

Warszawa, dnia 30 maja 1952 r

DOIF 7104



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 34669

Kl. 29 b, 3/60

Imperial Chemical Industries Limited

(Londyn, Wielka Brytania)

Sposób wytwarzania nici, włókien i tym podobnych wyrobów ze stópów wysoko spolimeryzowanych poliestrów liniowych

Zgłoszono 17 czerwca 1947 r.

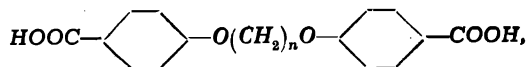
Udzielono 6 sierpnia 1951 r.

Pierwszeństwo: 16 lutego 1945 r. (Wielka Brytania)

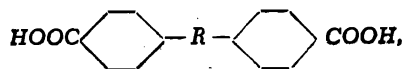
Wynalazek dotyczy wytwarzania włókien i nici z wysoko spolimeryzowanych mas plastycznych, a zwłaszcza z wysoko spolimeryzowanych poliestrów liniowych.

Jest rzeczą znaną, że poliestry o strukturze liniowej z dwuzasadowych kwasów i glikoli dają się wyciągać na włókna, których trwałą orientację liniową osiąga się przez wyciąganie na zimno. Proponowano również wytwarzać z glikoli albo ich estrotwórczych pochodnych oraz aromatycznych kwasów dwukarboksylowych albo ich estrotwórczych pochodnych wysoko spolimeryzowane poliestry o strukturze liniowej, nadające się do produkcji włókien przeznaczonych do użycia w przemyśle włókienniczym. Proponowano na przykład wytwarzanie takich

poliestrów z kwasu tereftalowego, z kwasów o wzorze ogólnym

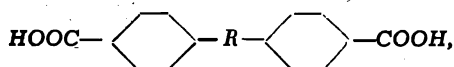


w którym n oznacza liczbę całkowitą większą od jedności, z kwasów o wzorze ogólnym

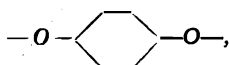
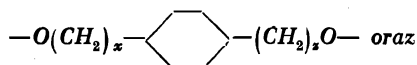


w którym R oznacza wiązanie łączące dwie reszty fenyłowe albo grupę $-(\text{CH}_2)_x-$ w której x oznacza liczbę całkowitą, nie przekraczającą

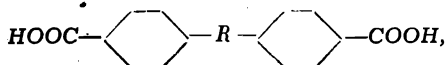
esterech, z kwasów o wzorze ogólnym



w którym R oznacza tlen albo jedną z grup o wzorze ogólnym $-\text{O}(\text{CH}_2)_x-$,



w którym x i z oznaczają liczby całkowite jednakowe albo różne, nie przekraczające sześciu, z kwasów o wzorze ogólnym



w którym R oznacza siarkę albo grupę $-\text{S}(\text{CH}_2)_x\text{S}-$, w której x oznacza liczbę całkowitą, nie przekraczającą sześciu, albo z estrotwórczych pochodnych tych kwasów i odpowiedniego glikolu albo jego estrotwórczej pochodnej.

Jako estrotwórcze pochodne aromatyczne kwasów dwukarboksylowych stosuje się estry (z pół estrami włącznie) niskoalkylowe, estry cykloalkylowe oraz estry aryłowe, haloidki kwasów i sole amonowe albo aminowe. Jako przykłady odpowiednich estrów, można podać estry wytworzone z alkoholem metylowym, etylowym, propylowym, butylowym, amylowym, heksylowym, heptylowym albo też z fenolem lub jego homologami.

Jako glikole, służące do wytwarzania poliestrów stosuje się bądź to glikole jako takie, lub też ich estrowe pochodne, np. estry z kwasami karboksylowymi o małej cząsteczce, glikol etylenowy, trójmetylenowy, czterometylenowy, pięciometylenowy, sześciometylenowy, a nawet wyższe glikole.

