



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

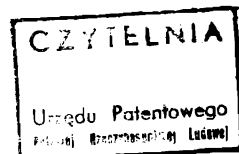
Zgłoszono: 24.05.79 (P. 215822)

Pierwszeństwo: 25.05.78 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 11.02.80

Opis patentowy opublikowano: 15.03.1984

Int. Cl.³ D01F 2/20



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: International Paper Company, Nowy Jork
(Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania rurkowatych włókien wiskozowych o wysokiej wytrzymałości i wysokiej karbikowatości

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania rurkowatych włókien wiskozowych o wysokiej wytrzymałości i wysokiej karbikowatości, które zachowują swą rurkowatą strukturę po zanurzeniu w wodzie i które są zasadniczo nieodwracalne w tym sensie, że pozostają wewnątrz puste i nie zapadają się nawet po powtarzanych cyklach suszenia i prania. Włókna te także wykazują wysoką karbikowatość, rzędu co najmniej około 20 karbików na 2,5 cm, korzystnie 25—30 karbików na 2,5 cm, po zanurzeniu w wodzie i wysuszeniu bez naciągu.

Puste wewnątrz (rurkowate) włókna wiskozowe znane są w technice. Znajdują one znaczne zastosowania w produkcji papieru i wyrobów nietkanych. Wytwarza się je przez zastosowanie czynnika porotwórczego, takiego jak węglan sodowy lub kwaśny węglan sodowy, w procesie produkcji włókien wiskozowych. W dotychczas znanych procesach wiskozę zawierającą czynnik porotwórczy przędzie się do konwencjonalnej kwaśnej kąpieli przędzalniczej, w której z czynnika porotwórczego wyzwala się gazowy tlenek węgla, powodując spienienie lub zwiększenie średnicy włókna do wielkości kilkakrotnie przekraczającej ich właściwą średnicę.

Opisane w szeregu patentach, procesy tego typu, wykazują wspólną wadę tego rodzaju, że suszenie włókien, powoduje zapadanie się ścianek włókien i w większości przypadków wiązanie ich

2

wiązaniem wodorowym, w wyniku czego uzyskuje się włókno płaskie, o charakterze taśmy. Inne procesy, w toku których wytwarza się zasadniczo biorąc nieodwracalne włókno rurkowate, wykazują wadę niedostatecznej karbikowatości, tak, że włókna takie trudne są w melanzowaniu z innymi włóknami i wykazują złą charakterystykę zgrzeblania — włókna nie szepiają się dostatecznie dobrze między sobą, aby utworzyć dostatecznie mocne pasmo dla przeróbki na przędzę. W przemyśle włókien sztucznych dąży się do uzyskania pustych wewnątrz włókien wiskozowych, które nie zapadałyby się przy suszeniu i które wykazywałyby karbikowatość dostateczną dla przetwarzania ich przez operację zgrzeblania oraz jednolitego melanzowania z innymi włóknami.

W opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3626045 przedstawiono sposób rozdymania włókien wiskozowych, w którym problem zapadania się ścianek włókna przy suszeniu próbuje się rozwiązać dodając do wiskozy przed przędzeniem poliglikol etylowy w ilości 0,75—2,0% wagowych w przeliczeniu na celulozę. Otrzymane w ten sposób rurkowate włókna wiskozowe można po uformowaniu suszyć bez zapadania się ścianek. Jednak produkt wykazuje niską karbikowatość, rzędu około 12 karbików na 2,5 cm, w wyniku czego jest trudny do zgrzeblania i melanzowania z innymi włóknami.

W opisach patentowych takich jak brytyjski

nr 945306; brytyjski nr 1393778 oraz St. Zjedn. Ameryki nr 2013491, przedstawiono różne sposoby obróbki wyrobu przy wytwarzaniu rurkowatych włókien, ale żaden z tych opisów nie podaje ani nie sugeruje sposobów, które pozwalają uzyskać rurkowate włókno wiskozowe o wysokiej wytrzymałości, zasadniczo nieodwracalne w tym sensie, że nie zapada się przy suszeniu.

