



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 27.01.1970 (P. 138413)

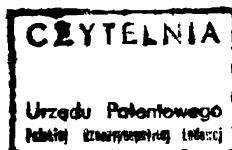
Pierwszeństwo: 28.01.1969 dla zastrz. 2
Japonia

Zgłoszenie ogłoszono: 10.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 20.03.1976

MKP D01f 7/02

Int. Cl². D01F 8/06



Twórcy wynalazku: Akira Chimizu, Motoyasu Yusawa, Kyczi Ichihasi
Uprawniony z patentu: Mitsui Petrochemical Industries Ltd., Tokio (Japonia)

Sposób wytwarzania włókna karbikowanego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania włókna karbikowanego.

Jest rzeczą znaną, że włókna karbikowane na przykład w wyniku ogrzewania w stanie odprężenia można wytwarzać przez wytłaczanie w stanie stopionym dwóch różnych składników polimerycznych przez pojedynczą dyszę w ten sposób że składniki te ułożone są acentrycznie we włóknie i następnie rozciąganie uzyskanego włókna.

Karbikowanie lub potencjalna zdolność karbikowania się włókien wytworzonych w ten sposób wynika z różnej charakterystyki kurczliwości obu składników. Jeśli składniki mają różny charakter chemiczny, wówczas zapewnia to zwykle dobrą charakterystykę skarbikowania, natomiast oba składniki wykazują wysoce niepożądaną tendencję do oddzielania się jeden od drugiego. Gdy oba składniki polimeryczne są tego samego typu, wówczas problem oddzielania się ich jest mniejszy, lecz trudne lub wręcz niemożliwe jest uzyskanie odpowiedniej charakterystyki skarbikowania. Zaproponowano poprawienie charakterystyki skarbikowania przez wprowadzenie odpowiednich dodatków do jednego ze składników, lecz jest to niezadawalające między innymi dlatego, że wymaga stosowania dwóch wytłaczarek do stopionego polimeru. Zaproponowano również wytłaczanie włókien dwuskładnikowych z dwóch strumieni polimeru uzyskanych z jednego materiału polimerycznego z tym, że jedna część dłuższy czas przebywała w aparacie do

2

wytwarzania włókien. Okazało się to jednak niepraktyczne, ponieważ różnica w czasach przebywania obu strumieni musi być bardzo duża, jeśli uzyskane włókno ma posiadać odpowiednią charakterystykę skarbikowania.

Stwierdzono niespodziewanie, że mieszanie pewnych związków fosforu z polipropylenem i następane poddanie polimerów odpowiedniej obróbce termicznej w stanie stopionym powoduje zmianę własności polimeru (na przykład ciężar cząstkowy, rozkład ciężaru cząsteczkowego, własności stereospecyficzne, stopień krystaliczności lub dwójłomność). Własności te zostają podczas obróbki cieplnej zmienione w ten sposób, że w konsekwencji możliwe jest uzyskanie włókna złożonego ze stopionej mieszaniny praktycznie stosowanymi sposobami, w których różne porcje mieszaniny poddaje się różnej obróbce cieplnej i wytłacza następnie w postaci włókna.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania włókna karbikowanego ze stopionej mieszaniny polipropylenu zawierającej co najmniej 90% molarowych propylenu i 0,05—5%, korzystnie 0,07—3% wagowych jednego lub kilku związków fosforu o wzorze przedstawionym na rysunku, w którym R, R' i R'', takie same lub różne, oznaczają atom wodoru lub grupę alkilową o 6—17 atomach węgla, taką jak grupa laurylowa, stearylowa, oktylowa i 2-etyloheksylowa, przy czym co najmniej dwa z

podstawników R, R' i R'' oznaczają takie grupy alkilowe, Y, i Y'' takie same lub różne oznaczają atom tlenu lub siarki, zaś n jest liczbą 0 lub 1 oraz korzystnie zawierającą 0,05—0,5% wagowych mydeł i 0,01—0,5% wagowych stabilizatorów. Korzystne są

związki o wzorze przedstawionym na rysunku, w którym jeden z podstawników R, R' i R'' oznacza grupę alkilową zdefiniowaną powyżej, połączoną z atomem fosforu poprzez atom tlenu, a co najmniej jeden z tych podstawników oznacza grupę alkilową połączoną z atomem fosforu poprzez atom siarki. Stopioną mieszaninę o składzie wyżej podanym poddaje się przed wytlaczaniem obróbce termicznej w postaci dwóch strumieni w ten sposób, że każdy strumień obrabia się w innej temperaturze i/lub czasie, a następnie jednocześnie wytłacza się oba strumienie mieszaniny przez dyszę otrzymując włókno złożone, w którym poszczególne części mieszaniny ułożone są acentrycznie, rozciąga się je korzystnie, ze stopniem rozciągu 2—10 w temperaturze 60—150°C i ogrzewa się w podwyższonej temperaturze, korzystnie w temperaturze 90—180°C w stanie odprężenia lub osłabionego naprężenia.

