



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 24.11.70 (P. 144605)

Pierwszeństw: 25.11.69 Japonia

Zgłoszenie ogłoszono: 15.04.73

Opis patentowy opublikowano: 30.07.1977

MKP D01f 7/02

Int.Cl.² D01F 6/14

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Kuraray Co., Ltd Sakazu (Japonia)

Sposób wytwarzania włókien z polialkoholu winylowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania włókien z polialkoholu winylowego zawierających kwas ortoborowy lub jego sól boranową, przez przedzenie na mokro.

Włókna z polialkoholu winylowego (PAW) przewyższają inne syntetyczne włókna pod względem wytrzymałości na rozerwanie i modułu elastyczności i znalazły ostatnio szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach, na przykład w tworzywach sztucznych wzmacnianych włóknami. Dobrze znany jest fakt, że włókna PAW, które rozciąga się do granicy rozciągliwości i w których zmniejsza się do minimum skurcz, mają bardzo dobrą wytrzymałość na rozrywanie oraz moduł elastyczności. Jednakże, podobnie jak w przypadku innych syntetycznych włókien, własności włókien PAW w wysokich temperaturach ulegają pogorszeniu proporcjonalnie do wzrostu temperatury.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania włókna z polialkoholu winylowego pozbawionego powyższych wad, a zwłaszcza mającego lepszą wytrzymałość na rozciąganie oraz lepszy moduł elastyczności i pełzanie niż znane włókna PAW.

Cel wynalazku osiągnięto przez to, że przygotowany wodny roztwór PAW, który zawiera kwas ortoborowy lub jego sól boranową (roztwór przedziałniczy), poddaje się przedzeniu w koagulującej kąpieli zawierającej wodę, wodorotlenek sodu lub potasu i siarczan sodu, w z góry ustalonej ilości,

2

rozciąga się uformowane włókna pomiędzy rolkami, neutralizuje się kwasem zasady przylegające do włókien, rozciąga się na mokro włókna, przemyna się wodą dla dopasowania zawartości kwasu ortoborowego pozostałego we włóknach do określonego zakresu, odwadnia się i suszy oraz rozciąga na sucho włókna.

Rozciągliwość syntetycznych włókien wzrasta proporcjonalnie do wzrostu temperatury, natomiast obniżają się, wytrzymałość i moduł elastyczności. Łatwo zauważyć, że zjawisko to występuje na skutek zainicjowania przesuwania łańcucha cząsteczkowego włókien w rejonach o małym zagęszczeniu cząstek po podgrzaniu włókien. Przesuwanie to przenosi się do rejonów włókien, gdzie orientacja molekularna jest zagęszczona. Dlatego też dla poprawy własności syntetycznych włókien w wysokich temperaturach, ważną sprawą jest możliwość największe hamowanie ruchu molekularnych łańcuchów. Można to osiągnąć dwoma sposobami, albo przez intensyfikację orientacji molekularnych łańcuchów w takim stopniu, aby przeciwdziałać temu przesuwaniu, albo przez dodawanie do polimeru materiału, który przeciwdziała ruchowi molekularnych łańcuchów. Jednakże te dwa sposoby w przypadku ich oddzielnego stosowania, nie umożliwiają uzyskania włókien o dobrych właściwościach fizyko-mechanicznych.

Stwierdzono, że zasadniczym czynnikiem, który spełnia postawiony cel wynalazku jest struktura

włókien, w której orientacja molekularna łańcuchów jest zagęszczona, ale który zawiera także substancję przeciwdziałającą przedłużaniu molekularnych łańcuchów, tam, gdzie orientacja ta jest stosunkowo luźna. To znaczy, że część lub całość kwasu ortoborowego lub jego soli boranowej zawartych we włóknach może łączyć się z PAW w stosunkowo luźnej orientacji przeciwdziałając przesuwaniu molekularnych łańcuchów powodowanemu przez ogrzewanie. Gdy ilość kwasu ortoborowego lub soli boranowej jest mniejsza od 0,2% wagowych w stosunku do PAW, jest ona niewystarczająca dla ograniczenia przesuwania łańcuchów. Gdy zawartość kwasu ortoborowego lub soli boranowej przekracza 0,8% to uniemożliwia ona powstawanie molekularnych łańcuchów o dużej orientacji, przez co zmniejsza wytrzymałość przędzy.