Brytyjski opis patentowy nr 488500 przedstawia sposób wytwarzania rurkowatych włókien z octanu celulozy, przez wytłaczanie octanu celulozy do środowiska łatwotopnego rozpuszczalnika, w wyniku czego w skomplikowany sposób powstaje wewnątrz puste włókno.

W opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3418405 przedstawiono sposób wytwarzania płaskich włókien wiskozowych przez wytłaczanie spienionej wiskozy do środowiska zawierającego modyfikator, taki jak glikol polietylenowy. Celem metody jest wytworzenie rurkowatego włókna, które bardzo łatwo zapada się i tworzy włókno płaskie, jest to zatem zamierzenie przeciwne niż w sposobie według wynalazku.

Brytyjski opis patentowy nr 1393778 przedstawia wytwarzanie zapadniętych włókien o przekroju nie kolistym, co nie jest przedmiotem niniejszego wynalazku, a sposobem całkowicie odmiennym od sposobu według wynalazku.

W japońskich opisach patentowych nr 9536 i nr 9537 opisano sposób wytwarzania rurkowatych włókien wiskozowych. W procesach tych nie stosuje się węgla sodowego ani kwaśnego węgla sodowego, ani jakiegokolwiek innego związku chemicznego, który w zetknięciu z kwaśną kąpielą przedzalnica wydziela czynnik porotwórczy. Koncepcja ta przewiduje wykorzystanie jako środka porotwórczego CS_2 wydzielającego się podczas rozkładu w kąpieli przedzalnicej. Ponieważ jest to powolny proces spieniania, potrzebne są środki powierzchniowo czynne w celu zmniejszenia napięcia powierzchniowego i umożliwienia utworzenia większych pęcherzyków. W opisie tym nie tylko całkowicie odmienny jest proces wytwarzania rurkowatych włókien, ale zarazem sposób ten nie zapewnia wytworzenia rurkowatych włókien o wysokości karbikowości.

Japoński opis patentowy nr 20164 opisuje lite włókno wiskozowe o wysokiej karbikowości, charakteryzujące się wysoką odpornością na działanie wody. Sposób ten nie odnosi się do rurkowatego włókna wiskozowego, tylko do litego włókna wiskozowego.

Wysoką karbikowość uzyskuje się dzięki stosowaniu różnych środków pomocniczych takich jak jednoaminy, polimery tlenku alkilenu i związki dwuwartościowych metali łącznie z warunkami prowadzenia procesu.

W opisach patentowych St. Zjedn. Ameryki nr 3632468 i nr 3793136 również opisano sposób wytwarzania litego włókna wiskozowego o wysokiej karbikowości. Ta koncepcja nie obejmuje wytwarzania rurkowatych włókien wiskozowych, tylko wyłącznie litych włókien wiskozowych o wysokiej karbikowości. Polega ona na otrzymaniu

wysokiej karbikowości poprzez obróbkę w środowisku zasadowym, wówczas, gdy włókna znajdują się w stanie odprężonym po rozciągnięciu i częściowym zregenerowaniu.

Podobnie w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3720743 opisano wytwarzanie litych włókien wiskozowych o wysokiej karbikowości w sposób odmienny od niniejszego wynalazku.

Zgodnie z wynalazkiem wady konwencjonalnych znanych metod wytwarzania spiekanych rurkowatych włókien wiskozowych usunięto dzięki zastosowaniu specjalnych warunków. Parametry procesów omówiono poniżej w opisie i przykładach.

Znany jest sposób wytwarzania ulepszonych rurkowatych włókien wiskozowych, które nie zapadają się po suszeniu i praniu. Pomimo, tego, rurkowate włókna wiskozowe nie wykazują wysokiego stopnia karbikowości, który charakteryzuje włókna wiskozowe według wynalazku. Włókna te posiadają około 12 karbików na 2,5 cm.

Rurkowate włókna wiskozowe wytwarzane sposobem według wynalazku nie zapadają się po wysuszeniu, jak również nie zapadają się nawet po szeregu cykli suszenia i prania. W sposobie według wynalazku liczba uzyskiwanych powtarzalnie rurkowatych włókien przekracza 90, a nawet 95%.

