworzącym bazę, który to składnik usuwa się następnie przez rozpuszczenie lub spalenie lub przez przeprowadzenie w stan nierozpuszczalny za pomocą acetalowania lub estryfikacji. Za pomocą rozpuszczalnika lub przez podwyższenie temperatury poszczególne cząsteczki emulsji ulegają połączeniu siłami adhezji. Sposób przedzenia emulsyjnego został również opisany w amerykańskim opisie patentowym nr 3 111 370. Zazwyczaj włókna poddaje się następnie acetalizacji dla nadania im odporności na gorącą wodę.

W sposobie według wynalazku kąpiele do acetalizacji zawiera typowy czynnik acetalizujący to jest aldehyd taki jak formaldehyd, aldehyd octowy, aldehyd benzoowy, furfural, gliksal itp., mocny kwas np. kwas solny lub kwas siarkowy (którego ilość może się zmieniać w zależności od ilości użytej cyny), nowy składnik jakim jest sól cyny z mocnym kwasem i ewentualnie sól alkaliczną, taką jak siarczan sodowy czy siarczan amonu, jako środek przeciw pęcznieniu.

Jako środek acetalujący na ogół stosuje się formaldehyd, ale ze względu na przyszłe zastosowanie, może być korzystne zastosowanie innych aldehydów np. aldehydu octowego, furfuralu, glioksalu, aldehydu benzoesowego itp.

Stosunek środka acetalującego do polialkoholu winylowego dobiera się tak, aby wynosił do 60 % na mol stopnia acetalowania w zależności od przeznaczenia. W celu spełnienia wymogów co do odporności wyrobów na gorącą wodę, korzystny jest stosunek 20–50% na mol stopnia acetalowania.

Jako sole cyny w kąpielach do acetylowania stosuje się różne rodzaje soli cynowych, które są rozpuszczalne w kwaśnej kąpeli acetalującej, takie jak chlorek cynowy, chlorek cynawy, lub siarczan cynowy. Ponadto można stosować takie sole, które w kąpeli acetalującej przekształcają się w sole cyny z mocnym kwasem, z tym, że najbardziej korzystny jest chlorek cynowy.

Do włókna przechodzi 0,1–15% wagowych cyny, w postaci kwasu cynowego, w przeliczeniu na ilość głównych składników, tj. zawierającego chlorowec wyższego polimeru i polialkoholu winylowego łącznie z jego acetalem. Zawartość cyny, w postaci kwasu cynowego, mniejsza od 0,1% wagowych jest niewystarczająca do nadania wyrobowi odpowiednio wysokiej ognioodporności, z drugiej strony, gdy zawartość cyny przekracza 15% wagowych powstają praktyczne trudności z wprowadzeniem jej, a wartość handlowa produktu zmniejsza się na skutek obniżenia się ogólnych własności wyrobu.

We włóknie poza cyną w postaci kwasu cynowego, może również być obecna cyna związana chemicznie z alkoholem poliwinylowym lub polimerem zawierającym chlorowec lub z rodnikiem organicznym takich jak grupa alkilowa. Tego rodzaju związki np. estry czy merkaptidy alkilocynowe kwasu karboksylowego stosowane jako stabilizatory cieplne dla chlorku winylu i chlorku winylidenu nie wchodzi w podany zakres.

W wyrobach wytwarzanych sposobem według wynalazku cyna odkłada się w postaci kwasu cynowego lub jego pochodnych, które można wyrazić wzorem $-Sn-OH/m$, w którym $m > 1$. Zgodnie z tym, organiczne związki cyny stosowane jako stabilizatory cieplne dla chlorku winylu i chlorku winylidenu nie wchodzi w zakres określenia „cyna w postaci kwasu cynowego” i dodanie organicznego związku cyny w celu poprawienia stabilizacji termicznej, niezależnie od cyny wchodzącej w skład mieszanki według wynalazku, nie jest szkodzące.