Koagulująca kąpiel, którą stosuje się w znanym sposobie przedzenia na mokro włókien PAW nie zawierających kwasu ortoborowego lub boranu, jest prawie przesycona siarczanem sodu, gdy stosuje się go w kąpieli jako sól odwadniająca. Występuje to na skutek tego, że włókna zlepiają się ze względu na niedostateczną koagulację, gdy stężenie odwadniającej soli w kąpieli jest mniejsze od 100 g/l.

W kąpieli koagulującej stosowanej w sposobie według wynalazku, zastosowano także wodorotlenek sodu lub potasu w z góry określonej ilości, ułatwiając dzięki temu przedzenie roztworu przedzalniczego zawierającego kwas ortoborowy lub boran. Własności w ten sposób wytwarzanych włókien PAW bardzo mało zależą od temperatury. Często obserwuje się, że gdy zawartość siarcznanu sodu w kąpieli koagulującej jest duża, wówczas istnieje tendencja do wzrostu rozciągliwości.

W porównaniu ze znanymi włóknami PAW, które nie zawierają kwasu ortoborowego, syntetyczne włókna wytwarzane sposobem według wynalazku, mają lepszą rozciągliwość, a ich własności mniej zależą od temperatury.

Radialne opony, w których zastosowano włókna PAW wytwarzane według wynalazku w kordzie warstwy przekładkowej, wykazują doskonałe rezultaty w badaniach uderzeniowych, badaniach przy dużej prędkości, badaniach sił przy skręcaniu, badaniach odporności na zużywanie bieżnika oraz w badaniach trwałości.

Zostało stwierdzone, że wodny roztwór przedzalniczy zawierający kwas ortoborowy lub jego sól boranową może koagulować tworząc syntetyczne włókna PAW wykazujące wytrzymałość na rozciąganie, moduł elastyczności i pelzanie niewiele zależne od temperatury.

Włókno wytworzone sposobem według wynalazku jest przedzone z wodnego roztworu PAW, zawierającego kwas ortoborowy lub jego sól boranową w koagulującej kąpieli, która jest silnie alkaliczna dzięki dodaniu 10 do 100 g/l wodorotlenku sodu lub wodorotlenku potasu i 100 do 330 g/l siarcznanu sodu. Uformowane włókno poddawane jest dalszej obróbce takiej jak rozciąganie na rolkach, neutralizowanie zasadą, przemycanie wodą dla ustalenia zawartości resztkowego

kwasu ortoborowego na włóknach w zakresie od 0,2 do 0,9% wagowych w stosunku do zawartości PAW, odwadnianie i suszenie oraz rozciąganie na sucho.

5 Korzystne jest dodawanie do roztworu przedzalniczego kwasu ortoborowego lub jego soli boranowej w ilości od 1 do 5% wagowych w stosunku do zawartości PAW.

Według wynalazku można stosować kwas ortoborowy lub każdą rozpuszczalną w wodzie jego sól boranową. Każdą sól boranową zasadniczo rozpuszczalną w wodnym roztworze przedzalniczym można stosować, na przykład borany metali alkalicznych takie jak, boran sodowy, boran potasowy itp. Utrzymuje się słabo kwaśny roztwór, korzystnie w zakresie pH od 3 do 5. Wartość pH można regulować w razie potrzeby przez dodawanie do roztworu kwasu. Kwasami które można dodawać do roztworu są na przykład kwasy nieorganiczne takie jak kwas siarkowy, kwas azotowy i kwas solny, kwasy organiczne takie jak kwas octowy, kwas winowy itp. lub kombinacje kwasu organicznego i soli kwasu organicznego, np. kwas cytrynowy i cytrynian sodu, kwas octowy i octan sodu, kwas winowy i winian potasu, kwas winowy i winian sodu itp.

