

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

63297

Patent dodatkowy
do patentu: _____

Zgłoszono: 09. IX. 1965 (P 110 810)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 25. IX. 1971

Kl. 29 b, 3/60

MKP D 01 f, 7/04

UKD

Twórca wynalazku: Stanley Brooke Speck

Właściciel patentu: E. I. Du Pont de Nemours and Company, Inc., Wil-
mington (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania włókien i przędzy z poliamidów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania włókien i przędzy z poliamidów.

Znany jest sposób wytwarzania syntetycznych włókien z poliamidów o niskiej zawartości stereoizomeru trans-trans, otrzymywanych z bis-(4-aminocykloheksylo)-metanu (PACM) i kwasów alifatycznych (opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 606 924). Wytwarzanie włókien syntetycznych z poliamidów otrzymywanych z PACM i kwasu dekanodwukarboksylowego, zawierających modyfikator kaolinitowy znane jest z belgijskiego opisu patentowego Nr 646 680.

Pomimo, że włókna i przędza z poliamidów wytworzonych z bis-(4-aminocykloheksylo)-metanu o niskiej zawartości stereoizomeru trans-trans mają dobre własności relaksacyjne w porównaniu z innymi znanymi włóknami, to jednak kurczą się one znacznie po ogrzaniu, nie wykazują stabilności wymiarów wymaganej przy stosowaniu do wzmocnienia opon, a także nie są odporne na powierzchniowe wchłanianie barwnika.

Celem wynalazku jest wytworzenie włókna i przędzy z poliamidu, odznaczających się wysoką stabilnością wymiarów oraz dobrą odpornością na powierzchniowe wchłanianie barwnika lub palenie. Włókna i przędzę przedzie się ze stopu poliamidów stanowiących produkty polikondensacji bis-(4-aminocykloheksylo)-metanu z kwasem dekanodwukarboksylowym.

Sposób według wynalazku polega na tym, że

2

włókna i przędzę przedzie się ze stopu poliamidu o ciężarze cząsteczkowym co najmniej 8000, zwłaszcza co najmniej 18000, wytworzonego z bis-(4-aminocykloheksylo)-metanu, zawierającego co najmniej 70% stereoizomeru trans-trans. Przędzenie prowadzi się w środowisku nieutleniającym, korzystnie w podwyższonej temperaturze, a następnie włókna lub przędzę poddaje się rozciąganiu tak, aby dwójłomność przędzy lub włókien wynosiła co najmniej 0,025, zwłaszcza co najmniej 0,035. Po rozciąganiu włókna lub przędzę poddaje się stabilizacji. Wielko-
cząsteczkowe polimery zastosowane w sposobie według wynalazku posiadają lepkość istotną (logarytmiczną liczbę lepkościową) co najmniej 0,8, a zwłaszcza co najmniej 1,0, mierzoną w 25°C w roztworze zawierającym 0,5 g polimeru w 100 g m-krezolu.

W celu otrzymania polimeru PACM-12 o wysokim ciężarze cząsteczkowym i dużej zawartości stereoizomeru trans-trans, stosowanego do wytwarzania włókna i przędzy sposobem według wynalazku, stosuje się na ogół równoważne ilości dwuaminy i kwasu dwukarboksylowego lub równoważne im ilości amidu. Dopuszczalny jest nadmiar któregośkolwiek ze składników nie większy jednak niż 4% molowe, korzystnie nie większy niż 2,5%. Monomery te reagują najpierw w celu wytworzenia soli dwuaminy z kwasem, która jest następnie polimeryzowana. Polimeryzację prowadzi się w temperaturze co najmniej 280°C, zwłaszcza co najmniej 300°C.

Ciśnienie co najmniej 18 atm musi być utrzymywane w ciągu początkowych stadiów polimeryzacji, ostatnie stadia polimeryzacji prowadzi się pod ciśnieniem na ogół nie wyższym od 1 atm, korzystnie pod próżnią, przy czym należy stosować mieszanie. Tak wytworzony polimer ma dużą lepkość w stanie stopionym i należy przekazać go bezpośrednio do komory przędzalniczej, aby nie dopuścić do zestalenia stopu, ponieważ znana technika stapiania przy użyciu siatki ma zastosowanie tylko dla polimerów o niskim ciężarze cząsteczkowym. Następnie ze stopionego polimeru wytwarza się włókna.