Acetalowane włókna płucze się w wodzie. Wówczas sól cynowa zaimpregnowana we włóknach odkłada się na włóknach w postaci nierozpuszczalnego kwasu cynowego lub pochodnej kwasu cynowego przy podwyższaniu się pH w wyniku rozcieńczenia kwasu. Ponieważ polialkohol winylowy jako składnik włókna ma przed acetalowaniem zdolność absorbowania wody, sól cynowa w kąpeli acetalującej przenika łatwo do wnętrza włókien wprowadzanych do kąpeli, stając się mniej podatna na odłączanie w miarę postępu reakcji acetylowania. Przypuszcza się, że część soli cyny, która przeniknęła do wnętrza włókien, podlega równocześnie zjawisku przemiany w kwas cy-

nowy, na skutek wzajemnego oddziaływania z polialkoholem winylowym, przed myciem wodą.

Jeżeli zachodzi potrzeba po wymyciu wodą wyroby acetalowane suszy się, przeprowadza się bieleń, zubożenie, natłuszczenie itp. Nie ma przeszkód do dodatkowego wprowadzania lub wywoływania reakcji z powszechnie znaną organiczną lub nieorganiczną substancją inną niż zawierającą chlorowec polimer o wysokim ciężarze cząsteczkowym i polialkohol winylowy. Można np. wprowadzać środek matujący, taki jak tlenek tytanu, pigmenty, stabilizator cieplny, środek modyfikujący.

Wyroby wytworzone sposobem według wynalazku wykazują doskonałą ognioodporność, co potwierdzają wyniki prób na ognioodporność przeprowadzone z tkaninami, według norm japońskich nr JIS-L-1079. Pionową próbę palności tkanin według normy JIS-L-1079 przeprowadza się jak następuje: w komorze o wymiarach zewnętrznych 355,6×381×762 mm, zaopatrzonej w sztybę szklaną i otwory wylotowe dla spalin i wyposażonej w palnik Bunsena umieszcza się w ramie kawałek poddawany próbom materiał, o wymiarach 7×30 cm. Zamyka się dopływ powietrza do palnika Bunsena i ustala wysokość płomienia na 3,8 cm, natomiast ramę z rozpiętym materiałem umieszcza się pionowo tak, aby koniec poddawany próbom materiał znajdował się na wysokości 1,9 cm od końcówki palnika. Następnie zamyka się dopływ komory i do badanej próbki w połowie jej szerokości przystawia się palnik na okres 12 sekund, po czym usuwa się palnik i oznacza:

1. czas utrzymywania się płomienia po odsunięciu palnika, w sekundach

2. czas żarzenia po wygaśnięciu płomienia, do zaniku żarzenia, w sekundach,

3. odcinek zwęglenia. Po zdjęciu z ramy obciąża się z jednego końca badaną próbkę i mierzy długość części zwęglonej. Wynik stanowi średnią z pięciu prób wzdłuż wątku i wzdłuż osnowy.

Włókna wytworzone sposobem według wynalazku palą się częściowo oraz ulegają rozkładowi i zwęgleniu w części, w której stykają się z płomieniem, ale gasną w momencie usunięcia płomienia i dalej nie palą się ani nie żarzą, a odcinek zwęglenia jest bardzo krótki.

Klasy niepalności ustala się następująco:

Klasa	odcinek zwęglenia	czas utrzymywania się płomienia	czas żarzenia
Klasa 1	poniżej 5 cm	brak	nie przekracza 1 minuty
Klasa 2	poniżej 10 cm	poniżej 5 sekund	nie przekracza 1 minuty
Klasa 3	poniżej 15 cm	poniżej 5 sekund	nie przekracza 1 minuty

Wyniki przeprowadzonych prób podano w przykładach szczegółowych.

Włókna i wyroby z włókien ognioodpornych wytrzymują różne stopnie badania ognia odporności, przy czym nie zaobserwowano obniżania się ognio-

odporności, podczas obróbki doprowadzającej wyrobów do ostatecznej postaci, to jest podczas barwienia, wykończania itp.

Nie zaobserwowano również zasadniczego obniżenia ognioodporności wyrobów, po próbach na trwałość takich jak wielokrotne pranie, pranie na sucho, czy poddawanie gotowych wyrobów naświetlaniu.

Wyroby wytworzone sposobem według wynalazku poddane oznaczeniom własności fizycznych, chemicznych i mechanicznych wykazały wysoką jakość. Włókna wykazują dobrą wytrzymałość mechaniczną, sprężystość przy wydłużeniu, odporność na ciepło, podatność na barwienie, chwyt, odporność na działanie światła, starzenie się itp. Własności te są na ogół wyższe niż dla wyrobów acetalowanych metodami konwencjonalnymi.

