

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

608953/20

Nr 30167

Kl. 39 b, 4/01

E. I. Du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Delaware

**Sposób obróbki produktów sztucznych, np. nici, taśm itd.,
wytworzonych z syntetycznych polimerów liniowych**

Zgłoszono 10 lipca 1937

Udzielono 3 listopada 1941

Pierwszeństwo: 15 lutego 1937 (Stany Zjednoczone Ameryki)

Znane są polimery liniowe, które można wytwarzać przez kondensację, a więc poliamidy, poliestry, poliacetale, polietery, poliestro - poliamidy oraz inne polimery zwykle oraz mieszane z których można wytwarzać włókna. Wyrażenie „polimery liniowe, które można otrzymać przez kondensację” oznacza substancje polimeryczne typu podanego w opisie oraz substancje równoważne, bez względu na to, czy otrzymamo je przez kondensację chemiczną, czy też jakimkolwiek innym sposobem. Natomiast wyrażenie „polimery kondensacyjne” w najszerszym swym znaczeniu obejmuje polimery, w których cząsteczkę polimeryczną przez hydrolizę lub równoważny zabieg można przekształcić w monomer, różniący

się składem od jednostki strukturalnej polimeru o 1 cząsteczkę H_2O (lub HCl , NH_3 i td.), albo w których cząsteczka polimeru została utworzona z pewnej liczby monomerów za pomocą wielokondensacji międzycząsteczkowej (patrz. Carothers „Journal of the American Chemical Society” 51, 2559, 1929). Najodpowiedniejszymi polimerami do wytwarzania włókien sztucznych są poliamidy, otrzymywane w wyniku reakcji dwuamin z kwasem dwuzasadowym, albo poliamidy, wytwarzane przez polimeryzację kwasów jednoaminojednokarboksylowych albo ich pochodnych amidotwórczych, tworzących amidy. Charakterystyczną właściwością włókien, taśm, arkuszy itd., wytworzonych z takich polime-

rów, jest możność rozciągania ich na zimno w stanie stałym. Produkty, rozciągane na zimno, są na ogół lepsze niż produkty nie rozciągane, ponieważ są mocniejsze oraz bardziej elastyczne.

Zwykle przy rozciąganiu na zimno włókien stosunkowo grubych, np. o grubości szczeciny, ulegają one przerwaniu, zanim zostaną rozciągnięte w znaczniejszym stopniu. Również błony, wytworzone wprost przez pozostawienie do powolnego ostygnięcia warstwy stopionego poliamidu, są nieprzezroczyste, taśmy zaś, arkusze, pręty i podobne przedmioty, o ile są stosunkowo grube, przed rozciąganiem na zimno są tak kruche, iż nie można ich mocno zginać bez złamania.

Według wynalazku niniejszego usuwa się powyższą wadę w ten sposób, że nie rozciągnięte lub częściowo rozciągnięte włókna taśmy, arkusze itd. z syntetycznych polimerów liniowych, które można otrzymać przez kondensację, zwłaszcza polimerów z dwuamin i kwasów dwuzasadowych, gwałtownie się oziębia po wytworzeniu ich w stanie ciekłym, najlepiej za pomocą ciekłego nierozpuszczalnika i (albo) obrabia jednym lub kilkoma nierozpuszczalnikami, znajdującymi się w stanie ciekłym lub parowym, przy czym ciecze te stanowią (lub zawierają) jeden lub większą liczbę związków hydroksylowych, np. wodą, alkoholami, glikolami, hydroksyestrami i hydroksyketonami. Włókna obrabia się tymi cieczami najlepiej aż do nasycenia nimi. Tak np. stopiony polimer można gwałtownie oziębować wytłaczając go w postaci włókien, taśm, arkuszy itd. do stosunkowo zimnego nierozpuszczalnika. Inny sposób polega na zanurzaniu przedmiotu z polimeru w nierozpuszczalniku hydroksylowym. Najlepszy sposób postępowania polega na wytłaczaniu polimeru do nierozpuszczalnika hydroksylowego i na pozostawianiu otrzymanego produktu w nierozpuszczalniku hydroksylowym, aż do zasadniczego nasycenia nim produktu. W

celu osiągnięcia najlepszego wyniku tej obróbki produkt należy rozciągać na zimno w stanie jeszcze wilgotnym.