Polimer propylenu może być homopolimerem propylenu lub wyżej określonym kopolimerem typu stosowanego zwykle do wytwarzania włókien. Polimery te w dalszym ciągu opisu dla uproszczenia będą nazywane polipropylem. Korzystnymi polipropylenami są polimery o lepkości granicznej 0,5—3,0 w temperaturze 135°C oraz wskaźniku izotaktyczności co najmniej 80 (pozostałość po ekstrakcji n-heptanem).

Stwierdzono, że inne związki fosforu podobne do związków zdefiniowanych powyżej nie dają takiego samego efektu. I tak, fosforyny lub fosforany, w których wszystkie grupy alkilowe połączone są z atomem fosforu poprzez atom tlenu oraz tiofosforyny i tiofosforany, w których wszystkie grupy alkilowe połączone są z atomem fosforu poprzez atom siarki, nie wywierają tego samego korzystnego wpływu. Szczególnymi przykładami odpowiednich związków fosforu są związki typu P(SR) (SR') (OR'') na przykład fosforyny: SS-dwulaurylo-O-laurylu, SS-dwulaurylo-O-stearylu lub -O-2-etyloheksylu, SS-dwuoktylo-O-laurylu, SS-dwuarylo-O-2-etyloheksylu, kwaśny fosforyn dwuilaurylu; związki typu P(SR) (OR') (OR''), na przykład: fosforyny S-laurylo-O, O-dwulaurylu lub -O,O-dwu-2-etyloheksylu, fosforyn S-oktylo-O,O-dwulaurylu, kwaśny fosforyn S-laurylo-O-laurylu, fosforyn S-kaprylo-O,O-dwupalmitylu i fosforyn S-palmitylu-O,O-dwupalmitylu; fosforyn S-aryloalkilo-O,O-dwupalmitylu. Związki typu O=P(SR) (SR') (OR'') lub S=P(SR) (SR') (OR'') na przykład: fosforan SS-dwulaurylo-O-laurylu, fosforan S,S-dwulaurylo-O-stearylu, fosforan SS-dwuoktylo-O-laurylu, fosforan S,S-dwulaurylo-O-2-etyloheksylu, tiofosforan S,S-dwulaurylo-O-laurylu, tiofosforan S,S-dwupalmitylu-O-palmitylu; związki typu (S) O=P(SR) (OR') (OR'') na przykład fosforan S-laurylo-O,O-dwulaurylu, fosforan S-laurylo-O,O-dwu-2-etyloheksylu, fosforan S-oktylo-O,O-dwulaurylu, tiofosforan S-laurylo-O,O-dwupalmitylu, tiofosforan S-palmitylu-O,O-dwulaurylu i tiofosforan S-aryloalkilo-O,O-dwukaprylu. Te związki fosforu można

zastosować pojedynczo lub też w mieszaninie. Można je również stosować w postaci produktów reakcji, na przykład trójhalogenek fosforu można poddać reakcji z merkaptanem alkilu w ilości 1—2 moli na mol trójhalogenku w obecności katalizatora typu aminy i dalej po traktowaniu alkoholem uzyskany produkt można mieszać z polipropylem. Mieszaninę fosforynów i fosforanów z polipropylem można uzyskać w znany sposób przed aparatem do wytłaczania lub w samym aparacie. W niektórych przypadkach tiofosforyny mogą częściowo przechodzić w tiofosforany w temperaturze topnienia polipropylenu, lecz nie ma to większego znaczenia, ponieważ reakcja ta prowadzi do powstawania fosforanów zdefiniowanych uprzednio. Ogólnie biorąc korzystne jest wprowadzenie innych składników do stopionej mieszaniny, na przykład stabilizatorów fenolowych, stabilizatorów typu estrów alkilowych, kwasów tiokarboksyloowych, czynników absorbujących promieniowanie nadfioletowe, czynników ułatwiających barwienie itd., które korzystnie stosuje się w ilości nieprzekraczającej 1% wagowego. Można również dodawać pigmenty w celu zabarwienia otrzymanego włókna. Mieszanina zawiera korzystnie 0,05—0,5% wagowych mydeł takich jak stearynian wapnia lub cynku, albo znany stabilizator typu epoksydowego oraz 0,01 do 0,5% wagowych znanych stabilizatorów, w szczególności afeso-(3,5-dwu-III-rzęd.butylo-4-hydroksywodorocynamoilooksymetylo)-metanu, 2,6-dwu-III-rzęd.-butyloparakrezolu lub siarczek propionianu laurylowego.

