

Wydano 7 marca 1941 r.

201f. 3/14

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 29602.

Kl. 29 b, 3/02.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A. G., Wuppertal-Elberfeld.

Sposób przedzenia włókien sztucznych z wiskozy.

Zgłoszono 26 listopada 1938 r.

Udzielono 15 lutego 1941 r.

Pierwszeństwo: 2 grudnia 1937 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Jak wiadomo przedzenie włókien sztucznych z wiskozy polega na przetłaczaniu ciągłym roztworu wiskozy przez bardzo małe otwory dyszy przędzalniczej do kąpeli koagulującej, czyli do tak zwanej kąpeli przędzalniczej. Przy przedzeniu zachodzą pewne trudności, a mianowicie przerywanie się przędzonych włókien wychodzących z dyszy przędzalniczej, co jest powodowane zanieczyszczaniem się otworków dyszy strąconymi cząstkami celulozy, siarki, żywicy itd. Zanieczyszczenia te zamulają stopniowo dysze przędzalnicze, zmniejszają prześwit ich otworków, a wreszcie zamykają niektóre z nich zupełnie, wskutek czego otrzymuje się nitki o nierównomiernej grubości.

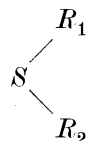
Obecnie wykryto, że zamulaniu się dyszy przędzalniczej oraz zatykaniu się otworków dyszy podczas przedzenia roztworów wiskozy można zapobiegać przez dodawanie do wiskozy substancji kationo-czynnych. Substancje te wytwarza się przez kondensację bezwodną chlorowcowanej ropy naftowej albo chlorowcowanej frakcji ropy naftowej o co najmniej jednym łańcuchu węglowodorowym, złożonym z 8 lub większej liczby atomów węgla, z organicznym siarczkiem z grupy siarczków dwualkylowych, dwuarylowych oraz siarczków alkylo-arylowych.

Ropa naftowa składa się z mieszaniny węglowodorów o składzie chemicznym stosunkowo mało ustalonym. Istnieją jednak

dane, pozwalające przypuszczać, że wszystkie te substancje zawierają człony szeregu metanowego, wielometylenowego oraz uwodornionego szeregu benzenowego. Różnica pomiędzy ropą naftową z rozmaitych źródeł polega na tym, że rozmaite rodzaje ropy naftowej składają się z różnych typów węglowodorów, przy czym ropa zawiera różne ilości zanieczyszczeń o różnym charakterze chemicznym. Destylacja jest głównym sposobem rozkładania ropy naftowej na składniki użytkowe. Przez destylację surowej ropy naftowej otrzymuje się poszczególne frakcje, a mianowicie: benzynę, olej gazowy, naftę, lekkie oleje smarowe, średnie oleje smarowe, ciężkie oleje smarowe, wazelinę w postaci pastowatej lub ciekłej oraz parafinę, co jednak zależy od rodzaju surowej ropy naftowej. Wazelina jest pastowatą mieszaniną węglowodorów podobną do parafiny, ciekła zaś wazelina jest wysoko wrzącą cieczą. Ze wszystkich tych węglowodorów naftowych można wytwarzać w zwykły sposób związki chlorowcowe przy użyciu ewentualnie katalizatorów. Otrzymane związki chlorowcowe dają się kondensować z siarczkami organicznymi, jak to wspomniano powyżej. Wymienione wyżej materiały, np. surową ropę naftową, gazolinę, naftę, oleje smarowe, wazelinę pastowatą, wazelinę ciekłą oraz parafinę przed chlorowcowaniem można rozpuścić np. w czterochlorku węgla, a następnie wprowadzać bezpośrednio chlor, brom itd. w postaci gazowej dopóty, aż w mieszaninie przestanie wywiązywać się ciepło. Przy takim postępowaniu otrzymuje się związki zawierające 25 — 40% chlorowca. Jednakże przez dłuższe wprowadzanie chlorowca można otrzymywać związki zawierające mniej więcej 75% chlorowca. Powstający podczas tej reakcji kwas chlorowodorowy, bromowodorowy itd. należy usuwać przez zobojętnianie. Do mieszaniny można dodawać katalizatorów,

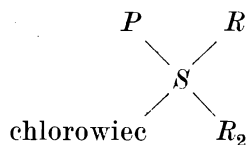
np. żelaza, aby przyspieszyć chlorowcowanie. Chlorowcowanie zachodzi szybciej, jeżeli mieszaninę naświetla się promieniami pozafioletkowymi.

Siarczkami organicznymi, które można kondensować z wyżej wspomnianymi węglowodorami chlorowcowanymi, są: siarczki dwualkylowe, siarczki dwuarylowe oraz siarczki alkyloarylowe o następującym wzorze ogólnym:



w którym R_1 i R_2 oznaczają jednowartościowy rodnik alifatyczny (alkyl) albo aromatyczny (aryl). Przykładami takich siarczków organicznych są: dwumetylosiarczki, dwuetylosiarczki, metyloetylosiarczki, metylopropylosiarczki, dwubutylosiarczki, metylobenzylosiarczki, propylosiarczki, dwubenzylosiarczki, dwufenylosiarczki itd.