Dzięki powyżej opisanej obróbce można rozciągać na zimno grube włókna bez obawy przerywania ich. Przy wytwarzaniu błon, taśm, arkuszy itd. z zastosowaniem silnego oziębienia otrzymuje się produkty przezroczyste, natomiast podobne produkty, otrzymane przy powolnym oziębieniu albo podczas odparowywania rozpuszczalnika z roztworów polimeru, są na ogół nieprzezroczyste. Prócz tego, produkty szybko oziębiane są mocniejsze i nie łamią się przy silnym zginaniu ich. Poza tym do rozciągania produktów sztucznych, obrobionych sposobem według wynalazku, potrzebna jest daleko mniejsza siła.

Polimery, a zwłaszcza poliamidy, posiadające stosunkowo małą lepkość wewnętrzną, mianowicie lepkość nie wynoszącą 0,6, są nie zawsze odpowiednie do wytwarzania przedmiotów kształtowanych. Natomiast polimery, posiadające lepkość 0,8 — 2, są najodpowiedniejsze.

Lepkość wewnętrzną wylicza się na podstawie wzoru:

$$\frac{\log N_r}{C},$$

w którym N_r oznacza lepkość rozcieńczonego roztworu polimeru w m - krezolu, podzieloną przez lepkość m - krezolu w tej samej temperaturze pomiaru i w tych samych jednostkach; C zaś oznacza stężenie, wyrażone w gramach na 100 cm³ roztworu rozpuszczalnika. Lepkość wewnętrzną oznaczają zwykle w temperaturze 25°C stosując 0,5%-wy roztwór polimeru w m - krezolu.

Dzięki obróbce sposobem według wynalazku niniejszego można wytwarzać rozciągane produkty kształtowane z poliamidów o mniejszej lepkości wewnętrznej.

Do nagłego oziębienia gorącego polimeru można stosować odpowiedni środek obo-

jętny. Zaleca się jednak stosować wodę, choć można stosować również inną ciecz hydroksylową lub niehydroksylową, obojętną chemicznie względem polimeru.

W celu osiągnięcia najlepszego wyniku oziębiania polimeru jego temperatura w chwili działania ciekłym środkiem oziębiającym nie powinna być o wiele niższa od punktu jego topnienia. Jest najlepiej, jeżeli polimer w chwili stykania go z cieczą jest stopiony. Temperatura cieczy może być dowolna, byleby tylko istniała pomiędzy tą temperaturą a temperaturą polimeru dostatecznie duża różnica. Zamiast zanurzać polimer w cieczy można go opryskiwać cieczą. Do oziębiania polimeru można również stosować zimny gaz obojętny.

Polimery w postaci rozciągniętych włókienek o grubości szczeciny można obrabiać powtórnie wodą i (albo) parą, aż do nasycenia nimi tych włókien. Obróbka ta zwiększa zdolność włókien do odzyskiwania pierwotnego kształtu po odkształceniu, a tym samym zwiększa ich przydatność do wyrobu szczotek lub podobnych przedmiotów. Szczecina ma na ogół średnicę od 0,0762 do 1,5239 mm. Włókna o tej grubości można oczywiście stosować do innych celów, np. do wyrobu włosia do wędek, raket tenisowych, strun do instrumentów muzycznych, nici chirurgicznych, jako namiastki sierści wielbłądziej i włosia konińskiego. Do niektórych z tych celów odpowiednie są również włókna o średnicy większej niż podano powyżej.

