

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y

71590

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 29.09.71 (P. 150801)

Pierwszeństwo: 30.09.70 Japonia

Zgłoszenie ogłoszono: 10.05.73

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1976

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

MKP D01f 7/04

Int. Cl². D01F 6/60

Twórcy wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Toray Industries Inc., Tokio (Japonia)

Złożone włókno poliamidowe i sposób jego wytwarzania

Przedmiotem wynalazku jest złożone włókno poliamidowe zawierające homopoliamid i kopoliamid utworzony z ϵ -kaprolaktamu i soli sześciometylenodwuaminy i kwasu sześciowodorotereftalowego oraz sposób jego wytwarzania.

Dzięki odpowiedniej charakterystyce skurczania włókno według wynalazku nadaje się do stosowania jako przędza do wytwarzania pończoch. Wytrzymałość takiej przędzy na rozciąganie po obróbce cieplnej, przeprowadzonej w stanie odprężonym, zmniejsza się jedynie nieznacznie, a karbikowatość i powrót poodkształceniowy przędzy są dobre. Przędzę według wynalazku można stosować do dziewiarskiego wytwarzania pończoch, które mają powierzchnię o przyjemnym wyglądzie.

Najkorzystniej jest, gdy we włóknie według wynalazku homopoliamid i kopoliamid są powiązane ze sobą lub sprzężone. Przez sprzężenie włókien rozumie się strukturę, w której dwie lub kilka warstw składników poliamidowych są ułożone obok siebie i przylegają do siebie wzajemnie na całej długości włókna.

Jako homopoliamid najkorzystniej stosuje się polikaproamid (poliamid 6) lub polisześciometylenodwuamid kwasu adypinowego (poliamid 66).

Kopoliamid można oznaczyć jako 6/6T/H/, ponieważ składa się on z jednostek kaprolaktamu, oznaczonych w skrócie symbolem 6 oraz z jednostek soli sześciometylenodwuaminy i kwasu sześciowodorotereftalowego, oznaczonych w skrócie symbolem 6T/H/. Kwas sześciowodorotereftalowy można wytwarzać przez uwodornianie kwasu tereftalowego. Wskutek różnic w konfiguracji grup karbonylowych występuje on w postaci izomerów cis i trans. Każdy z izomerów lub oba z nich można zastosować jako składniki kopolimeryzacji kopoliamidu według wynalazku.

Kopoliamid można otrzymać przez kopolimeryzację ϵ -kaprolaktamu i soli sześciometylenodwuaminy z kwasem sześciowodorotereftalowym. Na przykład, przeprowadza się reakcję sześciometylenodwuaminy z wodnym roztworem kwasu sześciowodorotereftalowego, otrzymując sól 1 : 1, której wyznaczoną ilość dodaje się do ϵ -kaprolaktamu. Następnie mieszaninę, najkorzystniej w postaci roztworu wodnego o stężeniu 60–90% wagowych, wprowadza się do autoklawu i polimeryzuje pod ciśnieniem 10–20 kG/cm² w temperaturze 180°C–220°C w ciągu 1–3 godzin, a następnie ciśnienie obniża się do ciśnienia atmosferycznego. Mieszaninę

ogrzewa się wówczas w ciągu 1–3 godzin w atmosferze azotu i następnie w temperaturze 220°C–290°C pod ciśnieniem 5–200 mm Hg w ciągu 0,5–5 godzin, powodując zakończenie polimeryzacji.

Wskutek obecności względnie masywnych jednostek kwasu sześciowodorotereftalowego w kopoliamidzie, regularność cząsteczek kopoliamidu jest bardzo zakłócona, co daje w wyniku powiększenie skurczliwości cieplnej kopoliamidu i odpowiednie poprawienie charakterystyk karbikowatości złożonych włókien. Zawartość kopoliamidu w złożonych włóknach według wynalazku może być mniejsza niż zawartość kopoliamidu w znanym włóknie zawierającym homopoliamid i kopoliamid, w którym kopoliamid nie ma tak dobrej skurczliwości cieplnej. Ponieważ żądane wielkości określające charakterystyki naprężeniowo-wydłużeniowe poliamidu 6 na ogół maleją na skutek wprowadzania kopoliamidu przy wytwarzaniu włókna złożonego, przeto zmniejszenie ilości kopoliamidu, koniecznej do uzyskania zadowalającej karbikowatości jest ważną zaletą włókna według wynalazku. Dalszą zaletą tego włókna jest łatwość, z jaką można je barwić.

