

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 29484.

Kl. 29 b, 3/01.

N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Haga.

Sposób wytwarzania błon i nici przędzalniczych z produktów polimeryzacji butadienu.

Zgłoszono 7 maja 1938 r.

Udzielono 23 grudnia 1940 r.

Pierwszeństwo: 8 maja 1937 r. dla zastrz. 1, 2, 7, 8, 17, 18; 3 lipca 1937 r. dla zastrz. 11; 22 grudnia 1937 r. dla zastrz. 10; 7 kwietnia 1938 r. dla zastrz. 3—6, 9, 12—16 (Niderlandy).

501 f. 7/02

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu wytwarzania błon i nici przędzalniczych z produktów polimeryzacji butadienu.

Znane są sposoby wytwarzania nici z produktów polimeryzacji butadienu, zwłaszcza ze stosowaniem sodu jako katalizatora, przez przedzenie roztworów tych produktów polimeryzacji w odpowiednich rozpuszczalnikach organicznych przez wąskie otworki w pionowej rurze, ogrzanej do wysokiej temperatury, oraz utwardzanie tych nici przez ogrzewanie. Wykonywanie tego sposobu w praktyce jest bardzo trudne, gdyż nie, wytworzona z roztworu produktu polimeryzacji i zawierająca w dalszym ciągu rozpuszczalnik, jest

bardzo słaba, ponieważ zaś jest ona zawieszona właśnie w swym najslabszym punkcie, mianowicie przy otworze dyszy przędzalniczej, przeto ciągle zrywa się. Niedogodność tę można co prawda zmniejszyć przez bardzo szybkie wytryskiwanie roztworu z otworu dyszy przędzalniczej, ale nawet i wtedy nie nadal podlega takiemu wyciąganiu, że tego sposobu nie można stosować w praktyce. Inną wadę tego sposobu stanowi, że po wyprzedzeniu w nici tworzą się bardzo łatwo zgrubienia.

Stwierdzono, że wady powyższe można całkowicie usunąć, tak iż można otrzymać zupełnie równomierne nici stosu-

jąc zabieg ciągły, o ile produkty polimeryzacji butadienu, rozpuszczone w odpowiednim rozpuszczalniku, np. w benzenie, przedzie się do kąpeli koagulującej lub strącającej, zawierającej roztwór, który łatwo miesza się z tym rozpuszczalnikiem, lecz nie rozpuszcza produktów polimeryzacji. Nici, utworzone w tej kąpeli, utwardza się następnie przez ogrzewanie.

Jako rozpuszczalniki produktów polimeryzacji butadienu oprócz benzenu można stosować i inne węglowodory aromatyczne, jak również i węglowodory niearomatyczne, np. piperylen, cykloheksen, cykloheksan, lub nasycone albo nie nasycone węglowodory chlorowane np. $C_2H_2Cl_2$, C_2HCl_3 , $C_2H_4Cl_2$, $CHCl_3$ i CCl_4 , etery, np. eter dwuetylowy i dioksan lub związki pokrewne dioksanowi, np. morfolinę, albo też estry, jak octan etylowy i octan winylowy.

Jako rozpuszczalniki można również stosować wielopierścieniowe heterocykliczne związki azotowe, np. chinolinę, podczas gdy w niektórych przypadkach nadają się również do użytku organiczne związki siarkowe, np. dwusiarczek węgla.

Wybór roztworu lub roztworów koagulujących lub strącających zależy od rozpuszczalnika lub rozpuszczalników, od temperatury, w jakiej odbywa się przędzenie, od stosowanej aparatury, mianowicie od tego, czy przędzenie odbywa się w kierunku w dół, czy też w górę, oraz od charakteru, jaki ma być nadany wytwarzanym niciom.

Na ogół dobrze jest, aby zastosowany rozpuszczalnik i koagulująca lub strącająca kąpiel łatwo się ze sobą mieszały.

W przypadku stosowania węglowodórów lub ich tlenowych albo chlorowcowych pochodnych, jako rozpuszczalników, najodpowiedniejszymi roztworami koagulującymi lub strącającymi, oprócz alkoholu metylowego i alkoholu etylowego, są mię-

dzy innymi inne alkohole, np. alkohol benzylowy, ketony, np. aceton i acetofenon, aldehydy, np. aldehyd masłowy i benzaldehyd. Spośród tych roztworów, które wszystkie należą do grupy obojętnych związków organicznych, zawierających tlen, i posiadają rozmaite szybkości koagulacji, alkohol metylowy, alkohol etylowy i alkohol benzylowy wyróżniają się szybkim działaniem koagulującym.

Z innych związków, które tworzą dobre roztwory koagulujące lub strącające, należy wymienić wodę, anilinę, aminy alkylolowe, jak jedno-, dwu- lub trójetanolaminę, i kwasy karboksylowe, np. kwas octowy. Jako przykłady innych odpowiednich roztworów koagulujących lub strącających można wymienić: metyloanilinę, nitrobenzen, fenylohydrazynę, dwuetyloaminę, wieloaminy, np. orto-, meta- i para-fenylenodwuaminy (pod postacią np. ich soli, np. soli kwasu solnego, stosowanych w razie potrzeby w roztworze wodnym), kwasy sulfonowe, np. kwas benzenosulfonowy.

Można również stosować ewentualnie mieszaniny tych roztworów koagulujących ze sobą lub z innymi substancjami, np. z wodą, z glikolem etylenowym i glicerolem. Przy stosowaniu takich mieszanin stwierdzono, że w pewnych warunkach wywierają one duży wpływ na właściwości wytwarzanych nici.