Polipropylem zmieszany ze związkiem fosforu ogrzewa się zwykle do temperatury 190—330°C, na przykład w konwencjonalnym aparacie wytłaczającym typu śrubowego. Stopiona mieszanina może być poddana obróbce cieplnej w pojedynczym strumieniu w oddzielnych porcjach, które są podane różnej obróbce cieplnej lub jako dwa oddzielne strumienie żywicy poddane dwu różnym typom obróbki cieplnej. Dla wygody w opisie będzie mowa ogólnie o dwóch różnych strumieniach polimeru, nawet jeśli dotyczy to dwóch różnych części tego samego strumienia. Obróbka cieplna jakiej poddaje się dwa strumienie polimeru musi oczywiście być dostatecznie różna, aby zapewnić odpowiednią charakterystykę skarbikowania końcowego produktu. Różnice te spowodowane są różnymi czynnikami jak na przykład ilością dodatków zawartych w polimerze. Ogólnie biorąc różnica temperatury nie powinna przekraczać 100°C lub też stosunek czasów przebywania w obszarze obróbki termicznej obu strumieni nie powinien przekraczać stosunku 30 : 1. Korzystne temperatury i czasy przebywania dwóch strumieni stopionych żywic dobiera się z zakresu określonego poniższymi wzorami empirycznymi.

$$T_1 - T_2 \leq 100, \text{ korzystnie } -15 \leq T_1 - T_2 \leq 100$$

$$t_1/t_2 \leq 30, \text{ korzystnie } 0,1 \leq t_1/t_2 \leq 30$$

$$\text{oraz } \log t_1/t_2 \geq 0,01477(T_1 - T_2) + 0,0738,$$

w których T_1 i t_1 oznaczają odpowiednią temperaturę (°C) i czas przebywania (min) jednego strumienia żywicy, zaś T_2 i t_2 odpowiednio temperaturę i czas przebywania drugiego strumienia żywicy. Szcze-

gólnie korzystne jest dobranie różnicy temperatur $T_1 - T_2$ w zakresie 5—50°C i stosunku czasów przebywania t_1/t_2 w zakresie 5—20 minut. Ilościowy stosunek tych dwóch strumieni można wybrać z zakresu dogodnego do użycia obu składników we włóknie złożonym, na przykład 1:0,1 — 1:10 wagowo, korzystnie 1:0,25 — 1:4, a najkorzystniej 1:1.

Oba strumienie są następnie łączone w jeden zwarty strumień i przędzone jako włókno złożone dwuskładnikowe zgodnie z wynalazkiem. Różnie dobrane porcje materiału wyjściowego można wytłaczać jeden obok drugiego lub też jako acentryczne strumieni typu „rdzeń i otoczka”. Przy przędzeniu ze stopu struktury i konfiguracje nawoju oraz dyszy przędzalniczej nie są szczególnie istotne i dowolny z konwencjonalnie stosowanych sposobów przędzenia włókien karbikowanych może być zastosowany, na przykład opisany w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2936482. Korzystne temperatury dyszy w procesie przędzenia ze stopu tego typu złożonych włókien zawierają się w granicach 200—330°C. Jeśli temperatura ta jest niższa od 200°C wówczas stwarza to pewne trudności w operacji przędzenia, natomiast powyżej 330°C poważne problemy powoduje rozkład termiczny polimeru.

Połączony stopiony strumień żywicy jest przędzony na przykład do powietrza lub gazu obojętnego jak azot, a następnie zestala się i jest nawijany na szpulę. Można również zastosować cylinder grzejny poniżej dyszy przędzalniczej w celu opóźnienia zestalania się stopionego strumienia polimeru. Włókno złożone poddaje się następnie rozciąganiu znanymi sposobami, na przykład między dwoma parami rolek z dodatkową pomocą pałeczki rozciągającej, gorącej płyty lub też mokrej lub suchej kąpieli. Korzystnie jest przeprowadzać rozciąganie ze stopniem rozciągu 2—10, zwłaszcza 3—7 w temperaturze 60—150°C, zwłaszcza 90—150°C. Zamiast rozciągania jednostopniowego można zastosować wielostopniowe rozciąganie. Podobnie możliwe jest poddanie zestalonego złożonego włókna przędzonego ze stopu bezpośredniemu rozciąganiu, bez nawijania go na szpulę, metodą znaną jako przędzenie bezpośrednie.