Sposób według wynalazku bliżej wyjaśniają przedstawił poniżej przykłady, nie ograniczając zakresu wynalazku. Wszystkie dane procentowe i w częściach są podane wagowo.

Przykład I. Do 31% wodnej emulsji, której cząsteczki posiadają wymiar 300 Å, o lepkości 15 cP, przygotowanej przez spolimeryzowanie 32 części chlorku winylu, 65 części wody i 2 części polialkoholu winylowego (stopień zmydlenia bliski 100% i stopień polimeryzacji około 500) w temperaturze 45°C w autoklawie w obecności 0,9 części soli sodowej kwasu laurylosulfonowego jako emulgatora i 0,07 części nadsiarczuanu potasowego jako katalizatora, dodano wodny roztwór polialkoholu winylowego, aby otrzymać 20% roztwór przedny o stosunku polichlorku winylu do polialkoholu winylowego 50:50 i poddano następnie przedzeniu na mokro wyciskając roztwór z prędkością 20 m/minutę z filiiery, mającej 500 otworów, do nasyconego roztworu wodnego siarczuanu sodowego (350 g/l) w temperaturze 45°C z prędkością nawijania rzędu 60 m/minutę.

Otrzymane włókna sukcesywnie poddawano obróbce cieplnej przez przeprowadzenie poprzez nasycony roztwór wodny siarczuanu sodowego o temperaturze 95°C wyimywano wodą zimną, suszono w temperaturze 90°C, rozciągano 7-krotnie przez 2 minuty przy ogrzewaniu w temperaturze 180°C, a następnie w temperaturze 230°C otrzymując włókna z mieszanki polimerowej w stosunku 5:5 polichlorku winylu do polialkoholu winylowego.

Po zanurzeniu w kąpiel acetalującej, zawierającej 14 części kwasu siarkowego, 11 części siarczuanu sodowego, 6 części formaldehydu, 7 części chlorku cynowego i 62 części wody w temperaturze 70°C na okres 60 minut włókna sprasowano w celu usunięcia pozostałości płynu, wymyło gorącą wodą o temperaturze 40°C, a następnie wymyło gorącą wodą zawierającą 15 g/litr węgla sodowego o temperaturze 50°C, a następnie znowu wymyło wodą, obrabiano za pomocą oleju, kędzierzawiono i cięto na włókna cięte 3D.

Zasłony wykonane z włókien ciętych na drodze przedzenia, barwienia i tkania, przeszły doskonale próbę odporności na ogień. Gdy zostały poddane próbie badania pionowego według normy JIS-L-1079 wykazały rozkład i zwęglenie tylko na części stykającej się z palącym się płomieniem, a na po-

zostałych odcinkach nie wykazały płomienia ani zarzenia.

Nawet po poddaniu zasłon powtórnej próbie czyszczenia na sucho i prania według obowiązujących norm, nie zaobserwowano zasadniczego obniżenia ognioodporności.

Dla porównania przygotowano zasłony z włókien ciętych 3D o długości 64 mm wytworzone na drodze obróbki homogenicznej mieszanki o stosunku 5:5 polichlorku winylu i polialkoholu winylowego przy użyciu ogólnie znanej kąpieli acetalizującej zawierającej 14% kwasu siarkowego, 11% siarczuanu sodowego, 6% formaldehydu i 60% wody. Niektóre z nich, w zależności od ciężaru na jednostkę powierzchni, środka krochmalącego, środka wykańczającego itp., nie wytrzymały próby ognioodporności i wykazały w próbie metodą pionową według normy JIS-L-1079 pozostałość płomienia oraz szeroki zakres zwęglenia.

Poddano również próbom kontrolnym włókna ze 100% polialkoholu winylowego w takiej samej kąpiel acetylującej jak wyżej. Zasłona utworzona z ciętych włókien 3D o długości 64 mm poddanych powyższej obróbce nie wytrzymała powyższej próby ognioodporności.