Do roztworu koagulującego można dodawać również substancji sprzyjających tworzeniu się nici. Jeżeli roztwór ma być zregenerowany po przędzeniu, wówczas jako kąpeli koagulującej należy użyć cieczy, która z łatwością daje się oddzielić od rozpuszczalnika, np. przez destylację, ługowanie lub też w inny sposób.

Stwierdzono następnie, że przy stosowaniu dwuoksanu lub pokrewnych związków, np. morfoliny, jako rozpuszczalnika butadienowych produktów polimeryzacji, koagulacja przebiega wyjątkowo korzyst-

nie, jeżeli jako cieczy koagulującej użyje się wody o temperaturze, która waha się od 0° do 100°C lub wyżej. Do wody można dodawać wszelkich substancji, które wpływają na przebieg koagulacji, np. kwasów, soli, zasad lub mydeł.

Przy stosowaniu wody, jako cieczy koagulującej, i dwuoksanu, jako rozpuszczalnika, prędkość koagulacji jest wyjątkowo duża. Stwierdzono, że przy przedzeniu 6, 7%-owego roztworu produktu polimeryzacji butadienu w dwuoksanie do wody, jako cieczy koagulującej, w temperaturze pokojowej, koagulacja przebiega w przybliżeniu z 10-krotnie większą szybkością, niż w przypadku, gdy przedzie się roztwór produktu polimeryzacji w benzenie do alkoholu etylowego.

Również alkohol metylowy i etylowy oraz 100%-owy kwas octowy są bardzo skutecznymi cieczami koagulującymi wtedy, gdy jako rozpuszczalnik stosuje się dwuoksan.

Zadowolające wyniki otrzymuje się również używając dwuoksanu jako rozpuszczalnika, gdy jako ciecz koagulującą stosuje się nitrobenzen, fenylohydrazynę, dwuetyloaminę, wodny roztwór, zawierający 20% kwasu benzenosulfonowego, i 20%-owy roztwór chlorowodoru o-fenylenodwuaminy.

W przypadku użycia chinoliny, jako rozpuszczalnika, stwierdzono, że koagulację można przeprowadzać w kąpeli koagulującej, składającej się całkowicie lub przeważnie z aniliny. Ponieważ zarówno chinolina, jak i anilina, posiadają wysoką temperaturę wrzenia, takie połączenie jest korzystne zwłaszcza wtedy, gdy koagulacja ma być przeprowadzana w temperaturach powyżej 100°C. Zamiast aniliny jako ciecz koagulującą z dobrym wynikiem można stosować jedno-, dwu- lub trójetanoloaminę przy zastosowaniu chinoliny, jako rozpuszczalnika, chociaż w tym przypadku jako ciecz koagulującą można

stosować również i nitrobenzen, fenylohydrazynę i kwas benzenosulfonowy.

Może się zdarzyć, że nici, wychodzące z kąpeli strącającej, nie są całkowicie skoagulowane i zawierają jeszcze nieco rozpuszczalnika. W tym przypadku nici o większej wytrzymałości na rozrywanie wytwarza się przez poddanie wytworzonej nici przed utwardzaniem jej dodatkowej koagulacji przez zetknięcie jej z tą samą lub inną cieczą koagulującą, z dodatkiem lub bez dodatku specjalnych substancji, z którą to cieczą rozpuszczalnik, zawarty w nici, łatwo się miesza, ale która nie rozpuszcza samej nici. Wskutek dodatkowego traktowania niezupełnie skoagulowanej nici rozpuszczalnik dyfunduje z wnętrza nici do cieczy kąpeli. Po skończonej koagulacji i po poddaniu w ten sposób potraktowanej nici utwardzaniu przez ogrzewanie otrzymuje się na ogół produkty o większej wytrzymałości na rozrywanie, niż w przypadku, gdy koagulacja nie dobiegła do końca.

Kąpiel, do której przedzie się roztwór produktu polimeryzacji według wynalazku niniejszego i w której w razie potrzeby przeprowadza się koagulację dodatkową, może być utrzymywana w temperaturze pokojowej. Jednak w celu przyspieszenia koagulacji kąpiel można ogrzać do umiarkowanej temperatury poniżej 100°C stosując ewentualnie zwiększone ciśnienie.

Przedzenie roztworu produktu polimeryzacji do kąpeli strącającej według wynalazku niniejszego przeprowadza się w dowolny odpowiedni sposób.

Stwierdzono, że przedzenie można przeprowadzać przez wtryskiwanie roztworu produktu polimeryzacji przez jeden koniec pionowej rury o przekroju w kształcie litery V, zaopatrzonej ewentualnie w narządy przewodnicze i wypełnionej alkoholem metylowym lub etylowym albo też inną odpowiednią cieczą koagulującą lub mieszaniną, przy czym jedno ramię tej

rury jest ustawione pionowo; skoagulowane nici wyciąga się z tej rury przez drugi jej koniec. Ponieważ ciężar nici jest praktycznie biorąc zrównoważony przez ciśnienie u dołu kąpieli, więc zbędne jest szybkie przedzenie; szybkość przedzenia zależy w tym przypadku jedynie od odległości pomiędzy otworem wytryskowym i najniższym miejscem rury, ponieważ nie musi być całkowicie skoagulowana na powierzchni, zanim będzie wyciągnięta przez część zagiętą rury. Najodpowiedniejszą szybkość przedzenia w danym urządzeniu określa się najlepiej doświadczalnie.