Stosunek zawartości jednostek 6 do zawartości jednostek 6T/H/ w kopoliamidzie powinien być taki, że jeżeli z kopoliamidu wytwarza się razem z homopoliamidem złożone włókna o postaci niewspółśrodkowego rdzenia otoczonego osłoną lub włókna o konfiguracji sprzężonej, wówczas uzyskuje się charakterystyki karbikowatości, dzięki którym włókno jest dogodne do zastosowania w produkcji dziewiarskiej. Optymalny stosunek składu zależy od wyboru homopoliamidu i od zastosowanych warunków obróbki. Gdy jako homopoliamid stosuje się poliamid 6, wówczas korzystna zawartość jednostek 6 w kopoliamidzie wynosi 85%–92% wagowych, a zwłaszcza 87%–90% wagowych, podczas gdy korzystna zawartość jednostek 6T(H) wynosi 15%–8% wagowych, a zwłaszcza 13%–10% wagowych. Gdy jako homopoliamid stosuje się poliamid 66, wówczas korzystna zawartość jednostek 6 w kopoliamidzie wynosi 95%–80% wagowych, a zawartość jednostek 6T(H) od 5%–20%. Najkorzystniejsza zawartość jednostek 6T(H) w kopoliamidzie wynosi 7%–15% wagowych.

Kopoliamid użyty w złożonych włóknach według wynalazku może zawierać w niewielkim stężeniu trzeci składnik kopolimeryzacji, jeśli tylko wprowadza się go w takiej ilości, że jednostki 6 i 6T(H) nadal spełniają wspomniane stosunki kopolimeryzacji. Jednakże najkorzystniej jest stosować podwójny kopoliamid 6/6T(H).

Stosunek zawartości homopoliamidu i kopoliamidu w złożonych włóknach według wynalazku nie ma decydującego znaczenia, lecz homopoliamid powinien występować w ilości 30%–70% wagowych, a zwłaszcza 55%–40% wagowych, zaś kopoliamid powinien występować w ilości 70%–30% wagowych, zwłaszcza 45%–60% wagowych.

W celu najlepszego wykorzystania różnicy skurczliwości cieplnej obu składników korzystne jest tworzenie złożonych włókien w postaci sprzężonej, jak wspomniano powyżej. Przekrój poprzeczny złożonych włókien może mieć dowolny kształt. Zazwyczaj przekrój ten ma kształt koła, lecz elipsa lub wielobok są również dogodne.

Złożone włókna poliamidowe według wynalazku mogą być przedzone metodą znanego przedzenia łącznego, nawijane w stanie nierozciągniętym włókien, a następnie rozciągnięte na skřęcarce-rozciągarkę. Jednakże, jak stwierdzono, ponieważ kopoliamid 6/6T(H) ma charakter bezpostaciowy, nierozciągnięte włókna pochłaniają w etapie nawijania wilgoć zawartą w organicznym roztworze wykończającym przedzenie, który zwykle stosuje się przed rozciąganiem na skřęcarce-rozciągarkę. W wyniku tego włókna skleja się ze sobą wzajemnie i trudno je uwolnić w procesie rozciągania. Korzystnie jest więc wyciągać uprzedzone włókna w sposób ciągły po wyciągnięciu, z pominięciem pierwszego nawijania włókien nierozciągniętych.

Jeden z przykładów sposobu przedzenia złożonych włókien poliamidowych według wynalazku przebiega następująco. Homopoliamid i kopoliamid przedzie się łącznie z filiery. Uprzedzone, złożone włókna moczy się olejem lub roztworem wykończającym przedzenie za pomocą rolki podającej olej, następnie wyciąga się je za pomocą rolki Nelsona i nawija w sposób ciągły dookoła ogrzewanej rolki ciągnącej, obracanej z prędkością obwodową większą, niż obwodowa prędkość rolki wyciągającej. W ten sposób włókna zostają rozciągnięte i utrwalone cieplnie, a następnie nawija się je na motek.