Gdy roztwór przedzalniczy ma wartości pH poniżej 3, wówczas prędkość koagulacji w kąpieli koagulującej zmniejsza się i następuje korozja aparatury ze względu na wysoką kwasowość. Z drugiej strony, gdy wartość pH jest wyższa niż 5, wówczas roztwór jest niestabilny powodując zwiększenie lepkości i bardzo pogarszając warunki przedzenia.

35 Stężenie PAW w roztworze przedzalniczym wynosi korzystnie od 10 do 30% wagowych, średni stopień polimeryzacji PAW wynosi od 1200 do 3500, korzystnie od 1300 do 3000. Roztwór przedzalniczy poddaje się przedzeniu wprowadzając go do silnie alkalicznej kąpieli koagulującej, zawierającej wodę i wodorotlenek sodu lub wodorotlenek potasu w ilości od 10 do 100 g/l oraz siarczan sodu w ilości od 100 do 330 g/l.

W przypadku zawartości wodorotlenku sodu lub wodorotlenku potasu poniżej 10 g/l występują niekorzystne zjawiska, takie jak obniżenie prędkości koagulacji i zmniejszenie rozciągliwości włókien podczas przedzenia. Niekorzystne jest przekroczenie zawartości wodorotlenku sodu lub wodorotlenku potasu ponad 100 g/l, ponieważ żelowanie staje się na skutek obecności zasady tak aktywne, że zmniejsza się zdolność do przedzenia roztworu przedzalniczego powodując pogorszenie takich własności jak wytrzymałość na rozciąganie, moduł elastyczności i pelzanie. Gdy zawartość siarcznanu sodu jest mniejsza niż 100 g/l, wówczas żelowanie dominuje nad odwodnieniem i koagulowaniem na skutek działania siarcznanu sodu. Powoduje to pęcznienie włókien podczas koagulowania, co pogarsza jakość produktu. Z drugiej strony zawartości siarcznanu sodu przekraczające 330 g/l powodują deformowanie przekroju włókien do zasadniczo eliptycznego kształtu, ponieważ odwodnienie i koagulowanie dominuje nad innymi zjawiskami. Zniekształcenie przekroju

włókien jest przyczyną zmniejszenia rozciągliwości.

W ten sposób przedzone włókna poddaje się następnym znanym operacjom takim jak, rozciąganie na rolkach, neutralizowanie alkaliów za pomocą kwasu, rozciąganie na mokro oraz przepłukiwanie w wodzie w celu dostosowania ilości pozostałego na włóknach kwasu ortoborowego od 0,2 do 0,9% wagowych PAW.

Ilość resztkowego kwasu ortoborowego po przepłukaniu wodą powinna wynosić więcej niż 0,2% wagowych PAW, ponieważ przy ilości mniejszej może nastąpić pęcznienie włókien podczas przepłukiwania. Pęcznienie włókien powoduje ich zwiśnięcie, co z kolei może wówczas powodować ich łapanie przez rolki, w wyniku czego występuje niestabilność procesu, pogarszając także własności przędzy, jak wytrzymałość na rozciąganie, moduł elastyczności i pełzanie.

Wad tych nie obserwuje się jednak w sposobie według wynalazku, ponieważ resztki kwasu ortoborowego znajdujące się we włóknach albo reagują z PAW tworząc zewnątrz i zewnątrz cząsteczkowe wiązania poprzeczne wiszące na łańcuchach PAW albo pozostają nieprzereagowane. Jest to jedna z charakterystycznych cech wynalazku. Gdy ilość kwasu ortoborowego przekracza 0,9% wagowych, wówczas rozciągliwość włókien maleje zmniejszając tym samym bezwzględne wartości wytrzymałości na rozciąganie i moduł elastyczności przędzy.

Tak więc wybierając optymalne warunki koagulacji można stabilizować wytwarzanie włókien o dużej rozciągliwości. Ponadto przez takie określenie warunków przepłukiwania wodą, aby utrzymać resztki kwasu ortoborowego w ilości od 0,2 do 0,9% wagowych, korzystnie w zakresie od 0,2 do 0,7% wagowych, otrzymuje się produkty o właściwościach w niewielkim stopniu zależnych od temperatury nie zmniejszając jednocześnie rozciągliwości na sucho.

