

BIBLIOTEKA
U.P. 12

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

62383

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 10.II.1968 (P 125 173)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 10.IV.1971

Kl. 29 b, 3/20

MKP D 01 f, 3/10

UKD

Współtwórcy wynalazku: Mirosław Kopa, Witold Korczak, Stanisław Koch, Antoni Lipiński, Gabriel Włodarski, Tadeusz Leosz, Henryk Lisik, Józef Maciejewski, Mieczysław Makowski

Współwłaściciele patentu: Instytut Włókien Sztucznych i Syntetycznych, Łódź (Polska)
Zakłady Włókien Sztucznych „Celwiskoza”, Jelenia Góra (Polska)

Sposób wytwarzania włókien wiskozowych, zwłaszcza do wspólnego stosowania z włóknami syntetycznymi

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania włókien wiskozowych typu bawełnianego o specjalnej charakterystyce pozwalającej na korzystne wspólne stosowanie ich z włóknami syntetycznymi, szczególnie z włóknami poliestrowymi.

Włókna syntetyczne mają własności hydrofobowe i nie wykazują dostatecznych zdolności do pochłaniania wilgoci, a tym samym nie zapewniają dostatecznych własności higienicznych gotowym wyrobom odzieżowym. Ograniczoną chłonność wilgoci włókien syntetycznych jak też inne niekorzystne własności związane z wyglądem i chwytem wyrobów odzieżowych, można wyeliminować przez stosowanie mieszanek z dodatkami różnych włókien hydrofilnych. Włókna dobiera się tak aby uzupełniały się one własnościami i tym samym umożliwiły uzyskanie wyrobów o wysokich wartościach użytkowych, między innymi o dobrych własnościach higienicznych. Do mieszanek z włóknami poliestrowymi stosuje się najczęściej włókna naturalne jak wełnę — w zastosowaniu do tkanin ubraniowych, lub bawełnę — do lżejszych materiałów ubraniowych (elano-bawełna) i do materiałów bieleńnianych.

W dążeniu do obniżenia cen wyrobów włókienniczych stosowano także w mieszankach z włóknami poliestrowymi stosunkowo tanie włókna wiskozowe. Zastosowanie jednakże do tych celów zwykłych włókien wiskozowych nie pozwala na otrzymanie wysokojakościowych wyrobów włókienniczych o wysokiej jakości, ponieważ włókna te wykazują szereg istotnych wad. Najistotniejszą wadą zwykłych włókien wiskozowych, w przypadku stosowania ich w mieszankach z włóknami syntetycznymi, jest ich niski moduł elastyczności na mokro, wskutek czego wyroby włókiennicze z tych włókien nie wykazują dostatecznej trwałości kształtu, a więc kurczą się po praniu.

2

Nowe możliwości zastosowania włókien wiskozowych w mieszankach z włóknami syntetycznymi powstały z chwilą ukazania się na rynku nowych uszlachetnionych włókien wiskozowych o wysokim module na mokro. Podstawowym przedstawicielem tych włókien są włókna określone nazwą polynosic.

Włókna te charakteryzują się obok wysokiej wytrzymałości na sucho i na mokro, wysoką wartością modułu elastyczności w stanie mokrym, co poprawia zasadniczą wadę zwykłych włókien wiskozowych, a mianowicie nadmierną kurczliwość. Okazało się jednak, że włókna wiskozowe o wysokim module na mokro wykazują jeszcze szereg wad, istotnych dla przerobu włókienniczego w mieszankach z włóknami syntetycznymi.

Wysoką wartość bowiem modułu elastyczności na mokro w nowych włóknach wiskozowych uzyskuje się kosztem obniżenia innych ważnych wskaźników jakościowych, zwłaszcza jego wydłużenia oraz wytrzymałości włókna na zerwanie w pętli. Spadek wartości tych dwóch wskaźników powoduje wię-

kszą łamliwość włókna i wpływa ujemnie na wartość użytkową gotowych wyrobów uzyskanych z mieszanek tych włókien z włóknami syntetycznymi. Ponadto włókna wiskozowe o niskim wydłużeniu nie nadają się do stosowania w mieszan-
kach z włóknami poliestrowymi, które charaktery-
zują się wysokim wydłużeniem.