Włókna wytwarzane w korzystnej postaci sposobu według wynalazku nie tylko zachowują trwałą strukturę wewnątrz pustą, lecz również wykazują wysoką wytrzymałość i wysoką karbikowość, umożliwiające łatwe zgrzeblenie i jednolite melanzowanie z innymi włóknami. Włókna wytwarzane sposobem według wynalazku mają właściwości podobne jak przemysłowy sztuczny jedwab o wysokim module w stanie mokrym i zbliżone do właściwości bawełny.

Przedmiotem wynalazku jest sposób ciągłego wytwarzania rurkowatych włókien wiskozowych o wysokiej wytrzymałości, odpornych na zapadanie się przy suszeniu i praniu, które posiadają duże ciągle przestrzenie międzyściankowe i wykazują wysoką karbikowość, przekraczającą około 20 karbików na 2,5 cm, przy czym wartość średnia leży pomiędzy około 25 a 30 karbików na 2,5 cm. Ponadto włókna te charakteryzują się dużą objętością albo siłą krycia i mają zastosowanie w produkcji wyrobów nietkanych lub odzieży zewnętrznej.

Włókna wiskozowe wytworzone sposobem według wynalazku mają miękkie, przyjemny chwyt i zachowują swą rurkowatą strukturę po zanurzeniu w wodzie i wysuszeniu. Ponadto wykazują wysoką absorpcję wilgoci, stanowią dobrą izolację cieplną i posiadają wysokie własności dielektryczne. Wykazują one wytrzymałość na rozciąganie powyżej 3 g/denier podczas badania w atmosferze kondycjonowanej i powyżej 1,5 g/denier podczas badania w stanie mokrym.

Załączony rysunek stanowi zdjęcie z mikroskopu wiązki rurkowatych włókien według wynalazku powiększonych 1500 razy, gdzie wyraźnie widoczna jest struktura włókien.

Rurkowate włókna wiskozowe wytworzone sposobem według wynalazku zachowują swą wew-

natrz pustą strukturę i mogą być zasadniczo nieodwracalne w tym sensie, że nie zapadają się nawet po powtarzających się zabiegach suszenia i prania. Włókna te wykazują także wysoki stopień karbikowatości, przekraczający ilość 20 karbików na 2,5 cm. Otrzymywane w ten sposób włókna wiskozowe charakteryzują się miękkim, przyjemnym chwytem, wysoką absorpcją wilgoci i dużymi, ciągłymi przestrzeniami międzysciankowymi oraz łatwością zgrzeblenia i melanzowania z innymi włóknami sztucznymi lub naturalnymi. Te rurkowate włókna wiskozowe posiadają dużą objętość, wysoką wytrzymałość, dużą absorpcję wilgoci, dobre własności jako izolacja cieplna, dobre własności dielektryczne oraz dobrą siłę krycia i nadają się do produkcji wyrobów papierowych, wyrobów nietkanych, odzieży zewnętrznej i materiałów na ręczniki. Wyroby te charakteryzują się zasadniczo nieodwracalną strukturą w tym sensie, że pozostają wewnątrz puste po powtarzanych zabiegach suszenia i prania.

Zasadniczo biorąc, sposób według wynalazku wynika z odkrycia, że po spienieniu włókien, a przed ich wysuszeniem, można zewnętrzne ściany utwardzić albo usztywnić, tak zwiększając wytrzymałość ścianek zewnętrznych, że nie zapadają się one nawet po wielokrotnym praniu i suszeniu. Usztywnienie można osiągnąć jednym z kilku sposobów stanowiących przedmiot wynalazku. W jednym z tych sposobów utwardzenia zewnętrznej ścianki uzyskuje się przy użyciu wodnej kąpeli przedzalnicy, zawierającej w dużym, optymalnym stężeniu siarczan cynkowy, kwas i siarczan sodowy, do której przedzie się wiskozę o dużej zawartości CS_2 i w której następuje spienienie włókien w wyniku działania kwasu na czynnik porotwórczy, zawarty w wiskozie węglan.