Przykład II. Do emulsji stanowiącej mieszaninę 3 części polichlorku winylidenu, 29 części polichlorku winylu, 65 części wody, 2 części polialkoholu winylowego, laurylosulfonian sodowy i nadsiarczan potasowy, dodano dalsze 2,6% polialkoholu winylowego w roztworze wodnym (stopień zmydlenia bliski 100% a średni ciężar cząsteczkowy rzędu 1700) oraz tlenku tytanu jako środka matującego. Z przygotowanego roztworu przednego otrzymano metodą przedzenia na mokro jednolicie zmieszane włókno o stosunku polichlorku winylidenu, polichlorku winylu i polialkoholu winylowego wynoszącym odpowiednio 0,4:3,6:6 i zawierające 0,5% TiO_2 .

Otrzymane włókna acetalowano, wyciśnięto dla usunięcia cieczy, płukano, podobnie jak w przykładzie I, z tą różnicą, że w kąpiel acetalującej według przykładu I zastosowano zamiast 7 części chlorku cynowego, 6 części chlorku cynowego. Po czynności bielenia wodnym roztworem polichloranu sodowego (0,2%), przemyto włókna 2% wodnym roztworem węgla sodowego, a następnie wodą, dla skędzierzawienia włókien ciętych 2D. Wytworzone włókna mają wyższe własności mechaniczne, wyższą odporność na działanie ciepła, większą trwałość na działanie światła, oraz wyższą podatność na barwienie w porównaniu z włóknami kontrolnymi, wytworzonym w znanej kąpiel do acetalowania, nie zawierającej chlorku cynowego.

Włókna luźno ściśnięte w postaci sześciangu, wprowadzono do płomienia palnika gazowego, po czym po wyjęciu włókien z płomienia, płomień wygasł natychmiast. Natomiast na włóknach kontrolnych zaobserwowano, że płomień utrzymywał się jeszcze przez chwilę, a pozostała część spalała się dalej.

Przykład III. Do emulsji otrzymanej z polimeryzacji chlorku winylu (30%) w wodnym roztworze polialkoholu winylowego (2,5%) dodano wodny roztwór polialkoholu winylowego (15%) i

częściowo metylowany poliakryloamid o stopniu metylizacji około 50% przygotowując roztwór przedny, który obrabiano dalej według przykładu I, wytwarzając włókna z mieszaniny polimeru o stosunku polichlorku winylu do polialkoholu winylowego i do metylowanego poliakryloamidu wynoszącym 55:40:5 odpowiednio.

Otrzymane włókna zanurzono w kąpeli do acetalowania przygotowanej przez rozpuszczenie 10 części kwasu siarkowego, 10 części siarczanu sodowego, 7 części formaldehydu, 73 części wody i 7 części krystalicznego chlorku cynowego ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), na okres 45 minut, w temperaturze 70°C. Po przeprowadzeniu takich samych czynności bieleńia jak w przykładzie II, acetalowane włókna przerobiono na skądzierzawione włókna cięte. Otrzymane włókna cięte charakteryzowały się wysoką ognioodpornością, płomień nie pozostawał na nich i nie występowało obniżenie ognioodporności nawet po powtarzanej ekstrakcji za pomocą trójchloroetyleny lub gorącej wody.

Przykład IV. Przygotowany roztwór przedny, z 32 części 20% wodnej emulsji utworzonej przez zemulgowanie chlorowanego polietyleny, zawierającego 50% wagowych chlorku, i 65 części 17% roztworu wodnego polialkoholu winylowego, poddano procesowi przedzenia emulsyjnego na mokro, wytwarzając z mieszanki polimerowej włókna zawierające 70% polialkoholu winylowego. Włókna otrzymane w ten sposób co w przykładzie III wykazywały wysoką ognioodporność.

Przykład V. Przygotowano roztwory przedne z wodnej emulsji zawierającej jako główny składnik polichlorek winylu i różne ilości polialkoholu winylowego. Mieszaninę poddano procesowi przedzenia emulsyjnego, a następnie obróbce cieplnej na mokro w temperaturze 95°C, myciu wodą, suszeniu, dwukrotnemu rozciąganiu przy ogrzewaniu w temperaturze 160°C i siedmiokrotnie obróbce cieplnej ostatecznej, w temperaturze 230°C, wytwarzając 4 rodzaje włókien o stosunku polichlorku winylu do polialkoholu winylowego 2:8, 4:6, 6:4 i 8:2.

Otrzymane włókna acetalowano w kąpeli do acetalowania, zawierającej 6% chlorku cynowego, 10% kwasu siarkowego, 10% siarczanu sodowego, 7% formaldehydu i 67% wody, przerobiono na włókna po wymyciu wodą, bieleniu, zobojętnieniu i wymyciu wodą.