Stwierdzono również, że jeżeli jednocześnie z przedzeniem naciąga się nici, to roztwór produktu polimeryzacji może być przedzony w rurze pionowej, napełnionej cieczą koagulującą i posiadającej na swym dolnym końcu wąski otwór. Ciecz koagulująca przepływa w dół tej rury i spełnia rolę przewodnicy nici. W ten sposób otrzymuje się cienkie nici, w których cząsteczki są ułożone w kierunku osi włókien, co można stwierdzić ze zwiększenia się podwójnego załamania nici, potraktowanych w ten sposób. Cecha dodatnia tego sposobu przedzenia polega na tym, że można z łatwością stosować duże szybkości przedzenia, np. 60 — 100 m na minutę.

Grubość nici zależy od średnicy otworu przedalniczego dyszy, od stężenia roztworu produktu polimeryzacji, od szybkości przedzenia oraz od szybkości, z którą ciecz koagulująca opuszcza rurę.

Przy użyciu do przedzenia wyżej opisanej rury pionowej można otrzymać łatwo nici o średnicy mniej więcej 0,01 mm.

Dodatkową koagulację wytworzonej nici przeprowadza się w razie potrzeby w ten sposób, że nieć, wychodzącą z kąpieli strącającej, przepuszcza się z taką szybkością przez kąpiel, np. z alkoholu etylowego lub z innej cieczy koagulującej, że resztki rozpuszczalnika całkowicie i łatwo mogą przejść z wnętrza nici do kąpieli;

w tym celu można nawijać również nieć po opuszczeniu przez nią kąpieli strącającej na bęben obrotowy, którego dolna część przechodzi przez kąpiel z cieczą koagulującą, np. alkoholem metylowym.

Skoagulowana nieć jest na ogół lepka i nie może być łatwo obrabiana dalej. Pociąga to za sobą trudności, między innymi przy przerabianiu skoagulowanej nici i przy utwardzaniu, któremu się ją następnie poddaje. Według wynalazku stosuje się rozmaite środki i sposoby w celu usunięcia tych trudności.

Jeden z tych sposobów polega na tym, że skoagulowaną nieć ogrzewa się przez pewien czas w kąpieli z cieczy, która oczywiście nie rozpuszcza tej nici, w temperaturze co najmniej 80°C, a korzystnie powyżej 100°C, i w razie potrzeby pod zwiększonym ciśnieniem. Stwierdzono, że najodpowiedniejszymi cieczami do tego celu są jedno- i wielowartościowe alkohole o wysokiej temperaturze wrzenia, np. pierwszo- lub drugorzędowy alkohol heksylov, heptylov lub oktylov, glikole i glicerol, ketony, estry itd.

Jednakże można stosować również i niżej wrzące ciecze. Dobre wyniki uzyskuje się, jeżeli np. wytworzoną nieć przeprowadza się przez kąpiel z glicerolu w temperaturze 140°C. Traktowanie można przeprowadzać w sposób ciągły lub okresowy. Prosty sposób obróbki polega na tym, że nieć, całkowicie lub prawie całkowicie skoagulowaną, prowadzi się bezpośrednio, bez dodatkowej koagulacji, przez wymienioną wyżej gorącą, ciekłą kąpiel, po której, jeżeli to jest konieczne, nieć utwardza się przez ogrzewanie dla zwiększenia jej wytrzymałości na rozrywanie i zmniejszenie jej wydłużenia.

Inny, prostszy jeszcze sposób, zwalczający trudności, spowodowane lepkością nici, polega na wtyskiwaniu roztworu produktu polimeryzacji przez otwór przedalniczy do kąpieli koagulującej lub strąca-

jące, ogrzanej do temperatury powyżej 100°C, przy czym temperatura odpowiednia wynosi około 140°C. Stwierdzono, że w ten sposób wytworzone nici nie są lepkie, a w każdym razie są znacznie mniej lepkie, niż nici, przędzone do kąpieli koagulującej o temperaturze poniżej 100°C, oraz mogą być przerabiane natychmiast dalej bez żadnej trudności. W tym sposobie można zastosować w razie potrzeby jako kąpiel koagulującą mieszaninę cieczy, która z jednej strony powoduje koagulację (liczne przykłady były podane powyżej), a z drugiej strony zapobiega lepkości utworzonej nici; taką cieczą jest glicerol.

Stwierdzono następnie, że inny sposób wytwarzania nici, nie wykazujących skłonności do lepkości oraz o znacznie zmniejszonej rozciągliwości, polega na tym, że podczas koagulacji albo po niej nici powleka się ochronną powłoką z substancji, zmniejszającej napięcie powierzchniowe i najkorzystniej o charakterze hydrofobowym, np. siarką koloidalną.

Powlekanie skoagulowanych nici powłoką ochronną z substancji, zmniejszającej napięcie powierzchniowe, najlepiej o charakterze hydrofobowym, do którego to celu nadają się najbardziej substancje, które mogą wytwarzać trwałe roztwory koloidalne, jak np. siarka lub siarczki koloidalne, może być przeprowadzane w rozmaity sposób.

Specjalny sposób wytwarzania powłoki z siarki na niciach polega na stykaniu nici, otrzymanej przez koagulację i nadal zawierającej ciecz koagulującą, ze związkiem siarki, który zostaje rozłożony przez ciecz koagulującą z jednoczesnym wydzielaniem siarki.