Prędkość wyciągania ustala się zgodnie z żądanym stopniem wydłużenia włókien. Jednakże w celu zapobiegania sklejanu się nawiniętych włókien ze sobą, korzystne jest wyciąganie i orientowanie włókien dopóty, dopóki dwójłomność kopoliamidu 6/6T(H) w nawiniętych włóknach nie osiągnie przynajmniej wielkości 35×10^{-3} . Poniżej tej wielkości składnik 6/6T(H) (kopoliamid) włókien pochłania pewne ilości wilgoci, wskutek czego włókna przejawiają dążenie do sklejanu się ze sobą. Nie ma górnej granicy dwójłomności wytwarzanej przez wyciąganie, oczywiście za wyjątkiem pęknięcia lub przecinania włókien przy bardzo dużych stosunkach ciągnięcia. Najkorzystniejsza jest jednakże dwójłomność o wielkości do 55×10^{-3} . W zależności od prędkości wyciągania, korzystnie jest rozciągać włókna w stosunku 3 : do 6 : 1.

Pomiar dwójłomności można przeprowadzać metodą podstawiania, którą objaśniono poniżej lub można ją mierzyć w odniesieniu do odpowiednich składników pod mikroskopem polaryzacyjnym wyposażonym w kompensator Bellecka.

Pożądane jest, by wyciągnięte włókna zostały utrwalone cieplnie zanim zostaną nawinięte na motek. Jeśli włókna nie są utrwalone cieplnie, kształt motka załamuje się, ponieważ włókna kurczą się pod wpływem naprężeń powrotu poodkształceniowego po nawinięciu i gdy kurczenie się włókien ma dużą wielkość, może nastąpić zniszczenie szpuli. Utrwalanie cieplne powinno być prowadzone w temperaturze wyższej od tej, w której zanika naprężenie spowodowane powrotem poodkształceniowym, a niższej od temperatury topnienia kopoliamidu. Jednakże w celu najlepszego wykorzystania różnicy skurczliwości cieplnej obu składników, korzystne jest prowadzenie procesu utrwalania cieplnego w temperaturze 120°C–190°C, a zwłaszcza 160°C–180°C. W tej temperaturze skurczliwość cieplna homopoliamidu zostaje zmniejszona do minimum, podczas gdy skurczliwość cieplna kopoliamidu 6/6T(H) nie jest przesadnie obniżona.

Utrwalone cieplnie złożone włókna poddaje się następnie obróbce cieplnej w stanie odprężonym za pomocą gorącego powietrza lub pary, a otrzymane włókna można w razie potrzeby lekko rozciągnąć. Optymalne warunki obróbki cieplnej zmieniają się w zależności od budowy komory obróbki cieplnej, denieru przędzy i liczby włókien. Jednakże, zazwyczaj prędkość obróbki wynosi 100–150 metrów na minutę, a gdy stosuje się gorące powietrze, temperatura ogrzewania wynosi 130°C–200°C. Do obróbki cieplnej dogodna jest walcowa komora o długości 300–1000 mm.

Przy użyciu zwykłej maszyny dziewiarskiej do pończoch można ze złożonych włókien według wynalazku, poddanych obróbce cieplnej, produkować pończochy. Pończochy wyrabia się w taki sposób, aby w stanie odprężenia powstawały na nich karbiki. Następnie pończochy pierze się w cieczy zawierającej czynnik działający na powierzchnię, po czym barwi się je i ostatecznie utrwalą. Karbiki powstające w ostatecznie wykończonych pończochach są bardzo równomierne, a pończochy mają bardzo przyjemny wygląd.

Wynalazek jest wyjaśniony w niżej podanych przykładach. Wielkości charakterystyczne podane w przykładach mierzono następującymi sposobami.

Zależność naprężenia od wydłużenia, wytrzymałość na zerwanie, wydłużenie i stopień odporności na rozciąganie mierzono w taki sposób, że badane włókna klimatyzowano w atmosferze o temperaturze 25°C i wilgotności względnej 65% w stanie odprężonym, w ciągu ponad 24 godzin. Następnie zmierzono zależność naprężenia od wydłużenia za pomocą przyrządu Autograph do badania rozciągliwości (produkowany przez Shimadzu Seisakusho). Notowano wydłużenie i naprężenie w chwili, gdy nastąpiło zerwanie włókien, a z naprężenia odpowiadającego wydłużeniu w początkowym stadium łuszczenia się wyznaczano stopień odporności na rozciąganie. Wytrzymałość na zerwanie mierzono dzieląc siłę przez numerację ciężarową w denierach danego włókna.