Właściwości wiskozy, jej dojrzałość, stężenie $NaOH$, itp. oraz skład kąpeli przedzalnicy są tak dobrane, że regeneracja i koagulacja są opóźnione do momentu, gdy spieniona wiskoza osiąga strefę rozciągania. Pozwala to na uzyskanie znacznego stopnia orientacji spienionego ksantogenu w toku krystalizacji, z utworzeniem rurkowatego włókna o wysoce zorientowanej, krystalicznej strukturze ściany zewnętrznej. Struktura ta, jak wiadomo, wykazuje wysoką odporność na odkształcenie, dzięki czemu włókna zachowują swój kanalik nawet po wielokrotnie powtarzanych cyklach prania i suszenia.

Wysoki stopień karbikowatości osiąga się dzięki różnicowym odkształceniom utworzonym w poprzecznym przekroju włókna. Efekt ten uzyskuje się przez połączenie równowagi chemicznej systemu, niskich stężeń kwasu i wysokich stężeń cynku oraz dzięki efektowi mechanicznemu utworzonemu dzięki orientacji molekularnej. Karbikowatość występuje wówczas, gdy włókna są zbliżone i mogą swobodnie kurczyć się, to znaczy są suszone bez naciągu. Trudność przy otrzymaniu tego włókna polega na tym, że stężenie kwasu w kąpeli przedzalnicy musi być wysokie dla zapewnienia spienienia włókien, a jednocześnie na tyle niskie, aby uzyskać wysoką karbikowatość. Trudność tę

pokonuje się przez uzyskanie delikatnej równowagi pomiędzy ilością CS_2 użytą podczas ksantogenuowania a wysokim stężeniem soli w kąpeli przedzalnicy.

- 5 Koncepcja niniejszego wynalazku polega na utworzeniu utwardzonej ściany, która posiada na swoim przekroju poprzecznym różnicowe odkształcenia tak, aby nie tylko zapobiec zapadaniu się ścian, ale zarazem spowodować wystąpienie karbikowatości wówczas, gdy włókna schną bez naciągu.

Wynalazek nie ogranicza się do metod zilustrowanych poniżej podanymi przykładami. Koncepcja ta obejmuje dowolną kombinację opisanych przypadków lub dowolną inną metodę tworzenia wiązań eterowych albo dowolne procesy sieciowania lub inne sposoby wiązania grup OH na celulozie zawartej w zewnętrznej części włókna albo w ścianie włókna dla zapobieżenia utworzenia się wiązań wodorowych, względnie dowolnie inną metodę utwardzania ścianki włókna dla zapobiegania zapadaniu się, taką jak szczepienie innymi polimerami lub różnego rodzaju techniki napromieniowania.

- 25 Sposób według wynalazku polega na tym, że przedzie się roztwór wiskozy zawierający celulozę w ilości od około 6—8%, optymalnie 7% wagowych w przeliczeniu na wiskozę, wodorotlenek metalu alkalicznego, w ilości około 6—8%, korzystnie około 6,5—7,5%, optymalnie 7% wagowych w przeliczeniu na wiskozę oraz jako czynnik porotwórczy 3—5%, korzystnie 3,5—4,5%, optymalnie 4% wagowych węglanu metalu alkalicznego, takiego jak węglan sodowy lub potasowy, względnie kwaśny węglan sodowy lub potasowy w przeliczeniu na wagę wiskozy. Roztwór wiskozy powinien posiadać lepkość 90—140 puazów, korzystnie 110—130 puazów, optymalnie 120, powinien mieć dojrzałość wyrażoną indeksem solnym 6—12 mililitrów chloru sodowego, korzystnie 8—10, optymalnie 9. Roztwór wiskozy powinien zawierać 50—75% wagowych dwusiarczku węgla, korzystnie 60—70%, optymalnie 65%.