Według tego sposobu jako związek siarki można stosować chlorek siarki, przy czym traktowanie przeprowadza się najlepiej tak, iż nić, zawierającą jeszcze ciecz koagulującą, przeciąga się przez kąpiel

z chlorku siarki z taką szybkością, że czas zetknięcia jest krótki. Jeżeli czas stykania się nici z chlorkiem siarki nie przekracza około 1 sekundy, wówczas nici te tracą swą lepkość. Stwierdzono, że przy wyjątkowo krótkich okresach stykania się, wynoszących np. mniej niż $\frac{1}{3}$ sekundy, wytrzymałość na rozrywanie i rozciągliwość nici nie zmienia się, jednak przy przedłużeniu okresu stykania się zmniejsza się znacznie rozciągliwość, a zwiększa znacznie wytrzymałość na rozrywanie. Na ogół czas stykania się nie powinien przekraczać jednej minuty, choć korzystniej jest, gdy jest on znacznie krótszy, przy czym stwierdzono, że gdy stykanie się trwa dłużej, wówczas zupełnie zmieniają się właściwości nici tak, iż stają się one twarde, sztywne i nabierają wyglądu słomy.

Traktowanie za pomocą chlorku siarki można również przeprowadzać w ten sposób, że do roztworu produktu polimeryzacji np. w benzenie, dodaje się małą ilość chlorku siarki i następnie przędzie się roztwór do kąpieli koagulującej, np. do alkoholu.

Traktowanie nici, polegające na przeprowadzaniu nici przez kąpiel z chlorku siarki, w przeciągu mniej niż 1 minuty, ma również dodatni wpływ na nici wtedy, gdy nie zachodzi wydzielanie się siarki, jak np. w przypadku, gdy ciecz koagulująca, powodująca rozkład chlorku siarki, została uprzednio usunięta z nici. W rzeczywistości nawet i w tym przypadku stwierdzono całkowity zanik lepkości nici, a w każdym razie jej bardzo znaczne zmniejszenie się, a jednocześnie stwierdzono mniejsze lub większe stwardnienie nici.

Poza tym stwierdzono, że podczas tego traktowania chlorkiem siarki można otrzymywać wyjątkowo dobre wyniki niezależnie od tego, czy jest ono przeprowadzane w takich warunkach, które powodują wydzielanie się siarki. W rzeczywi-

stości, jeżeli szybkość, z jaką nić opuszcza kąpiel, jest mniejsza od szybkości, z jaką wprowadza się nić do kąpeli, wskutek czego nici podlegają małemu naprężaniu lub wcale nie podlegają naprężaniu, to następuje silne sfalowanie i zmarszczenie nici, które nie znika nawet przy później stosowanym utwardzaniu jej. W ten prosty sposób można nadać niciom wygląd włny. Długość jednej fali zmarszczonej nici zależy od naprężenia, wytworzonego w nici w chwili opuszczania przez nią kąpeli z chlorku siarki. Można więc zmieniać długość wzmiankowanej fali przez zmianę tego naprężenia.

Inny sposób powlekania utworzonych nici ochronną powłoką siarkową, który daje wyjątkowo dobre wyniki przy stosowaniu go w celu usuwania lepkości nici, polega na wprowadzaniu do roztworu produktu polimeryzacji oraz do kąpeli koagulującej lub strącającej substancji, z których co najmniej jedna zawiera siarkę i które reagują ze sobą wydzielając siarkę.

Według tego sposobu wytwarzania powłoki siarkowej, posiadającego tę zaletę, że siarka osiada nie tylko na powierzchni nici, lecz częściowo i wewnątrz nici, co jednak wcale nie zmienia wytrzymałości na rozrywanie i rozciągliwości nici, stosuje się reakcje, w wyniku których powstaje siarka koloidalna, przy czym w tych reakcjach wydzielanie siarki przebiega z szybkością, zbliżoną do szybkości koagulacji przy przedzeniu roztworu produktu polimeryzacji w kąpeli koagulującej lub strącającej.

Jako przykłady takich reakcji można wymienić reakcję siarkowodoru z dwutlenkiem siarki, siarkowodoru z wodą chlorową lub bromową, chlorowodoru z żółtym siarczkiem amonu i chlorowodoru z wielosiarczkiem sodu.

W celu wytwarzania ochronnej powłoki można stosować również i takie reak-

cje, które prowadzą do powstawania koloidalnych siarczków albo też substancji koloidalnych, innych niż siarka, np. selenu. Przykładami takich reakcji są reakcje siarkowodoru z zawiesiną wodorotlenku cynku lub trójtlenku arsenu, albo też z roztworem azotanu bizmutu, azotanu kobaltu, azotanu kadmu i tym podobnych soli, dających odpowiednie siarczki, albo też reakcja pomiędzy siarkowodorem i kwasem selenowym (w wyniku której otrzymuje się koloidalną siarkę i selen) albo też reakcja pomiędzy dwutlenkiem siarki i kwasem selenowym, w wyniku której otrzymuje się koloidalny selen.

Która z tych reakcji ma być zastosowana i który z dwóch składników ma być dodany do roztworu produktu polimeryzacji, a który do kąpeli strącającej lub koagulującej, zależy to od użytych rozpuszczalników i cieczy koagulujących, jak również od warunku, że składnik dodany do roztworu produktu polimeryzacji nie powinien reagować z produktem polimeryzacji.