Skurczliwość we wrzącej wodzie oznaczano w ten sposób, że włókna o długości około 20 cm klimatyzowano w atmosferze o temperaturze 25°C i przy 65% względnej wilgotności w stanie odprężonym w ciągu ponad 24 godzin. Następnie włókna próbki umieszczano pod obciążeniem 100 mg na denier i mierzono długość (l_0) przędzy. Przędzę tę zanurzano we wrzącej wodzie o temperaturze 98°C pod obciążeniem 2 mg na denier na przeciąg 30 minut. Następnie przędzę suszono i klimatyzowano w temperaturze 25°C i wilgotności względnej 65%, przy czym zwracano szczególną uwagę, aby przędza nie była poddawana naprężeniom. Przędzę tę umieszczano ponownie pod obciążeniem 100 mg/denier i mierzono jej długość (l_1). Skurczliwość we wrzącej wodzie wyznaczano z następującego wzoru:

$$\% \text{ skurczliwości we wrzącej wodzie} = \frac{l_1 - l_0}{l_0} \times 100$$

Stosunek rozciągliwości karbików mierzy się w ten sposób, że przędzę klimatyzowaną w dokładnie takich samych warunkach, jak przy mierzeniu skurczliwości we wrzącej wodzie umieszcza się pod obciążeniem 2,0 mg/denier i zanurza we wrzącej wodzie na przeciąg 30 sekund. Następnie, uważając by nie poddać przędzy naprężeniom, suszy się ją i klimatyzuje w powietrzu. Przędzę tę następnie poddaje się naprężeniu 2 mg/denier i po 30 sekundach mierzy się jej długość (l_2). Natychmiast po ustaniu działania naprężenia przędzę umieszcza się pod działaniem naprężenia 100 mg/denier i po 30 sekundach mierzy jej długość (l_3). Stosunek rozciągliwości karbików oblicza się z następującego wzoru:

$$\text{Stosunek rozciągliwości karbików (\%)} = \frac{l_3 - l_2}{l_2} \times 100$$

Temperaturę topnienia polimeru wyznacza się z maksimum absorpcji ciepła wtedy, gdy wyjściowy polimer pocięty na łuski topnieje przy ogrzewaniu z szybkością 8°C/minutę. Pomiar przeprowadza się przy użyciu analizatora termicznego DT-10 (produkcyj Shimadzu Seisakusho).

W celu zmierzenia lepkości rozpuszcza się 1,0 g polimeru wyjściowego w 100 ml kwasu siarkowego o stężeniu 98%. Pomiar przeprowadza się w temperaturze 25° na viskozymetrze Ostwalda i wynik wyraża jako lepkość względną w odniesieniu do 98% kwasu siarkowego.

Przed pomiarem dwójtomności pojedyncze włókno klimatyzuje się w powietrzu o temperaturze 25°C i wilgotności względnej 65% w ciągu ponad 24 godzin. Włókno to następnie umieszcza się pod mikroskopem polaryzacyjnym w taki sposób, aby złożona powierzchnia była równoległa do osi światła i mierzy dwójtomność dla linii G widma sodu przy użyciu kompensatora Bellecka.

Pomiar możliwości barwienia przeprowadza się następująco. Rozciągnięte włókna kopoliamidu ϵ -kaprolaktamu/tereftalanu sześciometylenodwuaminy (6/6T) o oszacowanym stosunku kopolimeryzacji 87/13 i rozciągnięte włókna 6/6T(H) o stosunku kopolimeryzacji 87/13 odtłuszcza się eterem i suszy. Następnie po 30 mg każdego z obu rozciągniętych włókien barwi się w ciągu zmiennego czasu w dużym nadmiarze w kąpeli barwnika błękit japoński BB (produkcji Sumitomo Chemical Industries) przy stężeniu barwnika rzędu 0,05% w temperaturze 60°C. Za pomocą substancji buforowej doprowadza się wartość pH kąpeli do 5,5. Po wyjęciu z kąpeli włókna suszy się w powietrzu. Zabarwione próbki rozpuszcza się w 98% kwasie siarkowym i oznacza zawartość barwnika w próbkach, mierząc absorpcję przy długości fali 650 milimikronów na spektrofotometrze.