Sposobem według wynalazku niniejszego można obrabiać polimery niezależnie od sposobu, w jaki je otrzymano lub nadano im pożądaną kształt. Tak więc z roztworów polimerów można wytwarzać np. nici sposobem na mokro lub na sucho albo też można je wytłaczać ze stopionej masy. Rozumie się zresztą, że jeśli wyroby poddaje się nagłemu oziębianiu, to dobrze jest wytłaczać stopiony materiał bezpośrednio do środka oziębiającego. Polimery mogą za-

wierać inne materiały, np. estry celulozy, barwniki, środki uplastyczniające, pigmenty itd. W związku z tym można zaznaczyć, że włączanie jako pigmentów, np. tlenku tytanu, tlenku cynku albo tlenku żelaza, przy wytwarzaniu włókien o grubości szczeciny zmienia ich połysk i barwę.

Przykład I. Wytworzono włókna o średnicy 0,8128 mm przez przędzenie stopionej masy polimeru o wewnętrznej lepkości 0,91, wytworzonego z heksametylenodwuaminy oraz kwasu adypinowego. Rozciąganie na zimno tych grubych włókienek było praktycznie biorąc niemożliwe, ponieważ pękały one podczas rozciągania. Dopiero po wymoczeniu tych włókienek w gorącej wodzie przez godzinę można je było łatwo rozciągać na zimno bez pękania.

Przykład II. Włókna o średnicy 0,6096 mm, otrzymane z polimeru o lepkości 0,83, wytworzonego z heksametylenodwuaminy wewnętrznej oraz kwasu adypinowego, pocięto na kawałki o długości 30, 38 cm. Po moczeniu tych włókien w rozmaitych nierozpuszczalnikach hydroksylowych przez 36 godzin w temperaturze mniej więcej 25°C zbadano próbki w aparacie Scotta otrzymując poniższe wyniki:

Obróbka:

Siła potrzebna
do wyciągania
na zimno:

bez obróbki	1,43 kg
wodą	0,56 „
alkoholem etylowym	0,56 „
alkoholem propylowym	0,93 „
alkoholem izo - propylowym	0,74 „
alkoholem furfurylowym	0,46 „
mleczanem etylowym	0,79 „
glikolanem etylowym	1,34 „
glikolanem etylenowym	1,34 „
alkoholem benzylowym	0,51 „

Przykład III. Z polimeru o lepkości 0,80, otrzymanego z heksametylenodwuami-

ny i kwasu adypinowego, wytworzono szczecinę w ten sposób, że stopiony polimer przedzielono bezpośrednio z autoklawu, w którym został wytworzony, przez otwórki o średnicy 1,3969 mm dyszy przedziałniczej, przymocowanej do dna autoklawu. Przedzielenie odbywało się w temperaturze 290°C pod ciśnieniem 14,06 kg/cm² wytworzonym za pomocą sprężonego azotu niezawierającego tlenu. Włókna wytłaczano z szybkością 36,576 m na minutę do kąpieli z zimnej wody, umieszczonej o 6,350 cm poniżej otworków dyszy przedziałniczej. Włókna, otrzymane w ten sposób, miały średnicę mniej więcej 0,5842 mm, przy czym były dość mocne i można je było rozciągać na zimno nie powodując ich pękania. Okazało się, że moczenie włókien w wodzie przez 18 godzin przed rozciąganiem ułatwiało zabieg rozciągania na zimno. Włókna, które wyciągnięto na zimno o 300%, to znaczy aż do osiągnięcia przez nie długości czterokrotnie większej od pierwotnej, nadawały się bardzo dobrze do użytku jako sztuczna szczecina.

Włókienka o tej samej średnicy, wytworzone z powyższego poliamidu przez przedzielenie bez nagłego oziębienia, są mniej mocne od włókienek, wytworzonych powyżej opisanym sposobem, i nie dają się wyciągać na zimno bez pękania..