Ponieważ polimer ulega nadmiernemu utlenianiu na powietrzu w temperaturze przędzenia, konieczne jest przędzenie włókien w atmosferze nieutleniającej. W zwykłych warunkach przędzenia ma miejsce nadmierna orientacja cząsteczek podczas utrwalania włókien i wyciągania z wylotów przędzalniczych. Warunków tych można uniknąć przez przędzenie w podwyższonej temperaturze. Stwierdzono, że najkorzystniej przędzenie prowadzi się w środowisku pary wodnej o temperaturze co najmniej 200—320°C na przestrzeni począwszy od dyszy w odległości 15—100 cm.

Włókna wytwarzane sposobem według wynalazku muszą być dostatecznie orientowane, tak, aby miały dwójłomność co najmniej 0,025, a korzystnie co najmniej 0,035. Takie włókna mają największe zastosowanie w przemyśle tekstylnym. Dwójłomność mierzy się na włóknach podczas wyciągania przed obróbką termiczną, taką jak wygrzewanie, utrwalanie na gorąco, obgotowywanie itp., ponieważ obróbka termiczna wpływa na współczynnik załamania prostopadły do osi włókna przez zmianę odległości między wiązaniami wodoru. Współczynnik załamania światła równoległy do osi włókna ma znaczenie w określaniu włókna według wynalazku. Następnie włókno poddaje się stabilizacji przez ogrzewanie przy niezmienniej długości w temperaturze co najmniej 150°C, zwłaszcza zaś 160—180°C.

Do wytwarzania włókien i przędzy według wynalazku można również stosować polimer PACM-12 poddany kopolimeryzacji z aminami i kwasami dwukarboksylowymi innymi niż bis-(4-aminocykloheksylo)-metan i kwas dekanodwukarboksylowy. Jednakże w celu utrzymania podwyższonych własności włókien wytwarzanych z poliamidu udział innych składników w kopolimerze nie powinien przekraczać 30% molowych. Wprowadzenie innych składników do łańcucha poliamidu PACM-12 narusza regularność ułożenia jednostek powtarzalnych w łańcuchu i przeszkadza łańcuchom w tak ścisłym i uporządkowanym ułożeniu obok siebie, jakie jest możliwe bez dodatkowych składników. Jeżeli jednak polimer PACM-12 kopolimeryzuje się z innymi składnikami, to korzystnie jest, aby każdy mer kopolimeru był dwuwartościowym rodnikiem węglowodorowym, zawierającym 4—20 atomów węgla, połączonym w łańcuchu podstawowym zbudowanym z takich jednostek przez grupę aminową lub karbonylową. Najmniejsze zakłócenie regularności następuje wówczas, gdy struktura składników dodatkowych jest zbliżona do struktury poliamidu PACM-12. Można np. kopolimeryzować poliamid PACM-12 ze

znaczными ilościami polimeru bis-(4-aminocykloheksylo)-metanu i kwasu azelainowego.

W takim kopolimerze do łańcucha podstawowego wprowadza się tylko jeden nowy rodzaj meru, to jest rodnik kwasu azelainowego. Podobnie inne składniki kopolimeru, które zawierają kwas dekanodwukarboksylowy (takie jak kopolimer poliamidu PACM-12 z poliamidem z sześciometylenodwuaminy i kwasu dekanodwukarboksylowego) powodują niewielkie zakłócenia struktury łańcucha polimeru. Bez powodowania znacznego obniżenia właściwości regeneracji sprężystej włókna mogą być również stosowane odpowiednie aminokwasy lub laktamy (np. kaprolaktamy). Jeśli do wytworzenia kopolimeru stosuje się sól PACM-12 oraz polimer kwasu dwukarboksylowego i dwuaminy innych niż kwas dekanodwukarboksylowy i bis-(4-aminocykloheksylo)-metan, np. sześciometylenoazelamid (6-9), to do łańcucha polimeru wprowadza się trzy nowe rodzaje merów strukturalnych. Są to cząsteczki poliamidu z bis-(4-aminocykloheksylo)-metanu i kwasu azelainowego (PACM-9), poliamidu z sześciometylenodwuaminy i kwasu azelainowego (6-9) i poliamidu z sześciometylenodwuaminy i kwasu dekanodwukarboksylowego (6-12).