Inne natomiast włókna wiskozowe jak na przykład wysokowytrzymałe modyfikowane włókna wiskozowe, charakteryzujące się wysokimi wydłu-
żeniami, mają niski moduł elastyczności na mokro i w związku z tym nie nadają się do wytwarzania
wysokojakościowych wyrobów włókienniczych.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania takich włókien wiskozowych, których ogół charakterystycznych cech, przy pewnym kom-
promisie przeciwstawnych wskaźników jakości-
owych, pozwalałby na korzystne stosowanie ich w mieszan-
kach z włóknami syntetycznymi, a zwłaszcza z włóknami poliestrowymi. Włókna te powinny
charakteryzować się wysoką wytrzymałością na su-
cho i na mokro, dostatecznie wysokim modulem
na mokro zapewniającym stabilność jego wymia-
rów na mokro oraz wyższymi wydłużeniami w sto-
sunku do znanych włókien o wysokim module na
mokro, jak również wysoką wytrzymałością na zer-
wanie w pętli.

Wiadomo, że włókna o wysokim module na mo-
kro wytwarza się z wiskozy o wysokim współ-
czynniku gamma w granicach 60—80 i znacznej
lepkości wynoszącej 150—400 sekund i zawierają-
cej celulozę o wysokim stopniu polimeryzacji w gra-
nicach 500—700.

W tym przypadku stosuje się kąpiel przedzalni-
czą o małym stężeniu kwasu siarkowego 15—35 g/l
i niskiej temperaturze wynoszącej 15—25°C. Ką-
piele przedzalnice nie zawierają siarczany cynku
lub zawierają niewielkie jego ilości nie przekra-
czające 0,5 g/l. Szybkości przedzenia włókna są
bardzo małe i mieszczą się w granicach 10—20
m/min.

Znana jest również technologia wytwarzania
włókien wiskozowych o wysokim module na mokro
gdzie zalecane jest stosowanie kąpeli przedzalni-
czych z dodatkiem formaldehydu. Zgodnie z tą
technologią włókno otrzymuje się z wiskozy o licz-
bie gamma = 75, przez formowanie w kąpeli
o składzie: 25 g/l kwasu siarkowego, 15 g/l siar-
czanu sodu, 10 g/l formaldehydu i 5 g/l siarczany
cynku.

W odróżnieniu od włókien o wysokim module
na mokro — wysokowytrzymałe modyfikowane
włókna wiskozowe otrzymuje się zwykle metodą
kordową z wiskozy o lepkości 40—70 sekund, przy
czym dodaje się środki modyfikujące opóźniające
rozkład ksantogenu celulozy. Włókna formuje
się w kąpielach zawierających 60—80 g/l kwasu
siarkowego wobec dużej zawartości siarczany cyn-
ku w granicach 50—70 g/l i w wysokiej tempera-
turze 50—60°C. Świeżo wyprzędzone włókna roz-
ciąga się następnie w gorącej wodzie o tempera-
turze 95—98°C.

Stwierdzono doświadczalnie, że przy wytwarza-
niu włókien wiskozowych o wysokim module na
mokro i jednoczesnym dużym wydłużeniu, bardzo

istotnym jest odpowiednie rozpuszczanie ksanto-
genianu celulozy w ługu sodowym przy zachowa-
niu właściwego doboru takich parametrów jak:
stosunek ługu sodowego do alfa celulozy zawartej
w wiskozie, liczba gamma wiskozy, temperatura
kąpeli przedzalnicej oraz warunki rozciągu.

Sposobem według wynalazku, masę celulozową
o zawartości alfa-celulozy 90—95% poddaje się
procesowi alkalizacji w roztworze ługu sodowego
o stężeniu 220—235 g/l, a następnie otrzymaną po
odprasowaniu i szarpaniu alkaliceleulozę poddaje
się dojrzewaniu w temperaturze 20—45°C tak, aby
uzyskać alkaliceleulozę o DP 400—650, którą pod-
daje się dalej procesowi siarczowania przy uży-
ciu dwusiarczku węgla w ilości 35—50% w przeli-
czeniu na alfa-celulozę.

Otrzymany w ten sposób ksantogenu celulozy
rozpuszcza się kolejno w czterech etapach przy od-
powiednich stężeniach alfa-celulozy, stosunkach
ługu sodowego do alfa-celulozy i temperaturach
podanych poniżej w tabeli.