Oprócz poszczególnych poliestrów liniowych, wspomnianych w opisie, z których w stanie suchym lub po wysuszeniu, a następnie po stopieniu wytwarza się włókienka włókna albo powłoki lub środki klejące, stosuje się poliestry otrzymywane z kwasu tereftalowego i glikolu trójmetylenowego, z kwasu tereftalowego i glikolu czterometylenowego, z kwasu tereftalowego i glikolu sześciometylenowego, z kwasu tereftalowego i glikolu dekametylenowego, z kwasu dwufenoksypropano-4,4'-dwukarboksylowego i glikolu etylenowego, z kwasu dwufenoksybutano-4,4'-dwukarboksylowego oraz glikolu etylenowego,

z kwasu dwufenoksy-pentano-4,4'-dwukarboksylowego i glikolu etylenowego, z kwasu dwufenoksyheksano-4,4'-dwukarboksylowego i glikolu etylenowego, z kwasu dwufenoksy-pentano-4,4'-dwukarboksylowego i glikolu sześciometylenowego z kwasu dwufenoksyheksano-4,4'-dwukarboksylowego i glikolu dekametylenowego z kwasu dwufenylometano-4,4'-dwukarboksylowego i glikolu etylenowego, z kwasu α , S-dwufenyllobutano-4,4'-dwukarboksylowego i glikolu etylenowego, z kwasu naftaleno-1,5-dwukarboksylowego i glikolu etylenowego, z kwasu naftaleno-2,6-dwukarboksylowego i glikolu etylenowego, z kwasu naftaleno-2,6-dwukarboksylowego i glikolu sześciometylenowego, z kwasu 1,4-dwufenoksybenzeno-4',4''-dwukarboksylowego i glikolu etylenowego, z kwasu 1,4-bis-(fenoksymetylo)-benzeno-4',4''-dwukarboksylowego i glikolu etylenowego, z kwasu fenoksymetylobenzeno-4,4'-dwukarboksylowego i glikolu etylenowego, z kwasu fenoksybenzeno-4,4'-dwukarboksylowego i glikolu etylenowego, z kwasu α , β -bis-(fenylotio)-etano-4,4'-dwukarboksylowego i glikolu etylenowego oraz z kwasu dwufenylotioetero-4,4'-dwukarboksylowego i glikolu etylenowego.

Liniowe poliestry wytwarza się przez ogrzewanie składników ze sobą, w obecności lub w nieobecności katalizatorów przyspieszających reakcję, w warunkach takich, iż produkty uboczne tej reakcji oraz ewentualny nadmiar glikolu są usuwane ze strefy reakcyjnej. Zwykle ostatni okres ogrzewania prowadzi się pod ciśnieniem zmniejszonym tak, aby ułatwić usuwanie produktów upiecznych i nadmiaru glikolu, a ogrzewanie w ciągu całego tego okresu przeprowadza się w warunkach uniemożliwiających dostęp tlenu powietrza. Ogrzewanie prowadzi się zwykle tak długo, aż włókna wytworzone ze stopionej masy produktu reakcji będzie można trwale wydłużać przez wyciąganie na zimno otrzymując włókna o dużej wytrzymałości.

Wytwarzanie włókien z wysoko spolimeryzowanych włóknotwórczych materiałów organicznych wykonywa się dogodnie przede wszystkim przez przedzielenie, czyli przez wytłaczanie albo wyciąganie włókien z roztopionych wspomnianych materiałów, po czym następuje ich wyciąganie, przy czym wytworzone włókna zostają trwale wydłużone do długości przewyższającej kilkakrotnie ich długość pierwotną.

Jak wiadomo produkcja na wielką skalę włókien o pożądanych właściwościach da się osiągnąć jedynie tylko w tym przypadku, gdy ciężar cząsteczkowy i zależne od niego właściwości fi-

zyczne polimerów stopionych są mniej lub więcej stałe. Niektóre wysokopolimeryzowane materiały włóknotwórcze, np. poliamidy liniowe, wykazują skłonność do stopniowego zwiększania swego ciężaru cząsteczkowego w stanie stopionym i w związku z tym wytwarzanie włókien z takich stopionych materiałów należy przeprowadzać w warunkach, które nie powodowałyby zmian właściwości stopu. Inne polimery, np. poliestry, w stanie stopionym wykazują skłonność do zmniejszania swego ciężaru cząsteczkowego. W przypadku wytwarzania wysoko spolimeryzowanych poliestrów liniowych jakie otrzymuje się z aromatycznych kwasów dwukarboxylowych i glikoli, zmniejszenie ciężaru cząsteczkowego w stanie stopionym jest zwykle tak gwałtowne, iż wytwarzanie z tych poliestrów włókien o zadowalających właściwościach przędzalniczych jest trudne, a nawet niemożliwe. Depolimeryzacja cząsteczki wpływa szkodliwie także na fizyczne właściwości wyrobów wytworzonych z tych poliestrów w stanie stopionym.