Zwykle rozciąganie prowadzi się bezpośrednio po przędzeniu ze stopu, lecz w niektórych przypadkach korzystnie jest włókna przędzone ze stopu utrzymywać przez okres od 1 dnia do 1 tygodnia w temperaturze od temperatury pokojowej do 100°C przed rozciąganiem w celu poprawienia charakterystyki skarbikowania.

Rozciągane włókna w niektórych przypadkach wykazują skarbikowanie bezpośrednio po odjęciu naprężenia, lecz szczególnie korzystne jest uzyskanie skarbikowania na drodze obróbki cieplnej włókien w warunkach odprężenia, szczególnie w temperaturze 90—180°C, na przykład w ogrzonym powietrzu, parze wodnej lub gorącej wodzie. Taką obróbkę można zastosować przy mieszaniu włókien z innymi włóknami lub po tkaniu lub wykonywaniu dzianin.

Wynalazek ilustrują załączone rysunki, na których fig. 1 i fig. 2 przedstawiają schematycznie aparaty

do wykonywania sposobu, zaś fig. 3 i 4 przedstawiają przekroje poprzeczne złożonych włókien otrzymanych ze składników I i II, które można otrzymać sposobem według wynalazku, fig. 5 i 8 przedstawiają przykłady aparatów, które można wykorzystać do oddziaływania na różne części pojedynczego strumienia stopionego polimeru w celu zastosowania różnej obróbki cieplnej, a fig. 6 przedstawia przekrój poprzeczny aparatu z fig. 5 wzdłuż linii A—A' zaś fig. 8 — przekrój poprzeczny aparatu z fig. 7 wzdłuż linii B—B'.

Na fig. 5—8, K oznacza grzejnik (podgrzewacz), zaś L oznacza dyszę przędzalniczą. Na fig. 5 i 6 M oznacza zbiornik żywicy, zaś N drogę strumienia. Na fig. 7 i 8 P oznacza wkładkę o kształcie cygara do rozdzielania strumienia. Temperaturę tego cygara można w dowolny sposób wyregulować stosując czynnik grzejny lub chłodzący nie pokazany na rysunkach.

W aparacie przedstawionym na fig. 1, polipropylen zmieszany ze związkami fosforu wprowadza się do urządzenia wytłaczającego B poprzez lej zasypowy A i po jego stopieniu zostaje on wprowadzony do pompy trybikowej za pomocą urządzenia śrubowego C. Urządzenie wytłaczające ogrzewa się zwykle do temperatury 190—330°C, polimer zostaje stopiony w czasie przesuwania się przez urządzenie wytłaczające i jest wprowadzany do pompy trybikowej pod zwiększonym ciśnieniem.

Pompa trybikowa D służy do przetłaczania stopionego polimeru przez dyszę przędzalniczą (filiere) ze stałą szybkością. Chociaż pompy takie są powszechnie stosowane, jej stosowanie nie jest konieczne. Jeśli opory przepływu strumienia polimeru przez kanał E i F nie są jednakowe, wówczas można zastosować oddzielne pompy trybikowe na wejściu do każdego z tych kanałów. Założmy, że kanały E i F umieszczone są w jednym bloku utrzymywanym w temperaturze 200—300°C. Tę podwyższoną temperaturę uzyskać można za pomocą podgrzewacza H, który może być umieszczony w bloku, bądź też ogrzewanie można prowadzić z zewnątrz. Czynnikiem grzejącym może być para wodna. Kanał E posiada większy przekrój poprzeczny niż kanał F, tak, że czas przebywania stopionego polipropylenu w nim jest dłuższy niż w kanale F. W takim wariacie stosunek czasu przebywania to jest czas przebywania w kanale E(t_1) do czasu przebywania w kanale F(t_2) utrzymywany jest w wyżej podanym zakresie, natomiast temperatura w obu kanałach jest taka sama. Strumienie polipropylenu przechodzącego przez oba kanały łączą się w dyszy przędzalniczej G i są z niej wyprowadzane. Budowa takiej szczególnej dyszy przędzalniczej może być taka, że tworzy ona strumień złożony z acentrycznego rdzenia jednego typu składnika i otoczki z drugiego, jak przedstawiono to na rysunku (fig. 3), lub też że tworzy ona złączone biegnące obok siebie składniki w jednym strumieniu jak przedstawiono na fig. 4. Uprzedzone złożone włókno zostaje zestalone, a następnie rozciągane pomiędzy dwoma parami rolek H i J, a następnie poddane obróbce cieplnej w stanie nienaprężonym w łaźni J w celu wytworzenia karbików.