	Stężenie alfa-celulozy	Stosunek ługu sodo- wego do alfa-celulozy	Temperatura
I etap	14—18%	0,7 : 1,0	2—10°C
II etap	8—14%	0,7 : 1,2	12—16°C
III etap	8—10%	0,8 : 1,2	12—16°C
IV etap	6,7—8,5%	0,8 : 1,3	14—20°C

Taki sposób rozpuszczania ksantogenu celulo-
zy pozwala na uzyskanie wysoko zdyspergowanej
wiskozy, co umożliwia otrzymanie włókna o wy-
sokiej orientacji, a więc o wysokiej wytrzymałości
na zerwanie i dużym wydłużeniu.

Otrzymaną w ten sposób wiskożę o zawartości
6,7—8,5% alfa-celulozy, 5,7—10,0% ługu sodowego,
lepkości 70—140 sek. i liczbie gamma 45—55, po
uprzednim dodaniu modyfikatora, formuje się
w kąpeli koagulacyjnej zawierającej 75—85 g/l
kwasu siarkowego, 130—200 g/l siarczany sodowe-
go i 45—55 g/l siarczany cynkowego w tempera-
turze 28—40°C.

Świeżo wyprzędzone włókna rozciąga się dwu-
stopniowo, a mianowicie najpierw w powietrzu,
a następnie w kąpeli plastyfikacyjnej lub w go-
rącej wodzie o temperaturze 80—95°C, przy czym
rozciąg całkowity włókna wynosi 80—140%. Dal-
sze operacje technologiczne prowadzi się znanymi
sposobami.

Stosowanie według wynalazku wiskozy o lep-
kościach znacznie mniejszych niż ma to miejsce
przy wytwarzaniu włókien o wysokim module na
mokro, znajduje swoje odbicie w stopniu polime-
ryzacji celulozy w gotowym produkcie, jest ko-
rzystne ze względu na łatwiejszą filtrację wiskozy
oraz umożliwia stosowanie większych szybkości
przedzenia włókna. Niższa niż dla włókien modal-
nych liczba gamma wiskozy stwarza możliwość sto-
sowania stosunkowo wysokich prędkości przedze-
nia włókna około 40 m/sek., podczas gdy prędkość

przędzenia włókien o wysokim module na mokro nie przekracza naogół 20 m/min.

Stosowanie temperatury kąpieli koagulacyjnej w granicach 25–40°C, jako znacznie niższej od temperatury zwykle stosowanej przy wytwarzaniu włókien modyfikowanych umożliwia, w połączeniu z dwustopniowym rozciąganiem, uzyskanie wartości modułu elastyczności na mokro w granicach nie spotykanych u włókien modyfikowanych.

Dla lepszego uwypuklenia własności włókien wiskozowych otrzymanych sposobem według wynalazku, w poniższej tabeli zestawiono ich charakterystyczne cechy w porównaniu z cechami włókien o wysokim module oraz włókien modyfikowanych.

Własności	Włókna o wysokim module	Włókna otrzymane sposobem według wynalazku	Włókna modyfikowane
Wytrzymałość na sucho w G/den	3,5-5,0	4,0-4,5	3,5-4,5
Względna wytrzymałość na mokro w %	65-85	70-75	60-80
Wydłużenie na sucho w %	8-14	18-20	22-28
Moduł elastyczności na mokro w G/den	0,6-1,5	0,6	0,2-0,3
Wytrzymałość w pętli w G/den	0,45-0,80	1,0-1,2	1,0-1,4
Stopień polimeryzacji celulozy	500-700	450	350-400

Włókna otrzymane sposobem według wynalazku odznaczają się wysoką wytrzymałością na sucho powyżej 4 G/den, na mokro powyżej 3 G/den, wystarczająco wysokim modulem na mokro powyżej 0,5 G/den, przy czym wykazują jednocześnie wysokie wydłużenie powyżej 18% oraz wysoką — wytrzymałość w pętli powyżej 1 G/den.

Skupienie we włóknach takich korzystnych własności jak wysoka wytrzymałość przy jednoczesnych wysokich wydłużeniach oraz wysokim modulem na mokro przy wysokiej wytrzymałości w pętli świadczy o tym, że włókna otrzymane sposobem według wynalazku wykazują doskonałe wartości użytkowe, szczególnie korzystne we wspólnym stosowaniu z włóknami syntetycznymi głównie z ciętymi włóknami poliestrowymi typu bawełnianego.