Wskazane jest, aby stężenie tych komponentów nie przekraczało 15% molowych. Wpływ komponentów kopolimeru na zmniejszanie właściwości regeneracji sprężystej włókna może być ograniczony (a) przez wprowadzenie merów, które są strukturalnie sztywne i (b) wyselekcjonowanie takich merów, które mają w przybliżeniu tę samą długość meru jak PACM lub kwas dekanodwukarboksylowy. Strukturalnie sztywnymi merami są takie, które zawierają aromatyczne lub cykloalifatyczne pierścienie. Produktem łączącym obie cechy (a) i (b) będzie na przykład 4,4'-dwukarboksydwucykloheksylometan.

Odpowiednimi dwuaminami do kopolimeryzowania z polimerem PACM-12 według wynalazku są: alfa-omega alifatyczne dwuaminy o 2 do 14 atomach węgla, takie jak heksametylenodwuamina, 2-metylo-heksametylenodwuamina, czterometyloheksametylenodwuamina. Dwuaminy zawierające pierścień obejmują piperazynę, podstawione piperazyny takie, jak dwumetylopiperazyna, meta- lub para-ksylidenodwuamina, 4,6-dwumetyloksylileno-dwuamina, parafenilenodwuamina, 4-6-dwumetyloparafenilenodwuamina, 4,4-dwuaminodwucykloheksylopropan-2. Odpowiednimi kwasami dwukarboksylowymi są alfa-omega alifatyczne kwasy o 2 do 14 atomach węgla, aromatyczne kwasy takie, jak kwas tereftalowy, kwas izoftalowy, kwas para-fenilenodwuocowy, kwas dwubenzoesowy, kwas 2-metylo-tereftalowy i kwas 1,4-cykloheksanodwukarboksylowy.

Aminokwasy (lub odpowiednie laktamy, jeśli takie istnieją), które można stosować obejmują alfa, omega aminokwasy o 2 do 10 atomach węgla pomiędzy azotem i węglem grupy karboksylowej. Typowymi przedstawicielami są: pirolidon, kwas 6-aminoheksanokarboksylowy, ε-kaprolaktan i kwas 11-amino-dekanokarboksylowy. Mogą być również stosowane cykliczne i/lub aromatyczne aminokwasy, takie jak kwas 4-piperydynokarboksylowy, kwas

p-aminobenzoowy, kwas 4-aminocykloheksanooctowy i kwas 4-amino-4-dwufenylokarboksylowy.

W celu wykazania wyższych właściwości produktu otrzymywanego sposobem według wynalazku przeprowadzono liczne próby. Próba barwienia jodem: rozpuszcza się 5 g jodu w roztworze 20 g KJ w 80 ml wody i w otrzymanym roztworze umieszcza się przędzę na okres 10 minut, następnie przemycza ją wodą wodociągową, suszy, waży i rozpuszcza w 98%-owym kwasie mrówkowym z fenolem w stosunku wagowym 50:50. Procent jodu oblicza się na podstawie badania w ultrafiolecie (UV) przy długości fali 480 milimikronów stosując roztwór o znanej zawartości jodu do wycechowania przyrządu. Jako przyrząd zastosowano zapisujący spektrofotometr Cary model 11 MS.

Właściwością przędzy, włókien i nici, która wskazuje na przydatność w zastosowaniu do materiałów niemnających jest sprężystość włókien po rozciągnięciu (TSR). Na ogół 40%-ową sprężystość włókien po rozciągnięciu jest uważana za minimum potrzebne w uzyskaniu niemnających wyrobów włókienniczych. Pomiar stopnia sprężystości po rozciągnięciu jest przeprowadzany przez zamocowanie 25 cm próbki przędzy między uchwytami dynamometru Instron, zanurzenie próbki w wodzie o temperaturze 40°C w ciągu 2 minut i następne rozciągnięcie do jednego z zalecanych wydłużeń (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0%) utrzymując rozsunięte uchwyty przez okres 2 minut. Następnie usuwa się naczynie z wodą, w którym była zanurzona próbka i naprężenie obniża się do 0,042 G/denier utrzymując je przez dalsze 2 minuty. Następnie szczęki dynamometru doprowadza się do ich początkowego położenia i mierzy się przyrost zwisu (wydłużenia) przędzy. Różnica pomiędzy wielkością wydłużenia nadanego przędzy i wielkością zwisu przędzy po rozciągnięciu jest wskaźnikiem stopnia sprężystości po rozciągnięciu. Do każdej próby stosuje się nową próbkę. Podane wartości są średnimi wielokrotnych oznaczeń.