Na fig. 2 kanały E i F strumienia polimeru

umieszczone są w dwóch niezależnych blokach tak, że zarówno czas przebywania jak i temperatury obu strumieni mogą być niezależnie regulowane. W takim przypadku możliwe jest zastosowanie jednej lub dwóch pomp trybikowych, bądź też nie-
5 stosowanie żadnej z nich, podobnie jak wspomniano o tym w wariantcie pierwszym (fig. 1). Jeśli kanały E i F zbudowane są w ten sposób, że nie ma różnic w czasach przebywania obu strumieni, wówczas ich
10 temperatury są tak dobrane, aby zapewnić odpowiednią różnicę temperatur ze wspomnianego wcześniej zakresu.

W przypadku zastosowania układu pojedynczego strumienia polimeru, kształt kanału może być taki jak przedstawiono na fig. 5 lub fig. 7 dla przepły-
15 wu polimeru między pompą D i dyszą G, zamiast kanału E i F przedstawionych na fig. 1 i fig. 2.

Włókna otrzymane sposobem według wynalazku są szczególnie cenne dla otrzymywania tkanin o-
dzieżowych.

Sposób według wynalazku bliżej ilustrują przy-
kłady I—XIII oraz przykłady porównawcze C-I do
C-IV, które przedstawiono w tablicach 1, 2 i 3. W każdym z przykładów najpierw sporządzano
25 stopioną mieszaninę zawierającą polimer, którym był polipropylen we wszystkich przykładach z wy-
jątkiem przykładu X, w którym zastosowano kopo-
limer etylenu i propylenu zawierający 4% molowe
etylenu o lepkości granicznej $j(\eta)$ oraz wskaźnikach
30 izotaktyczności przedstawionych w tablicy 1 wraz
ze wskazaniem w tablicy ilościami (% wagowe)
dodatków oznaczonych literami od A do P. Litery
te oznaczały następujące dodatki:

- A. cztero-(3,5-dwu-III-rzęd. butylo-4-hydroksywo-
dorocynamiloooksymetylo)-metan,
- B. 2,6-dwu-III-rzęd. butylo-p-krezol,
- C. stearynian wapnia,
- D. fosforyn S,S-dwulaurylo-O-laurylu,
- E. fosforyn S,S-dwulaurylo-O-stearylu,
- F. fosforyn S,S-dwulaurylo-O-heksylu,
- G. fosforyn S-laurylo-O,O-dwulaurylu,
- H. siarczek propionianu laurylowego,
- I. kwaśny fosforyn S,S-dwulaurylu,
- J. fosforan S,S-dwulaurylo-O-laurylu,
- 45 K. fosforan S-laurylo-O,O-dwulaurylu,
- L. krystaliczny produkt otrzymany opisanym po-
niżej sposobem,
- M. fosforyn trójlaurylu,
- N. fosforyn S,S,S-trójlaurylu,
- 50 Q. fosforyn S,S-dwulaurylo-O-fenylu,
- P. stearynian cynku.

Sposób przygotowania dodatku L. W przepłuka-
nej azotem kolbie o pojemności 500 ml umieszcza
się 100 ml heptanu z rozpuszczonym w nim trój-
chlorkiem fosforu w ilości 0,2 mola i dodaje się
przez wkraplacz 0,4 mola markaptanu laurylowego
stałe mieszając zawartość kolby, a potem 0,4 mola
trójetyloaminy rozpuszczonej w 100 ml heptanu,
również energicznie mieszając. Temperatura mie-
szaniny wzrasta do 45°C. Zawartość kolby miesza
się dalej w ciągu około 90 minut, utrzymując tem-
peraturę 45°C. Następnie dodaje się 0,2 mola alko-
holu laurylowego i kontynuuje mieszaniei mechanicz-
65

ne przez okres 1 godziny. Następnie podnosi się tem-
peraturę mieszaniny do 80°C i miesza mechanicznie
w ciągu 30 minut. Po ochłodzeniu mieszaniny od-
sącza się chlorowodorek trójetyloaminy i oddesty-
5 lowuje heptan. Do pozostałości dodaje się dużą
ilość acetonu w temperaturze -10 do $+5^{\circ}\text{C}$. Otrzy-
many w ten sposób osad odsącza się i przemywa
wielokrotnie zimnym acetonem w celu usunięcia
nieprzereagowanego markaptanu i alkoholi. Po wy-
10 suszeniu otrzymano 75 g krystalicznego produktu
pozbawionego zapachu.