- 45 Otrzymany roztwór wiskozy wytłacza się przez filierę z kapilarami o średnicy około 25—75 mikronów, korzystnie 50 mikronów, do pierwszej kąpeli koagulującej, czyli wodnej kwaśnej kąpeli. Czas zanurzenia w kąpeli koagulującej korzystnie wynosi około 0,25—1,5 sekund, optymalnie około 0,5—0,7 sekundy. Kąpiel ta zawiera od 150—300 gramów na litr siarczanu sodowego w charakterze czynnika koagulującego, korzystnie 240—280, optymalnie 260 gramów na litr siarczanu sodowego i 20—90 gramów na litr siarczanu cynkowego, korzystnie 40—70, optymalnie 50 gramów na litr siarczanu cynkowego oraz 50—80 gramów na litr H_2SO_4 , korzystnie 69—70, optymalnie 60 gramów na litr kwasu. Kąpiel koagulująca powinna mieć temperaturę co najmniej około 25°C. Przekroczenie temperatury 100°C nie daje korzyści. Korzystna temperatura kąpeli wynosi 25°C—65°C, optymalnie 35°—45°C.

55 Zkoagulowane włókna z pierwszej, czyli kwaśnej kąpeli koagulującej są następnie rozciągane

od 40 do 180%, korzystnie 90—100%, albo w powietrzu albo optymalnie w wodnej kąpeli do rozciągania. Kąpiel do rozciągania, jeżeli jest stosowana, zawiera 5—30 gramów na litr H_2SO_4 , korzystnie 10—20 gramów na litr i 2—20, korzystnie 5—15 gramów na litr siarczanu cynkowego. Zwiększenie stężenia siarczanu cynkowego powyżej 30 gramów na litr nie daje korzyści.

Korzystne stężenie siarczanu cynkowego wynosi 9 gramów na litr. Kąpiel do rozciągania, jeżeli jest stosowana, jest utrzymywana w temperaturze od 80°C—100°C, korzystnie 95°C—100°C. Włókna są następnie relaksowane o około 1%.

Otrzymane rurkowate włókna wiskozowe o wysokiej karbikowatości, wytwarzane sposobem we-

ciwości podobne jak przemysłowy jedwab sztuczny o wysokim module w stanie mokrym i zbliżone do właściwości bawełny.

Poniższe przykłady ilustrują wynalazek nie ograniczając jego zakresu. Jeżeli nie zaznaczono inaczej, w poniższych przykładach i w całym tekście opisu, ilości materiałów podano w częściach wagowych.

Przykłady. Warunki prowadzenia procesu stosowane w doświadczeniach podanych w niniejszych przykładach i przy wytwarzaniu rurkowatych włókien badanych w tablicy 1, były następujące:

Masą celulozową była siarczanowa masa celulozowa z drewna liściastego, zawierająca 99% ce-

Tablica 1
Porównanie fizycznych właściwości różnych włókien
Próba pojedynczego włókna — dane ze zrywarki Instron

Produkt	Normalne włókno cięte	Włókno wiskozowe o wysokim module w stanie mokrym	Rurkowate włókno o wysokiej wytrzymałości wg wynalazku	Bawełna
Kondycjonowany *)				
Wytrzymałość na rozciąganie g/d	2,1	3,2	> 3,0	3,3
Wydłużenie %	10,7	9,5	8,0	9,0
Moduł początkowy %	60	90	120	50
Mokry				
Wytrzymałość na rozciąganie g/d	1,0	1,6	1,7	3,9
Wydłużenie %	26	18	14	10,0
Moduł przy 5% wydłużeniu	3,5	7,3	8,0	10,1
Karbików 2,5 cm	8	7	> 20	20
Porowatość %	0	0	> 95	zapadnięte przestrzenie międzyścian- kowe

*) Otoczenie kondycjonowane — 70°C, do 65% wilgotności względnej (przędza eksponowana w ciągu co najmniej 16 godzin).

dług wynalazku, można ciąć dowolnym konwencjonalnym sposobem, myć i suszyć bez rozciągania, względnie można je myć, suszyć w procesie ciągłym na walcach ogrzewanych parą, związać w postaci ciągłego włókna rurkowatego a następnie ciąć, myć i suszyć bez rozciągania.