Przykład IV. Z polimeru o wewnętrznej lepkości 0,74, wytworzonego z heksametylenodwuaminy i kwasu adypinowego,

wytworzono błonę wylewając strumień roztworu polimeru w kwasie mrówkowym na płytę szklaną i pozwalając na odparowanie rozpuszczalnika. Błona ta była nieprzezroczysta. Następnie płytę szklaną wraz z błoną ogrzano powyżej punktu topnienia polimeru, aż do jego stopienia się, tak iż błona stała się przezroczysta. Następnie płytę z błoną zanurzano do zimnej wody. Wytworzona przezroczysta błona dała się dobrze rozciągać.

Przykład V. Z polimeru o wewnętrznej lepkości 0,90, otrzymanego z heksametylenodwuaminy i kwasu adypinowego, wytłoczono taśmę przez dyszę szczelinową, umieszczoną w dnie autoklawu, do kąpieli z zimnej wody. Taśma o szerokości 12,6995 mm i grubości 1,2192 mm była bardzo zwarta, mocna i giętka. Można ją było podwójnie zagiąć bez złamania oraz można ją było rozciągać na zimno. Taśmy, wytworzone w ten sam sposób, lecz bez chłodzenia wodą, były o wiele mniej giętkie.

Przykład VI. Zorientowane czyli rozciągane na zimno włókna, otrzymane sposobem według przykładu III, poddano następującym obróbkom: 1) moczone w wodzie przez 3 dni, albo 2) obrabiano parą pod ciśnieniem atmosferycznym przez 15 minut, po czym znowu moczone w wodzie przez 3 dni, albo 3) pozostawiano w spokoju w temperaturze pokojowej przez 3 dni. Otrzymane włókna wykazywały następujące właściwości:

Włókna	E (współczynnik elastyczności) $\times 10^6$		
	w stanie wilgotnym	w stanie suchym	Wydajność w stanie (wilgotnym)
nieobrabiane	0,13	0,65	85%
moczone w wodzie	0,21	0,65	88%
obrobione parą i wodą	0,17	0,51	95
świńska szczecina (nieobrobiona, najwyższy gatunek)	0,3—0,5	0,8—1,0	46

W powyższej tabeli literą E, będącą miarą sztywności szczeciny, oznaczono

współczynnik elastyczności. Oznacza się go umieszczając szczecinę na dwóch podstaw-

kach, znajdujących się od siebie w odległości 25,399 mm, obciążając szczecinę po środku między obiema podstawkami znany ciężarkiem i obserwując za pomocą przesuwanego mikroskopu wygięcie szczeciny po upływie minuty po nałożeniu ciężarka. Z wartości tego odchylenia oblicza się sztywność szczeciny wyrażając ją współczynnikiem elastyczności według następującego równania:

$$E = \frac{4 W I^3}{3 \pi D^4 Y_c}$$

w którym W oznacza ciężar w funtach, I oznacza odległość między podstawkami w calach, D oznacza średnicę szczeciny w calach, Y_c zaś oznacza odchylenie środka szczeciny w calach.

Stopień powrotu szczeciny po odkształceniu do postaci pierwotnej mierzono związając ją dwukrotnie (kąt 720°) około rdzenia o średnicy 2,79389 mm i utrzymując ją w tym położeniu przez 2 minuty przed swobodnym puszczeniem jej, a następnie mierząc kąt α , jaki szczecina zachowała po upływie 1 minuty od swobodnego puszczenia jej. Stopień powrotu oznaczono z następującego równania:

$$\text{Stopień powrotu w } \% = \frac{(720^\circ - \alpha) \cdot 100}{720^\circ}$$

Trwałe odkształcenie w $\%_0\%$ jest równe oczywiście różnicy między 100 a stopniem powrotu w $\%_0\%$.