Przy używaniu jako rozpuszczalnika benzenu, a jako cieczy koagulującej — alkoholu etylowego, otrzymuje się zupełnie dobre wyniki przy przedzeniu benzenowego roztworu butadienowego produktu polimeryzacji, w którym to roztworze około 4% wagowych HCl zostało rozpuszczone w 17%-owym (wagowo) roztworze alkoholowym żółtego siarczku amonu, albo też przez przedzenie benzenowego roztworu produktu polimeryzacji, zawierającego około 3% wagowych H_2S w około 30%-owym roztworze SO_2 w alkoholu etylowym. Szybkość koagulacji jest dobra zwłaszcza w ostatnio wymienionym roztworze. Nici, otrzymane w ten sposób, mają żółte zabarwienie dzięki pokrywającej je powłoce siarki i nie są lepkie, w przeciwieństwie do nici, otrzymywanych przez przedzenie benzenowego roztworu produktu polimeryzacji bez dodatku HCl lub H_2S w alkoho-

lu etylowym, w którym został rozpuszczony żółty siarczek amonu lub SO_2 . Powłoka z siarki nie wpływa ani na wytrzymałość na rozrywanie, ani na rozciągliwość nici.

Zamiast powlekać nici ochronną powłoką jednym z powyżej opisanych sposobów, w których związki, obniżające napięcie powierzchniowe, wytwarza się podczas koagulacji nici lub po niej, według wynalazku niniejszego lepkość nici można usunąć przez pokrycie jej cienką warstwą stałej substancji obniżającej napięcie powierzchniowe, np. gliną lub talkiem.

Nici, wychodzące z kąpieli koagulującej lub strącającej, poddane ewentualnie dodatkowej koagulacji i pozbawione lepkości, nie mogą być na ogół użyte w tej postaci jako materiał włókienniczy, ponieważ posiadają zbyt małą wytrzymałość na rozrywanie i zbyt dużą rozciągliwość. Z tych powodów nici te poddaje się na ogół utwardzaniu przez ogrzewanie.

Stwierdzono, że utwardzanie nici może być przeprowadzane w obecności lotnego związku chlorowcowego, najkorzystniej chlorowcowanego węglowodoru aromatycznego, jako katalizatora.

Obecność związku chlorowcowego wpływa katalitycznie na utwardzanie przyspieszając jego przebieg. Zabieg ten może być również nazwany dodatkową polimeryzacją, ponieważ przy ogrzewaniu następuje prawdopodobnie pewne powiększenie cząsteczek. Ze względu na to, jak również ze względu na fakt, że można stosować przy tym niższą temperaturę, osiągnąć można polepszenie barwy produktu. Stwierdzono, że przy przeprowadzaniu utwardzania w określonej temperaturze w obecności związku chlorowcowego otrzymuje się produkty o większej wytrzymałości na rozrywanie, niż w przypadku stosowania ogrzewania bez katalizatora.

Utwardzanie przeprowadza się najlepiej w temperaturach poniżej $150^{\circ}C$, np. w

temperaturze $120 - 130^{\circ}C$. Jeżeli ze względu na zastosowanie nici nie ma obawy o lekkie odbarwienie nici, wówczas utwardzanie może być przeprowadzane w nieco wyższych temperaturach. Jest rzeczą pożądaną, aby utwardzanie przeprowadzane było w atmosferze ubogiej w tlen lub nie zawierającej tlenu, a więc w atmosferze wodoru, bezwodnika kwasu węglowego lub azotu, gdyż stwierdzono, że tlen ma szkodliwy wpływ na wytrzymałość na rozrywanie utwardzanego produktu.

Czas ogrzewania można zmieniać w szerokich granicach, a więc od mniej niż 1 godziny do 10 godzin i dłużej; zależy to od stosowanej temperatury i od katalizatora, jak również od materiału wyjściowego i od pożądanego charakteru produktu końcowego. Ogrzewanie przeprowadza się na ogół pod ciśnieniem atmosferycznym. Jednakże w razie potrzeby można również stosować ciśnienie zwiększone albo zmniejszone; praca pod zmniejszonym ciśnieniem jest korzystna np. wtedy, gdy utwardzane nici są ogrzewane w atmosferze, zawierającej tlen, w powietrzu, ponieważ wtedy szkodliwy wpływ tlenu na właściwości nici zostaje w pewnej mierze zmniejszony.

Jako chlorowcowe produkty, stosowane przy utwardzaniu, należy wymienić chlorowcowe pochodne węglowodorów aromatycznych, np. benzenu, toluenu, ksylenu, przy czym w tym przypadku chlorowiec może być przyłączony do pierścienia aromatycznego lub do bocznego łańcucha alifatycznego, o ile taki istnieje, albo też do obu; jednak można również stosować jako katalizatory chlorowcowane węglowodory alifatyczne lub cykloalifatyczne, np. chlorek etylu, bromek etylu, chlorek propylu i podobne, albo chlorek cykloheksylu lub chlorowcowane etery. Na ogół okazało się, że najbardziej aktywnymi są chlorowcowane węglowodory aromatyczne; dobre zwłaszcza wyniki uzyskano przy

stosowaniu jako katalizatora jednochlorobenzenu.

Na ogół jest rzeczą pożądaną, aby punkt wrzenia związku chlorowcowego, użytego jako katalizator, pod stosowanym ciśnieniem nie był wyższy, a w każdym razie był nieznacznie wyższy od temperatury, w której przeprowadza się utwardzanie, stwierdzono bowiem, że w przypadku stosowania katalizatorów o wyższym punkcie wrzenia znaczne ilości katalizatora pozostają w utwardzanych produktach, co może powodować zmniejszenie wytrzymałości na rozrywanie i do znacznego zwiększenia rozciągliwości.