Włókna wytwarzane sposobem według wynalazku nie tylko mają trwałą porowatość, ale również wykazują wysoką karbikowatość i wysoką wytrzymałość.

W tablicy 1, podanej poniżej, przedstawiono porównanie fizycznych właściwości tego wyrobu z właściwościami zwykłego jedwabiu sztucznego, jedwabiu sztucznego o wysokim module w stanie mokrym oraz bawełny.

Jak wynika z powyższej tablicy 1, włókna otrzymywane sposobem według wynalazku mają włas-

lulozy wiskowej, o stopniu polimeryzacji około 520. Łukowanie masy celulozowej przebiegało w roztworze zawierającym wodorotlenek sodowy w stężeniu 18%, zawierającym celulozę w stężeniu 32,0% alkalicelulozy i utrzymanym w temperaturze 22°C. Wiskoza otrzymana z tej masy w konwencjonalnym procesie wiskozowym miała lepkość 120 puazów, przy zawartości celulozy 7,0% w przeliczeniu na wagę wiskozy, 7% wodorotlenku sodowego w przeliczeniu na wagę wiskozy, zmienną zawartość procentową dwusiarczku węgla w przeliczeniu na wagę celulozy i 4% węglanu sodowego w przeliczeniu na wagę wiskozy.

Wiskozę przedzono następnie przez filierę posiadającą 720 otworów, każdy o średnicy około 50 mikronów, z szybkością 25 metrów na minutę (co daje stopień odkształcenia przy wyciskaniu około

0,5) do pierwszej, czyli kwaśnej wodnej kąpeli koagulującej o następującym składzie:

kwas siarkowy o stężeniu zmiennym, jak przedstawiono poniżej w tablicy 2,

siarczan sodowy o stężeniu zmiennym, jak przedstawiono poniżej w tablicy 2,

siarczan cynkowy o stężeniu zmiennym, jak przedstawiono poniżej w tablicy 2.

Włókna zanurzono w tej kąpeli na odcinku 25,4 cm. Włókna otrzymane z pierwszej kąpeli koagulującej najpierw przeprowadzano przez drugą kąpiel, czyli kąpiel do rozciągania, zawierającą 12 g/l kwasu siarkowego i 9 g/l siarczanu cynkowego, w temperaturze 98°C. Włókna te następnie relaksowano o 1% i myto na walcu płucznym, suszono na walcu ogrzewanym parą (temperatura powierzchni 60°C—80°C) i zwijano na skręcarce kołpakowej jako włókno ciągłe, z szybkością 25 m/minutę.

Tablica 2, podana poniżej, zawiera dane uzyskane z doświadczenia czynnikowego. Zmiennymi zależnymi są liczba włókien otwartych, wyrażona jako procent ogólnej liczby wytworzonych włókien oraz liczba karbików na 2,5 cm.

Zmiennymi badaniami w tym eksperymencie są:

	Parametr	Poziom
10	Temperatura kąpeli przędzalniczej, °C	— 25, 35, 45
	Zawartość H ₂ SO ₄ w kąpeli przędzalniczej, g/l	— 60, 70
	Zawartość Na ₂ SO ₄ w kąpeli przędzalniczej, g/l	— 200, 240, 260, 280
15	Zawartość ZnSO ₄ w kąpeli przędzalniczej, g/l	— 30, 50, 70
	Równoważnik CS ₂ , % na celulozę	— 40, 50, 60, 65, 70

Tablica 2
Doświadczenie czynnikowe przy otrzymywaniu rurkowatych włókien o wysokiej karbikowatości