Wartość sprężystości po rozciągnięciu można przedstawić graficznie jako funkcję wydłużenia, zaś scałkowane pole pod krzywą wskazuje średnią wartość sprężystości po rozciągnięciu włókna przy naprężeniu 0,042 G/denier. Końcowa wartość podana w tablicach jest średnią oznaczeń pięciu różnych wydłużeń. Wartość naprężenia 0,042 G/denier jest wybrana dla modelowania zjawiska tarcia włókien w tkaninie.

Ponieważ tkaniny syntetyczne są wykańczane znanymi sposobami i stabilizowane termicznie, pomiary właściwości włókien takich jak stopień sprężystości po rozciągnięciu przeprowadza się na włóknach, które są odgotowywane w motkach pod naprężeniem 4 mG/denier, suszone i poddane obróbce cieplnej na sucho w ciągu 1 minuty w temperaturze 180°C, co powoduje, że kurczliwość włókna wynosi 2%. Takie warunki panują przy typowej obróbce utrwalającej.

Cechą charakteryzującą elastyczność włókna jest jego zdolność regeneracji sprężystej (WR). Oznacza się ją przy 3 i 5%-owym rozciągnięciu włókna.

Inną próbą charakteryzującą zużycie materiałów przy praniu jest badanie kąta regeneracji włókna

po praniu (WSRA). W tej próbie pojedyncze próbki włókna nawilża się w gorącej wodzie i suszy w temperaturze pokojowej przy niskiej wilgotności poddając je odkształceniu pod obciążeniem. Próbkę następnie pozostawia się i mierzy stopień regeneracji włókna. Próbkę włókna owija się o 360° wokół trzpienia o średnicy 0,625 mm i obciąża ją 0,05 G/denier. Obciążone włókno zanurza się na 2 minuty do 0,15%-owego wodnego roztworu środka piorącego w temperaturze 60°C. Próbkę pozostawiającą ciągle pod obciążeniem płucze się w ciągu 0,5 minuty w zimnej wodzie, suszy w ciągu 50 minut przy wilgotności względnej 55% w temperaturze pokojowej, po czym włókno tnie i pozostawia przez noc w celu nieostabiania regeneracji przy wilgotności względnej 55%, następnie mierzy się kąt regeneracji włókna. Poliamid 6-6 ma kąt regeneracji około 170°.

Przyrost długości włókna oznacza się przez pomiar długości próbki poddanej specjalnemu obciążeniu przez 30 minut i następnie ponownemu zmierzaniu długości. Przyrost długości włókna przedstawia się jako procent zmian długości w odniesieniu do długości początkowej próbki. Pomiar przyrostu długości włókna obejmuje krótki okres wydłużania (na przykład 30 sekund) i dodatkowo dłuższy czas wydłużania (na przykład 30 minut) pod obciążeniem 1 G/denier.

Wydłużenie, które następuje pod obciążeniem w czasie od 30 sekund do 30 minut jest określone jako „pelzanie”. Ta wartość jest podana poniżej jako procent zmian długości w odniesieniu do pierwotnej długości włókna. Przed pomiarem przyrostu długości przędzy w temperaturze pokojowej przędza poddana jest relaksacji w ciągu 40 godzin bez obciążenia w temperaturze 25°C, przy wilgotności względnej 55%. Przed pomiarem przyrostu na gorąco próbki poddaje się relaksacji przez 15 minut w piecu, w odpowiedniej temperaturze przed mierzaniem i badaniem.