W celu usunięcia wszelkich resztek katalizatora, które pozostają w utwardzanych niciach, nici te można w razie potrzeby poddawać dodatkowemu ogrzewaniu w niezbyt wysokiej temperaturze, np. w temperaturze 100 — 150°C, i (albo) pod zmniejszonym ciśnieniem.

Ilości katalizatora, stosowane przy traktowaniu, mogą się zmieniać w bardzo szerokich granicach. Na ogół wystarczają bardzo małe ilości, np. kilka procentów, a nawet ułamki procentu, obliczone w stosunku do wagi nici, która ma być utwardzona. Jednak w razie potrzeby można dodawać większe ilości katalizatora, np. 10% lub więcej.

Utwardzanie wykonywa się w zabiegu ciągłym, przeprowadzając nić przez przestrzeń ogrzaną do pożądanej temperatury, przy czym przestrzeń tę wypełnia się (najlepiej) atmosferą obojętną, do której dodaje się nieznaczną ilość związku chlorowcowego, tak iż po opuszczeniu tej przestrzeni nici wykazują pożądane właściwości. Utwardzanie można również przeprowadzać w sposób okresowy lub półciągły.

W przypadku, gdy nici, które zostały pokryte ochronną powłoką jednym z opisanych wyżej sposobów, mają być utwardzane przez ogrzewanie, wówczas utwardzanie to powinno być przeprowadzane

bezpośrednio po tym pokrywaniu, mianowicie, gdy powłoka ochronna nie wywiera szkodliwego działania na nici. Jednakże, jeżeli działanie to zachodzi, wówczas utwardzanie należy przeprowadzać w takich warunkach, aby to działanie ujemne nie mogło mieć miejsca, a w każdym razie, aby w praktyce nie miało miejsca; tak więc w przypadku, gdy nici zostały pokryte powłoką z siarki, utwardzanie przeprowadza się w ten sposób (np. przez obróbkę w podgrzanej kąpeli z glicerolu), aby nie wywołać wulkanizacji. W razie potrzeby powłokę ochronną można następnie usunąć, co w przypadku powłoki siarkowej skutecznie się przez wymycie nici rozcieńczonym roztworem siarczku sodu. Zamiast natychmiastowego utwardzania nici, zaopatrzonych w ochronną powłokę, można je najpierw potraktować w taki sposób (np. przez ogrzewanie w kągu krótkiego czasu w kąpeli z glicerolu), że nici te bez powłoki nie są lepkie, lecz nie są jeszcze dostatecznie utwardzone, na skutek czego po usunięciu powłoki nici zostają ostatecznie utwardzone w pożądanej mierze.

Aczkolwiek w sposobie niniejszym jako materiał wyjściowy wskazane jest stosowanie polimerów butadienu, to jednak można stosować też produkt polimeryzacji mieszanin butadienu i węglowodorów dienowych lub mieszać polimery butadienu z produktami polimeryzacji węglowodorów dienowych. Można również mieszać polimery butadienu z produktami polimeryzacji o różnym charakterze, przy czym można stosować polimery butadienu z pochodnymi winylowymi.

Do roztworów produktów polimeryzacji można dodawać środków uplastyczniających, wypełniających, substancji obniżających zapalność i tym podobnych.

Wytwarzanie nici lub włókien zabarwionych przeprowadza się w bardzo prosty sposób przez dodawanie do roztworu

produktu polimeryzacji barwnika, który rozpuszcza się w tym rozpuszczalniku; aby zapobiec porywaniu większej części barwnika przez rozpuszczalnik, wydzielający się z nici, stosowane barwniki powinny być nierozpuszczalne, a w każdym razie bardzo słabo rozpuszczalne w kąpielach, używanych do pierwszej koagulacji i do koagulacji dodatkowej. W ten sposób otrzymuje się równomiernie wybarwione nici bez konieczności stosowania oddzielnego zabiegu barwienia.

Nici, wytwarzane sposobem według wynalazku, posiadają dużą wytrzymałość na rozrywanie i jednocześnie są dostatecznie rozciągliwe, tak iż można je stosować jako materiał włókienniczy (sztuczny jedwab, sztuczna wełna, materiał do wiązania, materiał izolacyjny i podobne). Nici mogą być również cięte w celu wytworzenia przedziwa, z którego przedzie się nici tkackie.

Poniżej podaje się kilka przykładów wykonywania sposobu według wynalazku.

Przykład I. Produkt polimeryzacji, otrzymany przez polimeryzację 95%-owego butadienu w autoklawie w temperaturze 15 — 20°C w obecności 5%-sodu, jako katalizatora, rozpuszcza się po obróbie w benzenie uzyskując 10%-owy roztwór; otrzymany roztwór odsącza się dokładnie, aby usunąć składniki nie rozpuszczone. Czysty roztwór produktu polimeryzacji wytryskuje się przez otwór przedzalniczy do pionowego ramienia rury o przekroju podłużnym w kształcie litery V, której całkowita długość wynosi około 1,75 m i która jest wypełniona alkoholem metylowym lub etylowym. Nić, skoagulowana w czasie wtryskiwania do tej kąpeli, przesuwana się w dół w jednym ramieniu i w górę w drugim ramieniu i zostaje wyciągnięta z rury przez jej drugi koniec. Szybkość, z którą nić jest wyciągana, może być równa lub większa od szybkości przedzenia. W tym ostatnio podanym przy-

padku nić jest również wyciągana. Czynność tę można również wykonywać oddzielnie. Kolanko rury jest zaopatrzone w kilka wałków, które służą jako prowadnice nici w rurze. Alkohol doprowadza się stale w kierunku przeciwnym do kierunku ruchu nici.