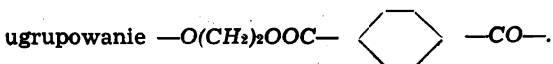
Stwierdzono, że te zmiany właściwości poliestrów są spowodowane, przynajmniej częściowo, obecnością śladów wody, której dokładne usunięcie z roztopionych poliestrów usuwa lub znacznie redukuje wspomniane skłonności do depolimeryzacji.

Sposób według wynalazku polega na stapianiu i utrzymaniu stopów wspomnianych poliestrów w takich warunkach, które powodowałyby usunięcie z nich najmniejszych śladów wody.

Warunki te należy regulować tak, żeby zawartość wody w stopach była nie większa niż $\frac{9}{M} \%$

a najlepiej mniejsza od $\frac{1,8}{M} \%$, gdzie M oznacza ciężar powtarzającego się członu użytego polimeru.

Wynalazek opisano w związku z przeróbką tereftalanu polietylenowego otrzymywanego z kwasu tereftalowego oraz glikolu etylenowego. Powtarzającym się członem tego poliestru jest



Jeżeli taki poliestr o przeciętnym ciężarze cząsteczkowym od 8 do 10 tysięcy to jest zawierający przeciętną liczbę powtarzających się członów w cząsteczce od 40 do 50, przechowywać w ciągu kilku dni w warunkach atmosferycznych, to pochłania on około 0,6% wody w stosunku do własnego ciężaru, to jest około 0,06 mola wody na każdy powtarzający się człon.

Jeżeli ten poliestr zawierający wodę stopić i utrzymywać w stanie stopionym, to jego lepkość szybko spada, co dowodzi szybkiego spadku ciężaru cząsteczkowego poliestru. Ta depolimeryzacja spowodowana prawdopodobnie co najmniej częściowo przez hydrolizę jest tak wielka, iż stop taki bardzo szybko traci zdolność do przeróbki na użyteczne włókna.

Depolimeryzacji podczas stapiania unika się przez intensywne wysuszenie poliestru przed jego stopieniem, a następnie stapianie tak wysuszonego poliestru w takich warunkach, żeby woda w jakiejkolwiek postaci nie mogła się zetknąć ze stopem. Na ogół intensywne suszenie osiąga się przez ogrzewanie poliestru w podwyższonej temperaturze, lecz poniżej jego temperatury topnienia, pod zmniejszonym ciśnieniem, a najlepiej w wysokiej próżni, przez okres czasu dostatecznie długi do obniżenia zawartości wody w żądanym stopniu.

W razie potrzeby, aby ułatwić suszenie, zwłaszcza w celu skrócenia czasu ogrzewania potrzebnego do usunięcia z poliestru pochłoniętej wody, stosuje się znane środki osuszające, np. nadchłoran magnezu i baru, chlorek magnezu i wapnia, tlenki wapnia, glinu i fosforu oraz żel krzemionkowy. Przy suszeniu poliestru pod ciśnieniem zwykłym lub zmniejszonym środek osuszający umieszcza się w sąsiedztwie poliestru. Jako środek osuszający, można stosować również strumień gazu wolnego od tlenu, np. azotu, przepuszczając go ponad ogrzewanym poliestrem.

W razie potrzeby suszenia można wykonywać stopniowo, stosując warunki coraz surowsze w miarę obniżania się zawartości wody w osuszonym poliestrze.

Pomiar wewnętrznej lepkości poliestru przed jego stopieniem lub po stopieniu stanowi dogodny pośredni sposób ustalania zawartości wody.