Stopione mieszaniny przedstawione w tablicy 1
wytlaczano w postaci złożonych włókien, a następ-
nie włókna te rozciągano i odprężano w warunkach
15 podanych w tablicy 2. I tak w przykładzie I i II
mieszanina przechodziła przez dwa kanały E i F
zgodnie z fig. 1 utrzymywane we wskazanej tem-
peraturze, przy czym oba strumienie były zasad-
niczo tej samej wielkości, a czasy ich przebywania
20 w kanałach grzejnych były takie jak przedstawio-
no w tablicy. Oba strumienie złączono i przędzono
włókno z otrzymanego stopu poprzez dyszę G
(zgodnie z fig. 1), która miała 1 mm średnicy i 4 mm
długości oraz pracowała we wskazanej tempera-
25 turze. Włókno złożone nawijano na szpulę z przed-
stawioną w tablicy szybkością i włókno rozciągano
w warunkach stopnia rozciągu i temperaturze su-
chej łaźni przedstawionej w tablicy. Na koniec roz-
ciągnięte włókno obrabiano cieplnie w stanie nie-
naprężonym przez okres czasu i w temperaturze
30 wskazanej w tablicy. Podobnie postępowano w przy-
kładach III—XI oraz w przykładach od C-I do
C-IV, z wyjątkiem tego, że stosowano kanały E i F
takie jak przedstawiono na fig. 2. W przykładach
35 III, V i VII—XI włókno magazynowano w termo-
stacie w temperaturze 30°C przez okres 24 godzin
po nawinięciu na szpulę, a następnie poddawano
rozciąganiu. Podobnie w przykładzie XII zastoso-
wano podobny sposób postępowania z tym wyjąt-
40 kiem, że stopiona mieszanina przechodziła przez
aparat typu przedstawionego na fig. 2, przy czym
średni czas przebywania wzdłuż strony zaopatrzonej
w zbiornik M wynosił 2 minuty, natomiast czas
przebywania strumienia przechodzącego bezpośred-
nio wynosił 1 minutę. Temperatura bloku wynosiła
45 270°C. W przykładzie tym włókno wytłaczane było
z szybkością 300 m/minutę, lecz nie było nawijane
na szpulę przed rozciąganiem. Podobnie w przy-
kładzie XIII zastosowano ten sam sposób postępo-
50 wania z tym, że stopiona mieszanina przechodziła
przez aparat typu przedstawionego na fig. 7, zaś
temperatura zewnętrznej ściany kanału wynosiła
310°C, natomiast temperatura „cygara” P wynosiła
250°C. Czas przebywania dla części strumienia sty-
kającej się z „cygarem” P wynosił 1 minutę, zaś
55 czas przebywania strumienia stykającego się z zew-
nętrzną ścianą wynosił 1,2 minuty.

Własności włókien karbikowanych, wytworzonych
sposobami opisanymi w powyższych przykładach,
60 przedstawiono w tablicy 3. Zauważyć należy, że
gęstość karbikowania we włóknach otrzymanych
w przykładach od I do XIII, odpowiadających spo-
sobowi według wynalazku jest zasadniczo wyższa
niż w przypadku przykładów porównawczych C-I
do C-IV.