Te cztery rodzaje włókien zawierały odpowiednio 2,5%, 1,8%, 1,6% i 1,3% cyny w postaci kwasu cynowego. Wszystkie włókna uległy rozkładowi i zwęgleniu, po wprowadzaniu do płomienia, lecz po wyjęciu z ognia, nie paliły się, wykazując dobrą ognioodporność.

Dla próby starano się przygotować włókna o stosunku polichlorku winylu do polialkoholu winylowego 9:1, ale przygotowanie było wyjątkowo trudne. Z dużymi trudnościami, otrzymano małą ilość włókien, które były słabe i pozbawione praktycznie wartości. Włókna o stosunku polichlorku winylu do polialkoholu winylowego równym 1:9, miały nie zadawalającą ognioodporność pomimo tego, że posiadały zawartość cyny w ilości 2,4%

w postaci kwasu cynowego. Włókna te po wyjęciu z płomienia paliły się dalej.

Przykład VI. Wiązkę włókien Cordelan (nazwa fabryczna Kojiu Co., Ltd.) wykonano metodą emulsyjnego przedzenia na mokro, z emulsji polimeru szczepionego chlorku winylu i alkoholu winylowego oraz wodnego roztworu polialkoholu winylowego (o stosunku całkowitym polichlorku winylu do polialkoholu winylowego równym 50:50). Włókna zanurzono w wodnym roztworze chlorku cynowego o stężeniu cyny 3%, wyciśnięto dla usunięcia pozostałości płynu, przemyto wodą, następnie zobojętniono 20 g/l wodnym roztworem węgla sodowego, przemyto powtórnie wodą i wysuszone. Otrzymane włókna zawierały polichlorek winylu i polialkohol winylu z acetalem w stosunku 5:5 oraz 1,2% cyny w postaci kwasu cynowego w przeliczeniu na główne składniki tworzące włókno.

Włókna wykazywały o wiele wyższą ognioodporność w porównaniu z Cordelanem, nie zawierającym kwasu cynowego, a na tkaninach wykonanych z nich, w próbie ognioodporności, metodą pionową, nie pozostawał płomień (patrz tablica). Ognioodporność była trwała i nie zaobserwowano jej zmniejszania po praniu i czyszczeniu na sucho. Własności mechaniczne, odporność na ciepło, odporność na światło, podatność na barwienie i podobne, nie były niższe niż we włóknach Cordelan nie zawierających kwasu cynowego.

Tabela 1

	Metoda Bostona	Metoda według normy JIS-L-1079		
		czas utrzymywania się płomienia sekundy	czas trwania się płomienia sekundy	odcinek zwęglenia cm
Cordelan nie zawierający kwasu cynowego	0—5	całkowicie spalony	—	całkowicie spalony
Cordelan zawierający kwas cynowy	0	0	0	4—5

Przykład VII. Dla wytworzenia włókien zawierających jako główne składniki polichlorek winylu, polichlorek winylidenu i polialkohol winylowy, przygotowano roztwór przedny przez dodanie 67 części 17% roztworu wodnego polialkoholu winylowego do 33 części mieszaniny emulsyjnej zawierającej jako główne składniki polichlorek winylu (20%) i polichlorek winylidenu (10%) i postępowano tak jak w przykładzie I.

Otrzymane włókna acetalowano w kąpeli acetalującej zawierającej 8% chlorku cynowego, 14%