W sposobie według wynalazku po przepłukaniu wodą, odwodnieniu i suszeniu należy prowadzić rozciąganie na sucho włókien PAW dla uzyskania całkowitego stopnia rozciągnięcia 1300%. Jeżeli całkowity stopień rozciągnięcia jest mniejszy od 1300%, wówczas trudno jest wytworzyć włókna PAW o wyżej opisanych właściwościach. Według wynalazku można rozciągać włókna PAW do całkowitego stopnia rozciągnięcia 1800%.

Własności przędzy otrzymanej z włókien PAW są następujące: wytrzymałość na rozciąganie przy 120°C — co najmniej 7,5 G/den, moduł elastyczności przy 120°C — co najmniej 100 G/den, pełzanie przy 135°C — poniżej 2% (stopień wydłużenia pod obciążeniem 1 G/den w ciągu 60 min.). Włókna zawierają 0,2 do 0,9% kwasu ortoborowego lub soli boranowej. Włókna według wynalazku mają lepsze własności w wysokich temperaturach, niż znane włókna PAW nie zawierające kwasu ortoborowego lub boranu.

Ilość kwasu ortoborowego pozostałego w syntetycznych włóknach mierzy się następująco:

Włókna w ilości około 2 g przeliczając na czysty PAW umieszcza się w tyglu, do którego dodaje

się 0,1 mola/l wodnego roztworu wodorotlenku sodu, pokrywając nim włókna. Po następnym przetrzymaniu tygla w suszarce w temperaturze 105°C w ciągu jednej nocy praży się włókna w piecu elektrycznym w ciągu 60 min. w temperaturze 400 do 500°C. Wówczas włókna z tygla wkłada się do zlewki, do której dodaje się wodny wymiennicz jonowy i utrzymuje w ciągu 60 min. Do zlewki wlewa się kilka kropeli fenoloftaleiny, po czym dolewa się 0,1 mola/l kwasu solnego, aż do zmiany koloru roztworu z czerwonego na żółty. Po utrzymaniu w stanie wrzenia w ciągu 30 do 60 min. roztwór chłodzi się i neutralizuje do pH=7 dodając według potrzeb wodorotlenek sodu lub kwas solny. Dodaje się zlewki mannitu oraz powtórnie neutralizuje się roztwór do pH=7 za pomocą miareczkowania 0,1 mola/l wodorotlenku sodowego. Miareczkowaną objętość V odczytuje się w cm³. Ilość kwasu ortoborowego pozostałego we włóknach oblicza się z następującego wzoru

$$0,62 \cdot f \cdot V$$

W

gdzie W oznacza masę PAW w gramach w próbce odmierzanej według opisanej powyżej metody, a f i V oznaczają odpowiednio wytrzymałość na rozciąganie i miareczkowaną objętość 0,1-molowego wodnego roztworu wodorotlenku sodowego.

Wytrzymałość na rozrywanie lub na rozciąganie na sucho, wysuszonej próbki określa się według JISL 1070. Tak więc próbkę włókien skręca się ośmiokrotnie na długości 10 cm, suszy się w temperaturze 105°C w ciągu 3 godzin i mierzy natychmiast wytrzymałość na rozrywanie dla próbki o długości 20 cm przy prędkości rozciągania 10 cm/min, stosując wytrzymałościomierz mierzący wytrzymałość na rozciąganie przy stałej prędkości wydłużania, w którym powierzchnie szczęk pokryte są warstwą poliuretanu.

Moduł elastyczności uzyskuje się według JISL 1073 z krzywej zależności naprężenia i wydłużenia i wyznaczonej przy określaniu wytrzymałości na rozrywanie na sucho. Dla określenia modułu w temperaturze pokojowej badanie wykonuje się w temperaturze 20°C, podczas gdy dla określenia modułu w wysokiej temperaturze górne i dolne szczęki wytrzymałościomierza utrzymuje się w atmosferze elektrycznego pieca w temperaturze 120°C, a pomiar przeprowadza się aż do zerwania próbki.