Włókna i nici wytworzone sposobem według wynalazku odznaczają się znacznie lepszymi właściwościami w porównaniu z właściwościami obecnie spotykanych w handlu włókien i nici poliamidowych. Wykazują one większą wytrzymałość na pranie i rozciąganie, dzięki czemu nadają się doskonale na ubrania poddawane praniu. Ponadto są one wyjątkowo odporne na powierzchniowe wchłanianie barwnika, jak również odznaczają się wysoką stabilnością wymiarów i przez to doskonale nadają się na kordy do opon. Na przykład mają one niski stopień pęcznienia w temperaturze pokojowej, jak również w temperaturze występującej w czasie pracy opon. Takie produkty zachowują wytrzymałość na rozciąganie, a zwłaszcza moduł w podwyższonych temperaturach lub po wystawieniu na działanie wysokich temperatur lub rozpuszczalników takich, jakich używa się do czyszczenia na sucho. Włókna mają niską gęstość i wysoką zdolność krycia, przy czym utrzymują te właściwości w warunkach wysokiej wilgotności.

Przykład I. W autoklawie umieszcza się 50 części wody i 50 części soli otrzymanej z bis-(4-amino-cykloheksylo)-metanu i kwasu dekanodwukarboksylowego. Dwuamina zawiera 70% stereo-

izomeru trans-trans, 25% stereoizomeru cis-trans i około 5% izomerów cis-cis. Ilość izomerów cis-cis bez względu na zawartość izomerów trans-trans i cis-trans musi być zawarta w granicach 5%. Tak więc podanie zawartości stereoizomeru trans-trans każdej mieszaniny izomerów w efekcie identyfikuje ją. Jako stabilizator lepkości dodaje się 17,5 milimola kwasu octowego na każdy mol soli (1,75% molarowego). Mieszanina zawiera również 0,4% TiO_2 i 0,005% podfosforynu manganowego w stosunku do ciężaru soli. Mieszaninę tę ogrzewa się pod ciśnieniem 25 atmosfer w ciągu dwóch godzin, podczas których temperatura podnosi się do 285°C.

Następnie ciśnienie redukuje się do 1 atm. podczas gdy temperatura podnosi się do 315°C i w tych warunkach utrzymuje się polimer w ciągu 1 godziny. Ciężar cząsteczkowy obliczony na podstawie końcowych analiz wynosi 10 000. Polimer wytłacza się i tnie na płatki. Następnie polimer stapia się i włókna formuje w temperaturze 315°C przez dyszę w atmosferze nie utleniającej. Następnie przędzę rozciąga się 2,8-krotnie w stosunku do jej pierwotnej długości, ponad amortyzującym sworzniem w temperaturze 70–77°C i nad gorącą płytą o temperaturze 120°C. Przędzę następnie poddaje się odprężaniu dla uzyskania stałej długości przez przepuszczenie nad płytą ogrzewaną do 175°C.

Po 15-minutowym praniu w temperaturze wrzenia, pod naprężeniem 4 mG/denier, przędzę stabilizuje się na gorąco w ciągu 1 minuty w temperaturze 180°C, osiągając maksymalną kurczliwość 2%.

Przędza ta ma dwójłomność większą niż 0,0275, 78%-ową zdolność regeneracji na sucho przy 3%-owym rozciągnięciu i 62%-ową zdolność regeneracji na mokro przy 5%-owym rozciągnięciu.

Przykład II. Stwierdzono, że polimer PACM-12 ma wyjątkową odporność na barwienie takimi substancjami jak jod, fiolet gencjanowy i nadmanganian potasu.

Włókna z polimeru PACM-12 o zmiennej zawartości izomeru trans-trans przędzie się jak w przykładzie I, następnie wyciąga do wydłużenia zrywającego 14–16% (przed odgotowaniem) i barwi jodem. Poniższa tablica ukazuje zawartość procentową jodu na jednostkę wagi włókna barwionego.

Zawartość izomeru trans-trans %	45	55	70	80	97
Zawartość jodu w %	2,33	2,89	0,58	0,57	0,55

Jak można zauważyć, włókna z polimeru PACM-12 o wysokiej zawartości izomeru trans-trans są o wiele bardziej odporne na zabarwienie aniżeli włókna o niższej zawartości izomeru trans-trans.