Przykład. Celulozę o zawartości alfa-celulozy 95% alkalizuje się ługiem sodowym o stężeniu 229 g/l w temperaturze 25°C w czasie 60 minut.

Odprasowaną alkaliceleulozę o składzie 34% alfa-celulozy i 15,5% NaOH po 14 godz. dojrzewania w temperaturze 25°C siarczkuje się dwusiarczkiem węgla w ilości 40% w stosunku do alfa-celulozy. Temperatura siarczowania wynosi na początku 25°C, a pod koniec procesu podnosi się do 28°C. Czas trwania siarczowania wynosi 170 minut.

Otrzymany ksantogenian celulozy rozpuszcza się czterostopniowo przy zachowaniu następujących parametrów:

	etap I	etap II	etap III	etap IV
stężenie celulozy	15,5	13,5	8,5	7
stosunek ługu do celulozy	0,98	0,87	1,01	1,01
temperatury — °C	8—12	10—12	12—14	14—16
czas — minuty	30	60	90	70

Modifikator stanowiący amino-oksyetyleno-glikol wprowadza się w IV-tym etapie rozpuszczania ksantogenianu celulozy w ilości 3% w stosunku do celulozy.

Tak otrzymana wiskoza posiada następujący skład:

alfa-celuloza — %	7,0
NaOH	7,1
lepkość — sek.	140
liczba gamma	65
liczba solna	12

Sporządzoną wiskozę filtruje się i odpowietrza. Po procesie dojrzewania lepkość wiskozy wynosi 110 sekund, a liczba solna = 7,3 co odpowiada liczbie gamma równej 50.

Wiskozę o dojrzałości 7,3 ls i lepkości 110 sekund formuje się w kąpieli koagulacyjnej o składzie H_2SO_4 — 82 g/l, $ZnSO_4$ — 50 g/l, Na_2SO_4 — 140 g/l w temperaturze 33°C, w układzie poziomym współprądowo w rurze, po czym świeżo formowane włókno rozciąga się w powietrzu na galetach do 40%, a następnie w kąpieli plastyfikacyjnej do sumarycznego rozciągu do 120%.

Skład kąpieli plastyfikacyjnej: H_2SO_4 — 10 g/l, $ZnSO_4$ — 6 g/l, Na_2SO_4 — 18 g/l i temperatura 92°C. Dalsze operacje przebiegają według ogólnie znanych metod.

Otrzymane włókno charakteryzuje się następującymi własnościami: wytrzymałość w stanie skłimatyzowanym 4,5 G/den, wytrzymałość względna 75%, wydłużenie na sucho 19%, wydłużenie na mokro 22%, wytrzymałość w pętli 1,2 G/den oraz moduł na mokro 0,6 G/den.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania włókien wiskozowych, zwłaszcza do wspólnego stosowania z włóknami syntetycznymi, **znamienny tym**, że wiskozę, otrzymaną na drodze czterostopniowego rozpuszczania ksantogenianu celulozy, o zawartości 6,7–8,5% alfa-celulozy, 5,7–10,0% ługu sodowego, lepkości 70–140 sekund i liczbie gamma 45–55, zawierającą modyfikator, formuje się w kąpieli koagulacyjnej

zawierającej 75—85 g/l kwasu siarkowego, 130—200 g/l siarczanu sodowego i 45—55 g/l siarczanu cynkowego w temperaturze 28—40°C, przy czym włókna rozciąga się dwustopniowo.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że 5 rozpuszczanie ksantogenu celulozy prowadzi się kolejno etapami przy stężeniu alfa-celulozy w mieszaninie ksantogenu celulozy i ługu sodowego 14—18% (I etap), 8—14% (II etap), 8—10% (III etap) i 6,7—8,5% (IV etap), przy czym stosunek ługu so-

dowego do celulozy wynosi odpowiednio 0,7—1,0; 0,7—1,2; 0,8—1,2; 0,8—1,3 i w temperaturze wynoszącej w kolejnych etapach 2—10°C, 12—16°C, 12—16°C, 14—20°C.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że 5 włókna rozciąga się najpierw w powietrzu, a następnie w gorącej kąpieli plastyfikacyjnej lub w gorącej wodzie o temperaturze 80—95°C, przy 10 czym rozciąg całkowity włókna wynosi 80—140%.