W następujących przykładach dalej opisano, określono i porównano włókna z polialkoholu winylowego według wynalazku i sposoby ich wytwarzania. Udziały procentowe określono w procentach wagowych, chyba że wskazano inaczej.

Przykład I. Przygotowano 10 kg wodnego roztworu przedzalniczego zawierającego 1,7 kg PAW o stopniu polimeryzacji 1750 i liczbie zmydlenia 99,5% molowych i 34 g kwasu ortoborowego oraz kwas azotowy w ilości wystarczającej do ustalenia pH=4,3. Roztwór przedzalnicy przepuszczono przez dysze przedzalnicy zawierające 600 otworów o średnicy 0,08 mm do kąpieli koagulującej, zawierającej 30 g/l wodorotlenku sodu i 230 g/l siarczanu sodu.

W ten sposób poddane przedzeniu włókna odbierano z kąpiel z prędkością 10 m/min. i następnie poddano takim operacjom, jak rozciąganie o 100% na rolkach, neutralizowanie w kąpeli zawierającej 70 g/l kwasu siarkowego i 300 g/l siarczuanu sodu, rozciąganie na mokro o 15%, przepłukiwanie wodą dla ustalenia ilości kwasu ortoborowego 0,45%, odwodnienie, suszenie oraz rozciąganie na sucho o 220%. Końcowy produkt rozciągnięto do całkowitego stopnia rozciągnięcia 1500%.

Uzyskany w ten sposób produkt ma wytrzymałość na rozciąganie przy 120°C — 9,3 G/den, moduł elastyczności przy 120°C — 135 G/den i pełzanie przy 135°C — 1,4%.

W tabeli I przedstawiono porównywalne przykłady, które ilustrują wpływ zmian warunków procesu i stężenia kwasu ortoborowego na własności przędzy. Także dla porównania przedstawiono warunki zastosowane w przykładzie I oraz wynikające stąd własności przędzy.

Tabela I

	Przykład I	Porównawcza próbka 1	Porównawcza próbka 2	Porównawcza próbka 3	Porównawcza próbka 4	Porównawcza próbka 5	Porównawcza próbka 6	Porównawcza próbka 7
	1	2	3	4	5	6	7	8
Warunki wytwarzania własności	Materiał:							
	Stopień polimeryzacji PAW	1750	1750	1750	1750	1750	1750	1750
	Liczba zmydlenia PAW % mol	99,5	99,5	99,5	99,5	99,5	99,5	99,5
	Roztwór przędzalniczy:							
	zawartość PAW %	17	17	17	17	17	18	17
	ilość dodawanego kwasu ortoborowego %	2,0	2,2	2,2	2,2	2,2	2,6	2,0
	pH	4,3	4,1	4,1	4,1	4,1	4,0(1)	4,3(2)
	Kąpiel koagulująca:							
	NaOH (g/l)	30	8	110	80	15	40	30
	Na ₂ SO ₄ (g/l)	230	260	150	90	360	220	230
	Kąpiel neutralizująca:				nie nadaje się do przędzenia			
	H ₂ SO ₄ (g/l)	70	70	70	—	70	80	70
	Na ₂ SO ₄ (g/l)	300	300	300	—	300	320	300
	Rozciąganie:							
	stopień całkowitego rozciągnięcia, %	1500	1100(3)	1200(4)	—	1000(3)	1500	1100
	rozciąganie na rolkach, %	100	100	100	—	100	100	100
	rozciąganie na mokro, %	150	150	140	—	150	150	150
	rozciąganie na sucho, %	220	140	192	—	120	220	140
	Ilość resztkowego kwasu ortoborowego, %	0,45	0,51	0,52	—	0,49	0,15	0,46
	Wytrzymałość na rozciąganie przy 120°C, G/den	9,3	6,2	7,0	—	5,4	7,3	6,5
	Moduł elastyczności przy 120°C, G/den	135	72	82	—	63	91	96
	Pełzanie przy 135°C, %	1,4	2,5	2,2	—	3,1	2,3	2,3

Uwagi do tabeli I:

W przykładzie I do porównawczej próbki 1 zastosowano kwas azotowy do ustalenia pH.