Przykład III. Otrzymuje się sól kwasu dekanodwukarboksylowego i bis-(4-aminocykloheksylo)-metanu o zawartości 70% izomeru trans-trans z równoważnych ilości reagentów. Polimer wytwarza się przez ogrzewanie tej soli z dodatkiem 0,71% molarowych kwasu octowego jako stabilizatora lepkości, podczas mieszania w autoklawie oczyszczonym azotem. Łaźnię ogrzewa się do temperatury

300°C. Kiedy ciśnienie osiągnie 21 atm. parę włącza się. Następnie ciśnienie stopniowo redukuje się do atmosferycznego przez wyłączenie pary w ciągu 90 minut. Polimer utrzymuje się na łaźni w temperaturze 315°C przez 2 godziny i w temperaturze 320°C przez 1 godzinę. Polimer wytłacza się i tnie na płatki. Polimer ma lepkość względną 70,5 (lepkość istotną 1,45), wskaźnik grup końcowych $-\text{COOH}$ wynosi 61,2, wskaźnik końcowych grup $-\text{NH}_2$ wynosi 31,6 i wskaźnik stabilizowanych grup końcowych wynosi 17. Obliczony ciężar cząsteczkowy wynosi 18.000.

Polimer suszy się, topi w gwintowanym pojemniku do topienia i przędzie włókna w temperaturze 320°C w atmosferze pary wodnej ogrzanej do 250°C w celu zabezpieczenia polimeru przed utlenianiem. Następnie przędzę rozciąga się na gorąco 3-krotnie w stosunku do jej pierwotnej długości. Przędza ma wytrzymałość na zerwanie 3,6 G/denier, przy wydłużeniu 37,8%. Moduł początkowy wynosi 34,5 G/denier, a dwójłomność powyżej 0,04.

Drugą kąpiel polimeru przygotowuje się jak opisano powyżej, lecz bez stabilizatora lepkości. Polimer tak otrzymany ma lepkość względną 78,4 (lepkość istotną 1,94), wskaźnik grup końcowych $-\text{COOH}$ 29,4 i wskaźnik końcowych grup $-\text{NH}_2$ 34,2. Obliczony ciężar cząsteczkowy wynosi 23.500. Polimer ten przędzie się ze stopu w temperaturze 327°C. Włókna są wytłaczane w atmosferze ogrzewanego do temperatury 300°C azotu otaczającego dyszę w celu zabezpieczenia przed utlenianiem. Przędzę następnie wyciąga się w celu otrzymania przędzy tekstylnej o dobrych właściwościach, postępując jak opisano wyżej.

Przykład IV. W autoklawie wyposażonym w mieszałko wytwarza się polimer PACM-12 o zawartości 90% izomeru trans-trans przez ogrzewanie wodnego roztworu soli dwuaminy i kwasu dekanodwukarboksylowego w temperaturze 315°C. Ciśnienie utrzymuje się do maksimum 28 atmosfer, przez wyłączenie pary. Po osiągnięciu temperatury 315°C, ciśnienie stopniowo redukuje się do 1 atmosfery podczas wzrostu temperatury do 330°C w ciągu 90 minut. Następnie ciśnienie redukuje się do 25–50 mm Hg w ciągu 45 minut i utrzymuje je w ciągu 60 minut. Polimer wytłacza się i tnie na płatki. Ma on lepkość względną 174 (lepkość istotną 2,16), wskaźniki grup końcowych wynoszą: $-\text{COOH}$ 41 i $-\text{NH}_2$ 18. Wyliczony ciężar cząsteczkowy zależny od lepkości końcowych grup wynosi 25 000 do 28 000. Płatki suszy się i przędzie do 360 denier, jako 10-nitkową przędzę, stosując gwintowany pojemnik oraz dyszę o temperaturze 330°C. Dysza jest otoczona atmosferą pary o temperaturze 300°C, zabezpieczającą polimer przed utlenianiem.

Po rozciągnięciu otrzymuje się przędzę tekstylną o wysokiej jakości, która ma dwójłomność większą niż 0,04.

Przykład V. Otrzymuje się polimer PACM-12 prowadząc proces jak w przykładzie I, z tym, że polimer PACM-12 o zawartości w PACM 70% izomeru trans-trans wytwarza się przez kopolimeryzację z różnymi polimerami jako składnikami, następnie przędzie się go, wyciąga do przędzy, którą z kolei oczyszcza się, stabilizuje na gorąco i pod-

daje próbie wytrzymałości na rozciąganie. Rodzaj polimeru stosowanego jako dodatek do polimeru

PACM-12, warunki procesu oraz wyniki zestawiono w poniższej tablicy.