Lepkość wewnętrzna oblicza się ze wzoru $\frac{\log_e}{C}$

w którym η_r oznacza lepkość roztworu (np. 0,5—1,0%) poliestru w zastosowanym rozpuszczalniku podzielona przez lepkość rozpuszczalnika w temperaturze pomiaru, np. 25°C, i w tych samych jednostkach, litera zaś C oznacza stężenie wyrażone w gramach na 100 cm³ roztworu.

Zawartość wody w poliestrze powinna być zmniejszona do takiego stopnia, żeby podczas stapiania go oraz utrzymywania w stanie stopionym w ciągu krótkiego okresu czasu jego lepkość wewnętrzna nie spadła więcej, niż o 20%,

a najlepiej nie więcej niż 5% lepkości pierwotnej. Jeżeli porównanie pomiarów lepkości wewnętrznej poliestru przed stopieniem i po stopieniu wykazuje spadek lepkości o przeszło 20% jej wartości pierwotnej, wtedy zawartość wody jest zbyt wielka i suszenie jest potrzebne. Skuteczność suszenia stwierdza się przez porównanie wyników pomiarów wewnętrznej lepkości próbek.

Liniowe poliestry dostatecznie suche w sposób zwykły przerabia się ze stanu stopionego na włókna i podobne wyroby kształtowane, unikając jednak zetknięcia z wodą, czy to w postaci cieczy, czy też pary.

Jeżeli to jest pożądane, to zabieg suszenia można całkowicie lub częściowo wyeliminować, utrzymując liniowy poliestr w warunkach unie-

możliwiających pochłanianie wilgoci z powietrza.

Przykład I. Sproszkowany wysoko spolimeryzowany tereftalan polietylenowy (o temperaturze topnienia 258°C i lepkości wewnętrznej 0,40) suszono przez ogrzewanie w temperaturze 90°C w ciągu godziny, pod ciśnieniem mniejszym niż 0,001 mm Hg; suszenie to było niedostateczne i lepkość wewnętrzna tego poliestru w stanie stopionym szybko spadała.

Ten poliestr suszono dalej ogrzewając go w temperaturze 200°C w ciągu 2½ godzin pod ciśnieniem mniejszym od 0,001 mm Hg. Tak wysuszony poliestr stapia się następnie i przede wszystkim otrzymując zeń błyszczące włókna, które łatwo dają się wyciągać na włókna o dużej wytrzymałości. Otrzymane wyniki zebrano w tablicy I.

TABLICA I

P r ó b k a	Zawartość wody w % wagowych	moli H ₂ O na powtarzający się człon polimeru	Lepkość wewnętrzną stopu po 1 godz. grzania w temperaturze 277°C	Zdolność do tworzenia włókien
Niesuszona	0,6	0,064	0,16	Mała
Suszona w temperaturze 90° C w ciągu 1 godziny	0,07	0,007	0,33	Tworzy włókna o małej wytrzymałości Tworzy włókna o dużej wytrzymałości
Suszona dalej w temperaturze 200°C przez 2 1/2 godz.	mniej niż 0,01	mniej niż 0,001	0,39	

Lepkości wewnętrzne w tym przykładzie oznaczono stosując 0,5%-owe roztwory poliestru w mieszaninie fenolu i m-krezolu (1:3 na objętość)

Przykład II. Pewna ilość wysoko spolimeryzowanego tereftalanu polietylenowego (o temperaturze topnienia 258°C i lepkości wewnętrznej

0,73) w postaci drobnych skrawków o przekroju poprzecznym około 0,25 cm poddano działaniu wilgotnego powietrza, wysuszono przez ogrzewanie w warunkach podanych w tablicy II. Wysuszony poliestr stopiono następnie przez ogrzewanie aż do temperatury 283°C i trzymano w stanie stopionym w tej temperaturze w ciągu

TABLICA II

Użyty środek ususzający	Czas suszenia	Temperatura suszenia	Ciśnienie podczas suszenia w mm Hg	Lepkość wewnętrzną po stopieniu
—	—	—	—	0,29
—	110 min.	210°C	18—20	0,60
—	110 min.	210°C	0,02	0,68
—	17 godz.	210°C	16—22	0,72
Pięciotlenek fosforu	110 min.	210°C	58—65	0,68
—	110 min.	210°C	0,01	0,72
Strumień suchego azotu	110 min.	210°C	3—4	0,685

45 minut. Stop oziębiono i ponownie oznaczono lepkości wewnętrzne. Te lepkości wewnętrzne podano w końcowej kolumnie tablicy II.