Szybkość przedzenia ustala się tak, że nić zostaje całkowicie skoagulowana po wierzchu i pozostaje w środowisku alkoholowym jedynie tak długo, aż osiągnie kolanka rury; zupełnie zadowolająca jest szybkość 5 — 6 m na minutę.

Nić, wyciągana z rury, nie jest jeszcze wewnątrz całkowicie skoagulowana; zostaje ona nawinięta na obrotowy bęben, który podczas obrotu przesuwana się w kierunku osi tak, iż nici nakładają się na bęben jedna obok drugiej. Dolna część bębna jest zanurzona w kąpeli alkoholowej tak, iż nici stykają się stale z alkoholem. W czasie tego zabiegu benzen przenika z wnętrza nici do alkoholu.

W ten sposób obrobiona nić, która posiada małą wytrzymałość na rozrywanie, lecz bardzo dużą rozciągliwość (kilkaset %), zostaje utwardzona przez ogrzewanie w ciągu 50 — 60 minut w temperaturze 120 — 130°C w atmosferze dwutlenku węgla, do którego dodano kilka dziesiątych procentu jednoclorobenzenu.

Dzięki temu utwardzaniu otrzymuje się nić o wytrzymałości na rozrywanie, wynoszącej powyżej 3 kg/mm², o rozciągliwości 5 — 10% oraz o właściwościach pożądanых i niezbędnych w materiale włókienniczym lub podobnym.

Przykład II. Mniej więcej 7%-owy roztwór produktu polimeryzacji butadienu w dioksanie przedzie się w temperaturze około 18°C przez otwór przedzalniczy do pionowej rury o wewnętrznej średnicy około 8 cm i o długości około 150 cm, wypełnionej wodą jako cieczą koagulującą. Dolna część rury jest zwężona i przechodzi w wąską rurkę o wewnętrznej śred-

nicy około 3 mm i o długości około 4 cm, która sięga poniżej poziomu kąpieli, wypełnionej wodą jako cieczą koagulującą. Nici, wychodząca przez dolny otwór, jest wyprowadzana z kąpieli i przechodzi po jednym lub kilku wałkach prowadniczych. Ciecz koagulującą pompuje się do górnej części pionowej rury z taką szybkością, że szybkość zasilania jest zasadniczo równa szybkości opróżniania przez wąską rurkę i dolny koniec, dzięki czemu poziom cieczy w rurze pozostaje stały.

Górna część pionowej rury jest zaopatrzona w rurę wewnętrzną, otaczającą otwór przedziałniczy; rura ta ma przekrój nieco stożkowy i jej górny koniec wystaje poza górny koniec rury zewnętrznej.

Ciecz koagulującą wprowadza się do rury od góry za pomocą rury o przekroju pierścieniowym, zaopatrzonej w małe otworki, rozmieszczone na przemian na stronie zewnętrznej i wewnętrznej, przy czym otworki zewnętrzne znajdują się w odległości około 1 mm od rury zewnętrznej, a otworki wewnętrzne znajdują się w odległości około 1 mm od rury wewnętrznej. Zetknięcie z przepływającą cieczą odbywa się jedynie przez dolny otwór w rurze wewnętrznej, ciecz zaś koagulująca w rurze wewnętrznej nie porusza się, w wyniku czego nie zakłóca przebiegu tworzenia się nici w otworze przedziałniczym, mieszczącym się w rurze wewnętrznej. Aby zapobiec zbyt mocnemu stałemu mieszaniu się cieczy, zawartej w mniej lub więcej zamkniętej przestrzeni rury wewnętrznej, z rozpuszczalnikiem roztworu produktu polimeryzacji, do wewnętrznej rury wprowadza się stale nieznaczne ilości świeżej cieczy koagulującej, podczas gdy w miejscu, znajdującym się u szczytu urządzenia i pomiędzy dwiema rurami, usuwa się stale taką samą ilość rozpuszczalnika, zmieszanego z cieczą koagulującą.

Przy przedzeniu roztworu produktu

polimeryzacji do kąpieli koagulującej nici zostaje skoagulowana i opada w dół. W chwili, gdy nici dotknie dolnej wąskiej części rury, zostaje ona dalej prowadzona przez szybko płynącą ciecz koagulującą, w wyniku czego następuje wyciągnięcie nici.

Szybkość przedzenia przy wyjściu z otworu przedziałniczego wynosi około 10 m na minutę, podczas gdy szybkość ta w dolnym końcu rury wynosi około 60 m na minutę, co dowodzi, że nastąpiło wyciągnięcie nici, wynoszące około 600%. Średnica nici na początku wynosiła około 0,1 mm, a średnica nici wyciągniętej wynosi około 0,01 mm. W ciągu około 30 minut otrzymano około 1800 m nici, przy czym w ciągu tego okresu nici nie przerwała się ani razu.

Podobnie korzystne wyniki uzyskuje się w opisanym urządzeniu przy przedzeniu 14%-owego benzenowego roztworu produktu polimeryzacji do alkoholu, jako cieczy koagulującej.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania błon i nici przedziałniczych z produktów polimeryzacji butadienu, znamienny tym, że roztwory produktów polimeryzacji przedzie się do kąpieli koagulującej lub strącającej, składającej się z cieczy, wraz z dodatkami lub bez nich, najlepiej szybko mieszającej się z zastosowanym rozpuszczalnikiem, lecz nie rozpuszczającej produktów polimeryzacji, po czym wytworzone nici utwardza się przez ogrzewanie.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako ciecz koagulującą lub strącającą stosuje się związki organiczne, zawierające tlen, np. alkohole, ketony lub aldehydy.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako ciecz koagulującą lub strącającą stosuje się wodę lub kwasy karbonowe, np. kwas octowy.