(1) — zastosowano kwas winowy do ustalenia pH

(2) — zastosowano kwas octowy i octan sodowy do ustalenia pH

(3) — próbka wykazuje niedostateczną rozciągliwość

(4) — próbka wykazuje niedostateczną zdolność przędzenia.

Przykład II. W ten sam sposób co w przykładzie I wytwarza się włókna PAW zawierające boran sodowy i rozciąga się je do całkowitego stopnia rozciągnięcia 1500% z tym wyjątkiem, że zastosowano boran sodu w ilości 1,5% w stosunku do ilości PAW zamiast kwasu ortoborowego oraz zastosowano kwas winowy zamiast azotowego do ustalenia pH. Otrzymana przędza miała następujące własności: wytrzymałość na rozciąganie przy 120°C — 9,1 G/den, moduł elastyczności przy 120°C — 127 G/den i pełzanie przy 135°C — 1,5%.

Przykład III. Wodny roztwór PAW o stężeniu PAW 15% wagowych i zawierający 150 g PAW o stopniu polimeryzacji 2350 i liczbie zmydlenia 99,5% molowych zmieszano z 30 g kwasu ortoborowego (2% wagowych w stosunku do zawartości PAW) i małą ilość kwasu octowego dla przygotowania roztworu przędzalniczego o pH=4,5. Roztwór ten został poddany przędzeniu w silnie alkalicznej kąpeli koagulującej, głównie w wodnym roztworze zawierającym 40 g/l wodorotlenku sodu i 250 g/l siarczuanu sodu. Po odebraniu przędzy z kąpeli z prędkością 10 m/min poddano ją rozciąganiu na rolkach o 100%, neutralizowaniu, rozciąganiu na mokro o 150%, przemywaniu wodą dla ustalenia resztkowej zawartości kwasu ortoborowego w ilości 0,4% wagowych w stosunku do zawartości PAW, odwodnieniu, suszeniu i rozciąganiu na sucho do 200%. Otrzymana w ten sposób przędza o grubości 1200 den na 600 włókien miała stopień rozciągnięcia równy 1400%. Miała ona następujące własności: wytrzymałość na rozciąganie przy 120°C — 9,2 G/den, moduł elastyczności przy 120°C — 131 G/den, i pełzanie przy 135°C — 1,9%, przy czym końcowy produkt miał lepsze własności w wyższych temperaturach.

Przykład IV. 4,17% wodny roztwór PAW zawierający 100 kg PAW o stopniu polimeryzacji 1750 i liczbie zmydlenia 99,9% molowych zmieszano z 2 kg kwasu ortoborowego (2% wagowych w stosunku do zawartości PAW) i 0,3 kg kwasu octowego (0,005 g oznacza ilość równoważną 100 g PAW) dla przygotowania roztworu przędzalniczego. Wartość pH ustalono na 4,5. Roztwór przędzalniczy przepuszczono przez dysze mające 1000 otworów o średnicy 0,15 mm do koagulującej kąpeli zawierającej 50 g/l wodorotlenku sodu i 200 g/l siarczuanu sodu. Wówczas odbierano włókna z kąpeli z prędkością 10 m/min.

Warunki przędzenia w tym przypadku były bardzo stabilne, gdyż podczas dwutygodniowego prze-

dzienia nie zaobserwowano żadnych trudności takich jak zatykanie dysz. W ten sposób przędzone włókna poddano takim samym operacjom jak w przykładzie III, to jest rozciąganiu na rolkach, neutralizowaniu, rozciąganiu na mokro, przemywaniu wodą dla ustalenia resztkowej zawartości kwasu ortoborowego w ilości 0,5% wagowych w stosunku do zawartości PAW, odwodnieniu, suszeniu i rozciąganiu na sucho. Otrzymana w ten sposób przędza, o grubości 1800 den do 1000 włókien była rozciągnięta o 1400%. Miała ona następujące własności: wytrzymałość na rozciąganie przy 120°C — 9,3 G/den, moduł elastyczności przy 120°C — 134 G/den i pełzanie przy 135°C — 1,8%.