Przy wysuszeniu poliestru do takiego stopnia, iż podczas stapiania jego lepkość wewnętrzna nie spada poniżej 0,68 stop można z powodzeniem przerabiać na włókna, które dają się wyciągać na bardzo cienkie nici dużej wytrzymałości.

Przy zawartości w poliestrze wody w takiej ilości, iż podczas stapiania lepkość wewnętrzna spada do 0,60, co odpowiada obniżeniu przeszło o 20% jego lepkości pierwotnej, stop można również przerabiać na włókna, lecz mają one gorsze właściwości.

Lepkości wewnętrzne w tym przykładzie oznaczono, stosując 1,0%-owe roztwory poliestru w mieszaninie fenolu i czterochloroetanu (3:2 wagowo).

Przykład III. Sproszkowany wysoko spolimerizowany dwufenoksyetano-4,4'-dwukarboksyłan polietylenowy (o temperaturze topnienia 230°C i o lepkości wewnętrznej 0,52), który był wystawiony na działanie wilgotnego powietrza, poddano suszeniu przez ogrzewanie w temperaturze 90°C w ciągu 1 godziny pod ciśnieniem mniejszym od 0,002 mm Hg, po czym suszono dalej w ciągu 2 godzin w temperaturze 200°C pod tym samym ciśnieniem.

Tak wysuszony suchy poliester wykazuje zawartość wody mniej, niż 0,001 mola na każdy powtarzający się człon poliestru, jego lepkość nie spada znacznie podczas stapiania i wynosi 0,51 po upływie jednej godziny w temperaturze 270°C, a jego zdolność do wyciągania na nici jest bardzo dobra.

Nie suszony poliester podczas stapiania wykazuje spadek lepkości wewnętrznej wynoszący 0,09; można go przerabiać na włókna, które dają się wyciągać na zimno lecz posiadają gorsze właściwości, np. małą wytrzymałość.

Lepkości wewnętrzne w tym przykładzie oznaczano stosując 1,0%-owe roztwory poliestru w

mieszaninie fenolu i czterochloroetanu (3:2 wagowo).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nici włókien i tym podobnych wyrobów ze stopów wysoko spolimerizowanych poliestrów liniowych, ewentualnie polimerów mieszanych, otrzymywanych z aromatycznych kwasów dwukarboksyłowych i glikoli, znamieny tym, że wyroby te wytwarza się ze stopów tych poliestrów zawierających minimalne ilości wody i utrzymywanych w stanie suchym lub wysuszonym, a następnie stopionych w warunkach uniemożliwiających pochłanianie wilgoci z powietrza.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, iż wspomniane wyroby wytwarza się ze stopów poliestrów zawierających wodę w ilości mniejszej niż 0,005, a najlepiej mniejszej niż 0,001 mola na każdy powtarzający się człon użytego poliestru.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że poliester najpierw suszy się przed stapianiem, a następnie stapia w warunkach uniemożliwiających pochłanianie wilgoci z powietrza.
4. Sposób według zastrz. 3, znamieny tym, że poliester suszy się w podwyższonej temperaturze pod ciśnieniem zmniejszonym, najlepiej w wysokiej próżni, w ciągu okresu czasu, dostatecznego do obniżenia zawartości wody w pożądanym stopniu.
5. Sposób według zastrz. 3 i 4, znamieny tym, że poliester suszy się umieszczając w pobliżu niego podczas ogrzewania znane środki suszące, ułatwiające proces suszenia.
6. Sposób według zastrz. 3 i 4, znamieny tym, że ogrzany poliester suszy się przepuszczając ponad nim strumień suchego gazu wolnego od tlenu, np. strumień suchego azotu.

Imperial Chemical Industries
Limited

Zastępca: inż. W. Zakrzewski
rzecznik patentowy