Rodzaj i ilość kopolimeru % wagowy	Lepkość istotna	Szacunkowy ciężar cząsteczkowy	Stosunek wyciągania włókna	Temperatura gorącej płyty °C	Przędza		Sprężystość włókien po rozciągnięciu (TSR)	% molowy
					wytrzymałość	wydłużenie		
0	0,82	10 000	2,80	120	3,8	24	60	0
1) 5% PACM-9	0,91	12 050	3,35	180	4,0	23	58	5
2) 5% 6-I	0,85	10 300	3,35	170	3,9	29	47	7
3) 5% 6	1,04	12 600	2,90	170	3,7	29	44	16
4) 10% PACM-1	0,90	13 600	3,60	170	3,6	25	55	11

1) poliamid z bis-(4-aminocykloheksylo)-metanu i kwasu azelainowego

2) poliamid z sześciometylenodwuaminy i kwasu izoftalowego

3) polikaproamid

4) poliamid z bis-(4-aminocykloheksylo)-metanu i kwasu izoftalowego

Na ogół korzystne jest, aby ilość składników była ograniczona do 15% molowych w stosunku do ciężaru polimeru, chyba, że pierścień aromatyczny jest wprowadzony do kopolimeru.

Przykład VI. Włókna otrzymane sposobem według wynalazku nadają się szczególnie do stosowania jako przędza kordowa do opon, dzięki niskiemu przyrostowi i pęcznieniu w temperaturze pokojowej (24°C) oraz w temperaturze występującej w czasie pracy opony (77°C).

Wyniki badań rozciągania przędzy do zerwania pod wpływem wydłużenia 14—16% są zestawione w poniższej tablicy przy zastosowaniu polimeru PACM-12 o zawartości 55 i 70% izomeru trans-trans. Stwierdzono, że przędza z PACM-12 o zawartości 70% i więcej izomeru trans-trans posiada niski stopień pęcznienia i jest odporna na rozciąganie.

% izomeru trans-trans	24°C		77°C	
	Przyrost	Pęcznienie	Przyrost	Pęcznienie
55	2,74	0,46	7,28	1,25
70	1,48	0,29	3,89	0,39

Przykład VII. Przędza z polimeru PACM-12 według wynalazku zawierająca 70—100% izomeru trans-trans wykazuje niespodziewanie niską kurczliwość w porównaniu do przędzy z polimeru PACM-12 o zawartości 55% izomeru trans-trans wówczas, gdy się ją podda gwałtownemu ogrzewaniu, na przykład utrwalaniu na gorąco, karbikowaniu na krawędzi karbikującej lub kalandrowaniu.

Małe motki o znanej długości, takiej jak wycią-

gana przędza PACM-12 zanurza się do oleju silikonowego ogrzewanego do temperatury 200°C. Zaobserwowaną kurczliwość podano w poniższej tablicy.

Próbka	% izomeru trans-trans	Kurczliwość w %
A	55	40,0
B	70	6,2
C	97	5,5

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania włókien i przędzy z poliamidów stanowiących produkty polikondensacji bis-(4-aminocykloheksylo)-metanu, z kwasem dekanodwukarboksylowym przez przedzenie ze stopu, **znamienny tym**, że poliamid o ciężarze cząsteczkowym co najmniej 8000, zwłaszcza co najmniej 18 000 wytworzony z bis-(4-aminocykloheksylo)-metanu zawierającego co najmniej 70% stereoizomeru trans-trans przedzie się w środowisku nie utleniającym, korzystnie w podwyższonej temperaturze, a następnie włókna lub przędzę poddaje się rozciąganiu tak, aby dwójłomność przędzy lub włókien wynosiła co najmniej 0,025, zwłaszcza co najmniej 0,035, po czym włókna lub przędzę poddaje się stabilizacji.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przedzenie prowadzi się w środowisku pary wodnej o temperaturze co najmniej 200°C.

3. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że stabilizację zorientowanych włókien lub przędzy prowadzi się przy stałej długości włókien przez ogrzewanie w temperaturze co najmniej 150°C.