Oprócz dobrej sztywności oraz dobrego stopnia powrotu szczecina poliamidowa, potraktowana według wynalazku, posiada dobrą odporność na ścieranie i jest istotnie lepsza od najlepszej szczeciny świńskiej. Jeżeli szczecinę sztuczną poddaje się obróbce powtórnej wodą (gorącą lub zimną) i (albo) parą, to dobrze jest lekko ją naprężyć. Najlepiej jest suszyć szczecinę sztuczną, dobrze wyprostowaną.

Do wykonywania wynalazku miniejszego w praktyce najlepiej nadają się poliamidy o punkcie topnienia powyżej 100°C , a nawet powyżej 150°C ; np. szczególnie odpowiedni jest polimer, wytworzony z heksametylenodwuaminy i kwasu adypinowego, topiący się powyżej 263°C . Innymi bardzo cennymi poliamidami są poliamidy wytworzone z dwuamin o wzorze $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{RCH}_2\text{NH}_2$ oraz z kwasów dwukarboksylowych o wzorze

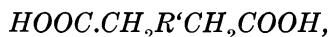


jak również tworząca amidy pochodne tych substancji. R i R' oznaczają dwuwartościowe rodniki węglowodorowe, związane wiązaniem pojedynczym, przy czym R jest łańcuchem posiadającym co najmniej dwa atomy węgla; najodpowiedniejsze są związki, w których R oznacza $(\text{CH}_2)_x$, a R' oznacza $(\text{CH}_2)_y$, przy czym x wynosi co najmniej 2, y zaś wynosi co najmniej 1. Jako specjalne przykłady można podać policzterometylenoadypinoamid, policzterometylenosebacynoamid, polipentametylenosebacynoamid, polioktametylenoadypinoamid, polidekametylenoadypinoamid, polidekametylenoparafenylenodwuacetoamid oraz poli-paraksylilensebacynoamid. Poliamidy, wytworzone z kwasów jednoamidojednokarboksylowych oraz ich aminotwórczych pochodnych aminowych, są również szczególnie odpowiednie; jako przykłady tych związków można podać związki, wytworzone z kwasu 6 - amidokapronowego, 9 - aminononanowego oraz 11 - aminoundekanowego.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób obróbki produktów sztucznych, np. nici, taśm, arkuszy i itd., wytworzonych z syntetycznych polimerów liniowych, zwłaszcza z poliamidów, które można otrzymywać z dwuamin i kwasów dwuzasadowych, np. poliamidów, otrzymywanych

w wyniku reakcji dwuaminy o wzorze $NH_2CH_2.R.CH_2.NH_2$ oraz kwasu dwukarboonowego o wzorze



w którym R i R' oznaczają dwuwartościowe rodniki węglowodorowe, wolne od nienasyconych wiązań alifatycznych, przy czym R zawiera co najmniej 2 atomy węgla albo jego pochodnych amidotwórczych, np. z poliheksametylenoadypinoamidu, znamienny tym, że produkty sztuczne, natiychmiast po wytworzeniu ich z gorącego polimeru, szybko się ochładza, najlepiej za pomocą ciekłego nierozpuszczalnika i (albo) traktuje jednym lub kilkoma nierozpuszczalnikami ciekłymi albo użytymi w postaci pary, złożonymi ze związku wodorotlenowego albo z mieszaniny takich zwią-

ków, np. wodą, alkoholami, glikolami, oksyeterami oraz oksyketonami, w celu zwiększenia ich podatności do rozciągania i (albo) ich przezroczystości.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że produkt sztuczny ochładza się gwałtownie przez zanurzenie go w stosunkowo zimnym nierozpuszczalniku wodorotlenowym, a następnie rozciąga na zimno w stanie jeszcze wilgotnym.

3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że produkt sztuczny, np. szczecinę lub włókienka, po rozciągnięciu traktuje się wodą i (albo) parą aż do nasycenia nią.

E. I. D u P o n t d e N e m o u r s
and Co

Zastępca: M. Skrzypkowski
rzecznik patentowy