Przez kondensację siarczku organicznego z węglowodorem chlorowcowanym opisanej grupy otrzymuje się haloideki sulfonowe o budowie następującej:



gdzie P oznacza łańcuch węglowodoru naftowego. Jeżeli P zawiera łańcuch z 8 lub większej liczby atomów węgla, to otrzymuje się kationoczynny haloidek sulfonowy, który po dodaniu do wiskozy zapobiega zatykaniu się otworków dyszy przedziałniczej. Związkami kationoczynnymi są związki powierzchniowo czynne, które w kationie zawierają łańcuch węglowodorowy o 8 lub większej liczbie atomów węgla. Są one szczególnie korzyst-

ne, ponieważ można ich dodawać do roztworów obojętnych, zasadowych albo kwaśnych, a także do wody twardej. Związki anionocenne, w przeciwieństwie do związków kationocennych, są to związki czynne powierzchniowo, zawierające w anionie mniej lub bardziej długie łańcuchy węglowodorowe (łańcuchy tłuszczowe). Wytrącają się one w postaci kłaczkowatej z obojętnego, zasadowego i kwaśnego wodnego roztworu, a także z wody twardej. Zwykle mydła, oleje sulfonowe, sole sulfonowanych kwasów tłuszczowych są przykładami związków anionocennych. Związki te nie są odpowiednie do dodawania do wiskozy w celu zapobiegania zatykaniu się otworków dysz przędzalniczych. Wyżej opisane związki kationocenne wytwarza się przez ogrzewanie chlorowcowanych związków węglowodorowych, np. surowej ropy naftowej, nafty, olejów smarowych, pastowatej albo ciekłej wazeliny oraz parafiny z siarczkiem organicznym w umiarkowanej temperaturze, najlepiej przy użyciu chłodnicy zwrotnej. Przed ogrzewaniem oba składniki kondensacji można rozpuścić w odpowiednim rozpuszczalniku obojętnym, np. w benzenie, eterze, toluenie itd., a więc w rozpuszczalnikach, które z produktami kondensacji nie mogą wchodzić w reakcję chemiczną. Rozpuszczalnik obojętny można następnie usunąć z produktów kondensacji przez destylację, a siarczek, który nie wszedł w reakcję, można oddzielić od produktu kondensacji przez oddestylowanie, ekstrakcję itd. Surowe produkty kondensacji, a więc związki nieoczyszczone, mogą zawierać szereg różnych produktów kondensacji, których nie potrzeba od siebie oddzielać, tak iż nieoczyszczonych produktów kondensacji, zawierających składniki kationocenne oraz kationonieczne, ze względów oszczędnościowych można dodawać bez dalszego oczyszczania do roztworów wiskozy. Po-

mimo, że te haloidki kationocenne, to jest bromki, chlorki, jodki i fluorki, mogą w roztworach wiskozy wytwarzać zasady sulfonowe oraz sole sulfonowe w kwaśnych kąpielach przędzalniczych, jednakże zachowują one swą aktywność powierzchniową, a wskutek tego również właściwość zapobiegania tworzeniu się inkrustacji. Jeżeli do roztworów wiskozy doda się bardzo drobne ilości tych produktów kondensacji, to właściwości fizyczne, np. wytrzymałość, plastyczność, połysk itd., produktów wytworzonych z wiskozy pozostają praktycznie biorąc zupełnie nie zmienione. Przez zwiększanie zawartości substancji, zapobiegających tworzeniu się inkrustacji, w roztworze wiskozy można wywierać wpływ na właściwości produktów wytwarzanych, np. nadawać im matowość albo większą plastyczność, nie zmniejszając ich pierwotnej wytrzymałości. Z tego względu ilość dodawanej kationocennej substancji należy ustalić uprzednio na podstawie prób. Ilość tej substancji, wynosząca 0,3 — 1 g na litr wiskozy, nie powoduje dostrzegalnej zmiany fizycznych właściwości wytwarzanych z wiskozy produktów, zapewnia natomiast nieprzerwane przędzenie przez długi czas.

Według wynalazku dobrze jest dodawać do kąpeli koagulujących, zawierających cynk, np. do kąpeli, zawierających siarczan cynku, kationocennych związków sulfonowych.

Przykład I. Siarczek etylometylowy ogrzewa się z węglowodorem chlorowcowanym, np. chlorowcowaną ropą naftową, naftą, benzyną itd., przy użyciu chłodnicy zwrotnej, aż do ukończenia kondensacji. 0,4 — 1 g produktu kondensacji dodaje się na każdy litr roztworu wiskozy o zwykłym składzie, poddanego normalnemu dojrzewaniu. Roztwór ten przędzie się następnie do kwaśnej kąpeli koagulującej, np. do kąpeli magnezowo-cyn-

kowej zawierającej glukozę. Dysze przedziałnicze oraz otworki dysz nawet po długotrwałym przedzeniu pozostają czyste.

Przykład II. Siarczek dwubenzylowy kondensuje się z chlorowcowaną parafiną w obecności rozpuszczalnika obojętnego, np. benzenu, bez stosowania wody. 0,05% wagowej tej substancji kationoczynnej dodaje się do kąpeli koagulującej, złożonej z kwasu siarkowego, siarczanu sodowego i siarczanu cynku, i do tej kąpeli przedzie się zwykłą wiskozę. Koagulowanie włókien zachodzi w takiej kąpeli lepiej niż w kąpeli zwykłej, nie zawierającej opisanych substancji kationoczynnych.

Przykład III. Kationoczynnych produktów kondensacji, opisanych w przykładzie I albo II, dodaje się do roztworu wiskozy i do kąpeli przedziałniczej.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób przedzenia włókien sztucznych z wiskozy, zwłaszcza przy stosowaniu zawierających cynk kąpeli koagulujących z kwasu siarkowego, znamienny tym, że do wiskozy albo do kąpeli przedziałniczych albo też do wiskozy i do kąpeli przedziałniczych dodaje się małe ilości kationoczynnych produktów kondensacji, które otrzymuje się przez działanie w nieobecności wody siarczków organicznych na chlorowcowaną ropę naftową lub jej chlorowcowane frakcje o więcej niż 8 atomach węgla w cząsteczce.

V e r e i n i g t e
G l a n z s t o f f - F a b r i k e n A. G.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.