Tabela 2
Wyniki próby ognioodporności

Próbka	Czy było przeprowadzone mycie lub czyszczenie na sucho tak lub nie	g/m ²	Kontakt z płomieniem przez 60 sekund			Kontakt z płomieniem przez 3 sekundy			Ocena
			czas utrzymywania się płomienia sekundy	czas żarzenia sekundy	odcinek zwęglenia cm	czas utrzymywania się płomienia sekundy	czas żarzenia sekundy	odcinek zwęglenia cm	
Tkanina ze zwykłego Cordelana	nie	180 zasłonowy	0	0	5,0				+
			0	0	5,2	0	0	4,5	
			0	0	5,5	0	0	5,0	
		250 tkanina płaska	0	0	7,0				—
			0	0	8,0	0	0	6,0	
			0	0	10,0	5,0	0	8,0	
		440 tkanina potrójna	0	0	7,0				—
			0	0	8,5	0	0	6,0	
			0	0	10,0	14,6	0	8,2	
Tkanina Cordelanowa zawierająca kwas cynowy	nie	180 zasłonowy	0	0	5,0				+
			0	0	5,2	0	0	4,5	
			0	0	5,5	0	0	5,0	
		250 tkanina płaska	0	0	6,0				+
			0	0	7,2	0	0	6,0	
			0	0	9,0	0	0	8,0	
		440 tkanina potrójna	0	0	8,0				+
			0	0	8,3	0	0	8,0	
			0	0	9,2	0	0	8,0	
Tkanina Cordelanowa zawierająca kwas cynowy	Po dzieścio-krotnym praniu	180 zasłonowy	0	0	5,0				+
			0	0	5,5	0	0	5,0	
			0	0	6,1	0	0	6,5	
		250 tkanina płaska	0	0	7,1				+
			0	0	7,8	0	0	5,2	
			0	0	10,0	0	0	7,1	
	Po dzieścio-krotnym czyszczeniu na sucho	440 tkanina potrójna	0	0	8,0				+
			0	0	9,2	0	0	7,5	
			0	0	10,1	0	0	9,1	
		180 zasłonowy	0	0	5,0				+
			0	0	5,3	0	0	5,0	
			0	0	6,0	0	0	6,0	
	250 tkanina płaska	440 tkanina potrójna	0	0	6,0				+
			0	0	6,5	0	0	5,5	
			0	0	7,9	0	0	6,3	
	440 tkanina potrójna		0	0	8,0				+
			0	0	8,5	0	0	7,3	
			0	0	9,5	0	0	8,2	

kwasu siarkowego, 10% siarczanu sodowego, 7% formaldehydu i 61% wody. Po wymyciu wodą, bieleniu, zobojętnieniu i oczyszczeniu, została wytworzona kompozycja włóknista zawierająca polichlorek winylu, polichlorek winylidenu, polialkohol winylowy i H_2SnO_3 odpowiednio w stosunku 3:1,5:5:0,5, którą przerobiono na tkaninę na drodze przędzenia i tkania.

Otrzymane tkaniny wykazywały dobrą ognioodporność, ponieważ przeszły całkowicie z wynikiem dodatnim próbę ognioodporności bez względu na kształt, ciężar na jednostkę powierzchni i rodzaj czynnika smarującego dla wykończenia. Ognioodporność nie uległa obniżeniu na skutek czyszczenia na sucho ani na skutek prania domowego. Nawet po pięciokrotnym powtórzeniu czyszczenia na sucho albo po pięciokrotnym powtórzeniu prania domowego, włókna przeszły z wynikiem pozytywnym powyższą próbę ognioodporności.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania ognioodpornych włókien, których głównymi składnikami są zawierający chlorowiec polimer o wysokim ciężarze cząsteczkowym i częściowo acetalowany polialkohol winylowy, **znamienny tym**, że włókna utworzone z zawierającego chlorowiec polimeru o wysokim ciężarze

cząsteczkowym i polialkoholu winylowego w stosunku 2:8—8:2 acetaluje się w kwaśnej kąpeli acetalującej zawierającej aldehyd i sól cyny z mocnym kwasem oraz ewentualnie kwas siarkowy i środek przeciw pęcznieniu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do włókna wprowadza się cynę w postaci kwasu cynowego w ilości 0,1—15% wagowych w przeliczeniu na ilość głównych składników.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako zawierający chlorowiec polimer o wysokim ciężarze cząsteczkowym stosuje się polichlorek winylu, szczepiony kopolimer chlorku winylu na polialkohol winylowym, mieszaninę polichlorku winylu i polichlorku winylidenu, kopolimer chlorku winylu i chlorku winylidenu i chlorowany polietylen.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się kąpiel acetalizującą, która zawiera kwas siarkowy i środek przeciw pęcznieniu taki jak siarczan sodu lub siarczan amonu.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że acetalowanie prowadzi się tak, aby stopień acetalizacji wyniósł do 60% molowych.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako aldehyd stosuje się formaldehyd, aldehyd octowy, furfural, glioksal lub benzaldehyd.