Tablica 1

Przykład nr	Polipropylen		% wagowy															
	γ	wskaźnik izotaktyczności	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
I	2,4	96	0,2	0,3	0,1	0,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
II	2,1	97	0,2	—	0,2	—	0,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
III	2,4	96	0,2	0,3	0,1	—	—	0,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
IV	1,8	97	—	0,2	—	—	—	—	0,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
V	2,8	89	0,5	—	0,1	—	—	—	—	0,2	0,1	—	—	—	—	—	—	—
VI	1,8	97	—	0,2	—	—	—	—	0,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
VII	2,4	96	0,2	—	0,2	—	—	—	—	—	—	0,4	—	—	—	—	—	—
VIII	1,3	97	—	0,2	—	—	—	—	—	—	—	—	0,2	—	—	—	—	0,1
IX	2,4	96	—	0,2	0,1	0,2	—	—	—	—	—	0,2	—	—	—	—	—	—
X	3,0*	85	0,2	—	0,2	0,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
XI	2,4	96	—	0,2	0,2	—	—	—	—	—	—	—	—	0,4	—	—	—	—
XII	2,4	96	0,2	0,3	0,1	0,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
XIII	2,4	96	0,2	0,3	0,1	0,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C-I	2,4	96	0,2	0,3	0,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C-II	2,4	96	0,2	0,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,1	—	—	—
C-III	2,4	96	0,2	0,3	0,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,2	—	—
C-IV	2,4	96	0,2	0,3	0,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,4	—

* Kopolimer etylenowopropylenowy uprzednio zdefiniowany.

Tablica 2

Nr przykłądu		Stosunek strumienia	Czas przebywania min		Temperatura obróbki °C		Temp. dyszy °C	Szybkość nawijania m/min	Rozciąganie		O prężenie	
			E	F	E	F			stosunek	temp °C	czas min.	temp. °C
I	Fig. 1	1 : 1	15	1	270	270	280	300	6	135	1	135
II	Fig. 1	1 : 1	15	1	270	270	280	300	5	140	1	130
III	Fig. 2	8 : 2	1	2	290	250	270	300	5	135	0,5	135
IV	Fig. 2	1 : 1	1	1	240	270	260	350	5	135	0,5	135
V	Fig. 2	8 : 2	1	2	290	250	270	300	5	135	0,5	135
VI	Fig. 2	1 : 1	1	1,2	300	240	300	350	5	135	0,5	135
VII	Fig. 2	1 : 1	15	1	260	265	270	300	5	135	0,5	135
VIII	Fig. 2	1 : 1	6	1	250	220	270	300	5	135	0,5	135
IX	Fig. 2	1 : 1	1	1	290	250	270	300	5	135	0,5	135
X	Fig. 2	1 : 1	1,5	1	270	240	270	300	5	135	0,5	135
XI	Fig. 2	1 : 1	1,5	1	290	250	270	300	5	135	0,5	135
XII	Fig. 5	—	—	—	—	—	—	300	5	130	1	135
XIII	Fig. 7-8	—	—	—	—	—	—	300	5	135	1	140
C-I-IV	Fig. 2	1 : 1	1	1	290	250	280	300	6	135	1	135

Tablica 3

Nr przykładu	Liczba karbików na 25 cm włókna	Napężenie	Wydłużenie %	Moduł elastyczności
I	87	5,15	48,5	94
II	84	5,99	54,5	94
III	78	4,80	45,1	95
IV	79	6,23	42,8	93
V	95	4,57	55,6	90
VI	85	6,23	42,8	93
VII	80	5,16	45,5	93
VIII	86	6,12	46,3	94
IX	95	4,84	52,1	94
X	85	4,12	59,6	89
XI	92	5,21	52,3	94
XII	87	5,17	50,6	91
XIII	89	4,92	52,1	93
C-I	21	5,15	44,3	72
C-II	32	5,45	52,3	76
C-III	64	4,80	44,1	92
C-IV	60	5,34	53,9	82

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania włókna karbikowanego przez wytłaczanie stopionego polimeru przez dyszę, a następnie rozciąganie otrzymanego włókna, **znamienny tym**, że stopioną mieszaninę polimeru propylenowego zawierającą co najmniej 90% molowych propylenu i 0,05—5%, korzystnie 0,07—3% wagowych jednego lub kilku związków fosforu o wzorze przedstawionym na rysunku, w którym R, R' i R" takie same lub różne oznaczają atom wodoru lub