Przykład V. Przygotowano 1 kg wodnego roztworu przędzalniczego 170 g PAW o stopniu polimeryzacji 1750 i liczbie zmydlenia 99,5% molowych, 5,95 g kwasu ortoborowego (3,5% wagowych w stosunku do zawartości PAW) i kwas siarkowy w ilości wystarczającej do ustalenia pH=4. Roztwór przędzalniczy przepuszczono przez dysze do kąpeli koagulującej zawierającej 15 g/l wodorotlenku sodu, i 230 g/l siarczuanu sodu. Otrzymane włókno poddano takiej samej, następnej obróbce jak w przykładzie I dla wytworzenia włókien PAW zawierających 0,5% wagowych kwasu ortoborowego. Wytworzony w ten sposób końcowy produkt wykazywał doskonałe własności w temperaturze 120°C.

Przykład VI. Przygotowano wodny roztwór przędzalniczy o zawartości 17% wagowych PAW o stopniu polimeryzacji 1700 i liczbie zmydlenia 99,5% molowych, 3% wagowych kwasu ortoborowego w stosunku do PAW i 0,2% wagowych kwasu azotowego w stosunku do PAW dla ustalenia pH=4. Roztwór przędzalniczy przepuszczono przez znane dysze zawierające 600 otworów do kąpeli koagulującej w temperaturze 40°C zawierającej 20 g/l wodorotlenku sodu i 250 g/l siarczuanu sodu. Wytworzone w ten sposób włókna rozciągano na rolkach i dalej poddawano operacjom takim jak neutralizowanie kwasem wodorotlenku sodu znajdującego się we włóknach, rozciąganie na gorąco, przemywanie wodą włókien dla ustalenia pozostałej ilości kwasu ortoborowego we włóknach, suszenie i rozciąganie na sucho do całkowitego stopnia rozciągnięcia 1300—1500%.

W tabeli II pokazano własności wytworzonych włókien PAW zawierających różne ilości kwasu ortoborowego.

Tabela II

Zawartość kwasu ortoborowego we włóknach, % w stosunku do PAW	0	0,21	0,36	0,50	0,67	0,85	0,95	1,05
Całkowity stopień rozciągnięcia, %	1200	1500	1500	1500	1500	1400	1200	1140
denier/ilość włókien	1200/ 500	1200/ 600	1200/ 600	1200/ 600	1200/ 600	1280/ 600	1480/ 600	1550/ 600

20°C	wytrzymałość na rozrywanie na sucho G/den	9,7	11,2	11,6	11,7	11,5	10,1	9,8	8,3
	moduł elastyczności, G/den	230	240	245	250	247	230	210	204
120°C	wytrzymałość na rozrywanie na sucho G/den	7,0	8,0	8,5	8,7	8,6	8,5	7,4	7,3
	moduł elastyczności, G/den	70	101	115	120	127	122	96	95

Przykład VII. Przygotowano wodny roztwór przedziałniczy zawierający 17% wagowych PAW o stopniu polimeryzacji 1750 i liczbę zmydlenia 99,9% molowych, 2,8% wagowych kwasu ortoborowego w przeliczeniu na czysty PAW i 0,24% wagowych kwasu winowego w przeliczeniu na czysty PAW dla ustalenia pH=4. Wówczas roztwór przedziałniczy przepuszczono przez takie same dysze jak w przykładzie I do kąpieli koagulującej w temperaturze 45°C zawierającej 30 g/l wodorotlenku sodu i 225 g/l siarczanu sodu. Wytworzone w ten sposób włókna poddano następnym operacjom, takim jak rozciąganie na rolkach, neutralizowanie kwasem wodorotlenku sodu zawartego we włóknach, rozciąganie na mokro, przepłukiwanie wodą włókien dla ustalenia zawartości kwasu ortoborowego w ilości około 0,5%, suszenie i rozciąganie na sucho do całkowitego stopnia rozciągnięcia 1200—1500%. Własności wytworzonych w ten sposób włókien pokazano w tabeli III.

kich przewodów, stosowanych w hydraulicznych urządzeniach i przychodach olejowych, ponieważ rozszerzanie przewodu pod działaniem wewnętrznego ciśnienia jest bardzo małe, ze względu na wysoką wartość modułu elastyczności włókien w wysokiej temperaturze.