CS ₂ %	H ₂ SO ₄ g/l	ZnSO ₄ g/l	NaSO ₄ g/l	Temperatura kwasu °C	Karbików na 2,5 cm	Otwartych włókien %
1	2	3	4	5	6	7
40	60	30	200	25 35 45	8,8 14,9 14,1	1 1 1
			240	25 35 45	9,4 15,3 12,4	1 1 10
			200	25 35 45	13,2 16,2 14,5	1 1 1
		50	240	25 35 45	15,2 16,2 12,1	10 90 95
			200	25 35 45	11,2 10,3 14,8	99 99 99
			240	25 35 45	11,1 11,0 13,5	60 95 90
		70	200	25 35 45	11,5 11,7 10,9	1 1 1
			240	25 35 45	15,3 15,5 15,8	1 90 95
		50	200	25 35 45	11,3 15,9 19,6	5 5 15
			240	25 35 45	17,1 16,7 15,6	5 90 95
		70	200	25 35 45	9,3 14,1 10,8	95 90 90
			240	25 35 45	7,4 7,9 8,8	60 95 90
70	70	30	200	25 35 45	9,3 14,1 10,8	95 90 90
			240	25 35 45	7,4 7,9 8,8	60 95 90
		50	200	25 35 45	9,3 14,1 10,8	95 90 90
			240	25 35 45	7,4 7,9 8,8	60 95 90
		70	200	25 35 45	9,3 14,1 10,8	95 90 90
			240	25 35 45	7,4 7,9 8,8	60 95 90

1	2	3	4	5	6	7
50	60	30	200	25 35 45	15,4 19,1 17,9	1 1 1
			240	25 35 45	14,6 10,1 11,0	5 80 50
		50	200	25 35 45	15,5 15,9 20,7	50 85 80
			240	25 35 45	13,4 17,5 19,7	90 85 70
		70	200	25 35 45	17,3 16,7 15,5	60 75 70
			240	25 35 45	19,2 16,1 18,7	100 100 100
	70	30	200	25 35 45	12,9 15,1 19,1	10 20 10
			240	25 35 45	20,2 17,3 19,4	30 85 90
		50	200	25 35 45	15,7 14,7 17,9	70 95 50
			240	25 35 45	18,1 17,8 21,6	85 85 80
		70	200	25 35 45	13,3 15,1 17,1	50 75 60
			240	25 35 45	15,1 15,8 14,7	95 95 80
60	60	30	200	20 35 45	15,1 18,9 22,9	5 15 5
			240	25 35 45	10,8 15,0 18,6	15 50 75
			260	25 35 45	—	—
			280	25 35 45	14,3 23,2 27,4	100 100 90
		50	200	25 35 45	15,9 15,9 20,5	90 85 50
			240	25 35 45	20,1 17,5 19,3	85 50 95
			260	25 35 45	—	—
			260	25 35 45	—	—

1	2	3	4	5	6	7
60	60	70	280	25 35 45	15,9 22,0 25,3	40 80 90
			200	25 35 45	15,1 16,4 16,4	75 70 40
			240	25 35 45	13,7 18,3 16,7	95 100 95
			260	25 35 45	—	—
			280	25 35 45	—	—
	70	30	200	25 35 45	15,1 13,3 13,3	15 30 5
			240	25 35 45	22,1 16,7 17,3	,85 60 70
		50	200	25 35 45	16,6 18,9 16,8	95 85 10
			240	25 35 45	18,5 13,1 14,8	90 90 95
		70	200	25 35 45	20,7 15,7 17,1	70 80 80
			240	25 35 45	14,8 15,0 14,9	80 100 100
		30	240	25 35 45	—	—
			260	25 35 45	19,1 21,4	70 50 5
			280	25 35 45	—	—
		50	240	25 35 45	—	—
			260	25 35 45	23,8 31,8 28,9	100 98 95
			280	25 35 45	—	—
		70	240	25 35 45	—	—
			260	25 35 45	—	—
65	60	50	240	25 35 45	—	—
			260	25 35 45	—	—
			280	25 35 45	—	—
			240	25 35 45	—	—
			260	25 35 45	—	—
			280	25 35 45	—	—
			240	25 35 45	—	—
			260	25 35 45	—	—