grupę alkilową o 6—17 atomach węgla, przy czym co najmniej dwa z podstawników R, R' i R" oznaczają grupy alkilowe, Y i Y' takie same lub różne oznaczają atom tlenu lub siarki, a n jest liczbą 0 lub 1 oraz korzystnie zawierającą 0,05—0,5% wagowych mydeł i 0,01—0,5% wagowych stabilizatorów, przed wytłaczaniem poddaje się obróbce termicznej w postaci dwóch strumieni w ten sposób, że każdy strumień poddaje się obróbce w innej temperaturze i/lub czasie, a następnie jednocześnie wytłacza się oba strumienie mieszaniny przez dyszę otrzymując włókno złożone, w którym poszczególne części mieszaniny ułożone są acentrycznie, rozciąga się włókno, korzystnie ze stopniem rozciągu 2—10 w temperaturze 60—150°C i ogrzewa się w podwyższonej temperaturze, korzystnie w temperaturze 90—180°C w stanie odprężenia lub osłabionego naprężenia.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek fosforu stosuje się jeden lub więcej fosforynów takich jak fosforyn S,S-dwulaurylo-O-laurylu, -O-stearylu, -O-2-etyloheksylu, kwaśny fosforyn dwutiolaurylu, fosforyn S-laurylo-O,O-dwulaurylu i -O,O-dwu-2-etyloheksylu, kwaśny fosforyn S-laurylo-O-laurylu, fosforyn S-palmitylo-O,O-dwupalmitylu, fosforyn S-kaprylo-O,O-dwupalmitylu, fosforyn S,S-dwulaurylo-O-stearylu, fosforyn S,S-dwuoktylo-O-laurylu, fosforyn S,S-dwulaurylo-O-2-etyloheksylu.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek fosforu stosuje się mieszaninę fosforanu i fosforynu.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek fosforu stosuje się produkt reakcji pomiędzy trójhalogenkiem fosforu i merkaptanem alkilowym, poddany następnie reakcji z alkoholem.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że oba strumienie mieszaniny polimeru obrabia się w temperaturach różniących się o (—15)—100°C, korzystnie 5—50°C, przy stosunku czasów obróbki cieplnej obu strumieni 0,1—30, korzystnie 5—20 i przy wartości $\log t_1/t_2$ większym niż 0,01477 ($T_1 - T_2$) + 0,0738.

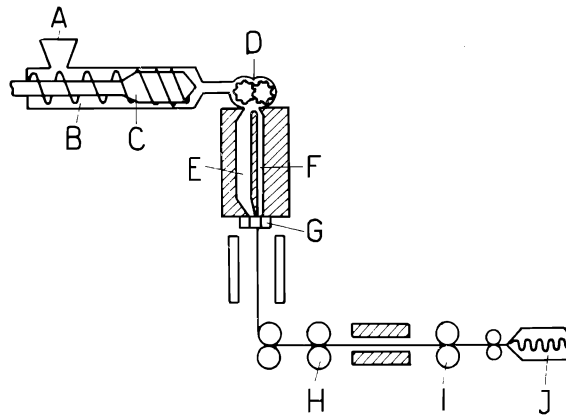


Fig. 1

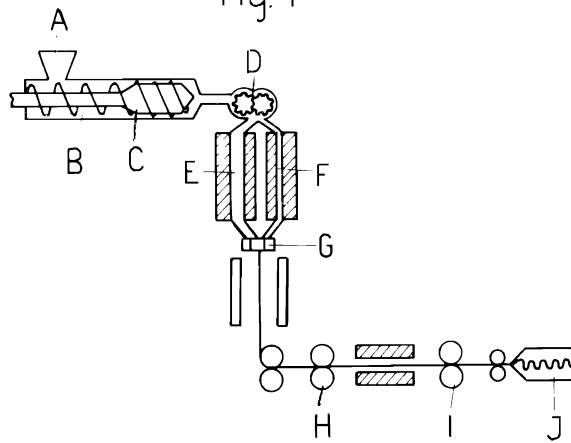
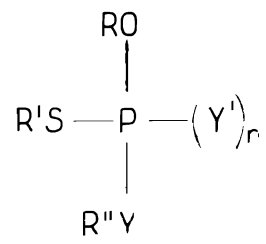


Fig. 2



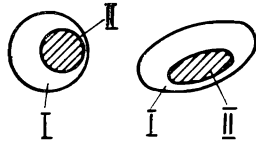


Fig. 3

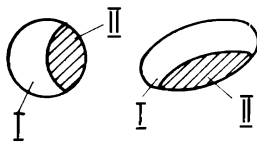


Fig. 4

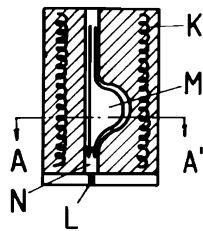


Fig. 5

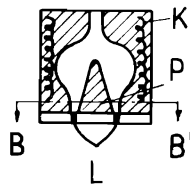


Fig. 7

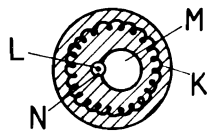


Fig. 6

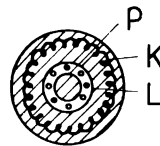


Fig. 8