Doskonałe własności syntetycznych włókien PAW w wysokiej temperaturze umożliwiają jego stosowanie w całej pełni do kordów opon radialnych i krzyżowych.

Chociaż w powyżej opisanych przykładowych sposobach wytwarzania włókien z polialkoholu winylowego podano konkretne materiały i warunki procesu, to mają one za zadanie tylko ilustrować wynalazek.

Także różne inne polialkohole winylowe, rozpuszczalne w wodzie borany i warunki procesu mogą być wprowadzone z podobnymi wynikami na miejsce przedstawionych w przykładzie.

Tabela III

Zawartość kwasu ortoborowego we włóknach (% w stosunku do PAW)		0,46	0,52	0,48	0,50
Całkowity stopień rozciągania, %		1200	1350	1400	1500
denier/liczba włókien		1200/600	1200/600	1200/600	1200/600
20°C	wytrzymałość na rozciąganie na sucho, G/den	9,7	10,1	11,0	11,5
	początkowy moduł sprężystości G/den	232	230	245	260
120°C	wytrzymałość na rozciąganie na sucho, G/den	7,0	8,0	8,2	8,6
	początkowy moduł sprężystości G/den	76	102	100	127

Syntetyczne włókna z polialkoholu winylowego, wytworzone sposobem według wynalazku, które mają powyżej przedstawione własności w wysokiej temperaturze znajdują szerokie zastosowanie, na przykład do budowy cięgien pasów klinowych i do wzmocnienia giętkich przewodów. Wysoka wytrzymałość na rozciąganie przy rozrywaniu i niewielkie pełzanie tych włókien w wysokiej temperaturze, umożliwiają produkowanie pasów klinowych o wysokiej stabilności wymiarów w trudnych warunkach pracy. Stosując włókna PAW wytwarzane sposobem według wynalazku, znacznie polepsza się jakość wysokociśnieniowych gię-

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania włókien z polialkoholu winylowego zawierających kwas ortoborowy lub jego sól boranową przez przedzenie na mokro, znamienny tym, że przedziałniczy wodny roztwór polialkoholu winylowego zawierający kwas ortoborowy lub jego sól boranową poddaje się przedzeniu a następnie koaguluje się w wodnym roztworze, zawierającym wodorotlenek sodu lub potasu i siarczan sodu dla formowania włókien, które później wyciąga się na rolkach, neutralizuje się, wyciąga na mokro w podwyższonej temperaturze, przepłukuje się wodą dla uzyskania zawar-

tości resztkowego kwasu ortoborowego lub soli boranowej w ilości 0,2—0,9% wagowych polialkoholu winylu, odwadnia się i suszy włókna, a następnie wyciąga się je na sucho i w podwyższonej temperaturze do całkowitego stopnia wyciągnięcia co najmniej 1300%.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że włókna przepłukuje się wodą dla ustalenia zawartości resztkowego kwasu ortoborowego lub soli boranowej w ilości 0,2 do 0,7% wagowych polialkoholu winylowego.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się wodny roztwór przedzalniczy zawierający od 10 do 30% wagowych polialkoholu winylowego i od 1 do 5% wagowych kwasu ortoborowego lub jego soli boranowej w przeliczeniu na polialkohol winylowy.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że

stosuje się roztwór przedzalniczy, którego liczba pH wynosi od 3 do 5.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że liczbę pH roztworu przedzalniczego reguluje się przez dodawanie do niego nieorganicznego kwasu, organicznego kwasu lub mieszaniny organicznego kwasu i soli organicznego kwasu.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się roztwór koagulujący zawierający 10—100 g/l wodorotlenku sodu lub potasu, 100—330 g/l siarczanu sodu oraz wodę.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że włókna wyciąga się na sucho do całkowitego stopnia wyciągnięcia od 1300 do 1800%.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się polialkohol winylu, którego średni stopień polimeryzacji wynosi od 1200 do 3500.