4. Sposób według zastrz. 3, znamien-ny tym, że jako rozpuszczalnik produktów polimeryzacji stosuje się dioksan lub podobny związek, np. morfolinę.

5. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tym, że jako kąpiel koagulującą lub strącającą stosuje się anilinę, etanoloami-nę, nitrobenzen, fenylohydrazynę, wielo-aminę, np. fenylenodwuaminę, lub kwas sulfonowy.

6. Sposób według zastrz. 5, znamien-ny tym, że jako rozpuszczalnik produktów polimeryzacji stosuje się wielopierścienio-ny heterocykliczny związek azotowy, np. chinolinę.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, zna-mienny tym, że nić lub podobny produkt po opuszczeniu przezeń kąpeli koagulują-cej lub strącającej poddaje się dodatko-wej koagulacji przez zetknięcie go z cie-czą lub mieszaniną cieczy, z którą rozpusz-czalnik, znajdujący się nadal w nici lub podobnym produkcie, miesza się łatwo, lecz która nie rozpuszcza nici lub podob-nego produktu.

8. Sposób według zastrz. 1 — 7, zna-mienny tym, że roztwór produktów poli-meryzacji wtryskuje się przez jeden ko-niec do rury pionowej o przekroju po-dłużnym w kształcie litery V, wypełnio-nej cieczą koagulującą lub strącającą, a skoagulowaną nić lub podobny produkt wyprowadza się z rury na zewnątrz przez jej drugi koniec, przy czym szybkość prze-dzenia reguluje się w ten sposób, że nić zostaje całkowicie skoagulowana po wierz-chu, zanim osiągnie kolanka rury.

9. Sposób według zastrz. 1 — 7, zna-mienny tym, że roztwór produktu polime-ryzacji przedzie się do pionowej rury, wypełnionej cieczą koagulującą lub strą-cającą i zaopatrzonej na dolnym końcu w wąski otwór wylotowy, przez który szyb-ko przepływa ciecz, przy czym wytworzo-na nić lub podobny produkt zostaje przez nią prowadzona i wyciągana.

10. Sposób według zastrz. 1 — 9, zna-mienny tym, że koagulację przeprowadza się w kąpeli koagulującej lub strącającej, ogrzanej do temperatury mniej więcej 100°C.

11. Sposób według zastrz. 1 — 9, zna-mienny tym, że wytworzoną nić lub po-dobny produkt ogrzewa się po koagulacji, lecz przed ewentualnym utwardzaniem, przez pewien czas w kąpeli z cieczy, utwo-rzonej albo składającej się najlepiej z wy-soko wrzącego alkoholu, np. glicerolu, przy czym ogrzewanie przeprowadza się w tem-peraturze co najmniej 80°C, najlepiej po-wyżej 100°C.

12. Sposób według zastrz. 1 — 9, zna-mienny tym, że podczas koagulacji wy-tworzonej nici lub podobnego produktu lub po tej koagulacji nić lub produkt po-krywa się ochronną powłoką z substancji, zmniejszającej napięcie powierzchniowe, najkorzystniej o charakterze hydrofobo-wym, np. z siarki koloidalnej.

13. Sposób według zastrz. 12, zna-mienny tym, że nici lub podobny produkt, wytworzony za pomocą koagulacji i za-wierający nadal ciecz koagulującą, styka się ze związkiem siarki, który zostaje roz-łożony za pomocą cieczy koagulującej z wydzieleniem siarki.

14. Sposób według zastrz. 12, zna-mienny tym, że do roztworu produktu po-limeryzacji i do kąpeli koagulującej lub strącającej dodaje się substancji, z któ-rych przynajmniej jedna zawiera siarkę i które reagują ze sobą wytwarzając siar-kę lub koloidalne siarczki.

15. Sposób według zastrz. 1 — 11, znamien-ny tym, że wytworzone nici i po-dobne produkty przepuszcza się przez ką-piel, zawierającą chlorek siarki, wskutek czego na niciach stale osiada wydzielona siarka, przy czym nici styka się z kąpielą przez czas krótki, najlepiej znacznie krót-szy od jednej minuty.

16. Sposób według zastrz. 15, zna-

mienny tym, że nici lub podobne produkty wyciąga się z kąpeli z chlorkiem siarki z szybkością znacznie mniejszą od szybkości doprowadzania ich do tej kąpeli.

17. Sposób według zastrz. 1 — 16, znamienny tym, że obróbkę utwardzającą przeprowadza się ogrzewając nici lub podobny produkt w atmosferze, nie zawierającej lub zawierającej niewiele tlenu, w obecności małej ilości związku chlorowcowego, najlepiej chlorowcowanego węglowodoru aromatycznego, np. jednochlorobenzenu, jako katalizatora, o punkcie

wrzenia, najlepiej nie wyższym lub nieznacznie wyższym od temperatury utwardzania.

18. Sposób według zastrz. 17, znamienny tym, że ogrzewanie przeprowadza się w temperaturze poniżej 150°C, np. w temperaturze 125 — 130°C.

N. V. D e B a t a a f s c h e
P e t r o l e u m M a a t s c h a p p i j.
Zastępca: inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.