1	2	3	4	5	6	7
65			280	25 35 45	—	—
70	60	30	240	25 35 45	18,9 20,0 25,7	85 50 80
			260	25 35 45	—	—
			280	25 35 45	14,5 16,3 23,7	70 90 30
		50	240	25 35 45	17,1 24,0 28,7	85 80 30
			260	25 35 45	—	—
			280	25 35 45	18,7 18,1 20,3	95 70 85
		70	240	25 35 45		
			260	25 35 45		
			280	25 35 45		

Z powyższej tablicy 2 wynika w sposób oczywisty, że sposobem według wynalazku poprzez odpowiedni dobór warunków prowadzenia procesu można otrzymać włókna posiadające zarówno bardzo wysoką karbikowość, rzędu 32 karbików na 2,5 cm jak i wysoki stopień otwartości struktury, rzędu powyżej 95%.

W tablicy 3, poniżej przedstawiono typowe właściwości fizyczne rurkowatych włókien wiskozowych o wysokiej wytrzymałości i wysokiej karbikowości:

Tablica 3

Typowe właściwości fizyczne	
Denier/włókno	1,5
Wytrzymałość na rozciąganie po kondycjonowaniu, g/denier	> 3,0
Wydłużenie po kondycjonowaniu, %	8,0
Wytrzymałość na rozciąganie na mokro, g/denier	1,7
Wydłużenie, na mokro, %	14,0
Karbików/2,5 cm	> 20,0
Stopień porowatości, % otwartych włókien	> 95

Porowate włókna o wysokiej karbikowości przedstawione na zdjęciu mikroskopowym, na załączonym rysunku, zostały wykonane sposobem

według wynalazku, zgodnie z podanymi przykładami, w których wiskoza zawierała 65% dwusiarczku węgla w przeliczeniu na wagę celulozy. Kąpiel przedziałnicza posiadała temperaturę 35°C i miała następujący skład:

H₂SO₄, g/l 60; ZnSO₄, g/l 50; Na₂SO₄, g/l 260
98% wytworzonych włókien było włóknami otwartymi i miało około 31,8 karbików na 2,5 cm.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania rurkowatych włókien wiskozowych o wysokiej wytrzymałości i wysokiej karbikowości, **znamienny tym**, że roztwór wiskozy zawierający w przeliczeniu na wagę wiskozy, 6—8% wagowych celulozy, 6—8% wagowych wodorotlenku metalu alkalicznego, 3—5% wagowych czynnika porotwórczego, takiego jak węglan metalu alkalicznego lub kwaśny węglan metalu alkalicznego dwusiarczek węgla w ilości 50—75% wagowych i o dojrzałości określonej indeksem solnym 6—12 cm³ chlorku sodowego, przędzie się do wodnej, kwaśnej kąpeli koagulującej zawierającej 150—300 g/l siarczanu sodowego, 50—80 g/l kwasu siarkowego i 30—90 g/l siarczanu cynkowego, a otrzymane porowate włókno wiskozowe rozciąga się o 40—180% w powietrzu lub ewentualnie w wodnej kąpeli zawierającej 5—30 g/l kwasu siar-

kowego, 2—20 g/l siarczanu cynkowego, utrzymywanej w temperaturze 80—100°C.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się roztwór wiskozy o lepkości 90—140 puazów.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wodną, kwaśną kąpiel koagulującą utrzymuje się w temperaturze 25—65°C.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wodną, kwaśną kąpiel koagulującą utrzymuje się w temperaturze 35—45°C.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako czynnik porotwórczy stosuje się węglan albo kwaśny węglan sodowy.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się roztwór wiskozy zawierający około 7% wagowych celulozy, 6,5—7,5% wagowych wodorotlenku alkalicznego, 60—70% wagowych dwusiarczku węgla, 3,5—4,5% wagowych węglanu lub kwaśnego węglanu metalu alkalicznego jako środek porotwórczy, przy czym ten roztwór wiskozy posiada lepkość 110—130 puazów, a jako kwaśną, wodną kąpiel koagulującą stosuje się kąpiel zawierającą 40—70 g/l siarczanu cynkowego, 240—280 g/l siarczanu sodowego i 60—70 g/l kwasu siarkowego, a otrzymane porowate włókna wiskozowe rozciąga się o 90—100%.