Powrót poodkształceniowy mierzy się w ten sposób, że część kolanową pończochy dzianej zwykłym ściągłem umieszcza się pod obciążeniem 100 g w kierunku jej długości pomiędzy zaciskami miernika rozciągłości Autograph (produkcji Shimadzu Seisakusho) i mierzy sprężystość w kierunku szerokości. Odległość pomiędzy zaciskami ustala się na 7 cm i rozciąga próbkę z szybkością 50 cm/minutę oraz pozostawia w stanie rozciągniętym w ciągu 60 sekund, gdy odległość pomiędzy zaciskami wynosi 17 cm. Następnie wspomnianą odległość zmniejsza się do początkowych 7 cm i pozostawia próbkę w tym stanie w ciągu 60 sekund. Czynności te powtarza się 5 razy w celu uzyskania wielkości powrotu poodkształceniowego.

$$\text{Powrót poodkształceniowy} = \frac{B}{A + B} \times 100$$

Powrót poodkształceniowy pończochy wykonanej z podwójnych włókien według wynalazku wynosił 30, podczas gdy w przypadku pończochy wykonanej ze zwykłego włókna wielkość ta wynosiła 25.

Przykłady I i II. Do wodnego roztworu, zawierającego 85% wagowych ϵ -kaprolaktamu dodaje się kwas octowy w ilości 1/700 mola, w odniesieniu do 1 mola laktamu i tlenek tytanu w ilości 0,3% wagowego, w odniesieniu do masy laktamu. Mieszaninę tę polimeryzuje się w temperaturze 257°C pod ciśnieniem atmosferycznym w ciągu 19 godzin. Następnie uzyskany polimer, przędzie się, tnie i formuje tabletki. Tabletki te myje się dwukrotnie w wodzie o temperaturze 98°C w ciągu 6 godzin w celu usunięcia nieprzereagowanego monomeru i suszy. Otrzymuje się polikaproamid (poliamid 6), którego lepkość względem H_2SO_4 wynosi 2,66.

Oddzielnie do autoklawu wprowadza się kwas tereftalowy i uwodornia go pod początkowym ciśnieniem 100 kg/cm² w temperaturze 150°C w obecności katalizatora zawierającego ruten, w celu uzyskania kwasu sześciowodorotereftalowego. Uzyskany kwas sześciowodorotereftalowy składa się z 40% z izomeru cis i w 60% z izomeru trans.

Otrzymany kwas sześciowodorotereftalowy rozpuszcza się w wodzie i poddaje reakcji z równomolową ilością sześciometylenodwuaminy, w celu dokonania syntezy soli 1:1. Sól tę dodaje się do ϵ -kaprolaktamu w wyznaczonych ilościach tak, aby otrzymać mieszaniny zawierające 30%, 15% i 10% wagowych ϵ -kaprolaktamu. Następnie do uzyskanych mieszanin dodaje się wodę, aby uzyskać roztwory wodne monomeru o stężeniu 70% wagowych. Te roztwory wodne wprowadza się do autoklawu, zamyka i ogrzewa do temperatury 240°C w ciągu 2 godzin a następnie do temperatury 257°C i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 2 godzin, obniżając równocześnie ciśnienie, do ciśnienia atmosferycznego. Z kolei obniża się ciśnienie do 20 mm Hg na przeciąg 30 minut i następnie każdą próbkę poliamidu przędzie się przy lekkim podwyższeniu ciśnienia przez dodanie azotu, chłodzi i tnie w celu uzyskania tabletek. Tabletki te myje się gorącą wodą i suszy w taki sposób, jak w przypadku produkcji poliamidu 6, w celu uzyskania kopoliamidów mających odpowiednie stosunki kopolimeryzacji 6/6T(H) = 70/30, 6/6T(H) = 85/15 i 6/6T(H) = 90/10. Odpowiednie lepkości względem H_2SO_4 wynoszą 2,71, 2,69 i 2,68.

Następnie oddzielnie do ϵ -kaprolaktamu dodaje się sól otrzymaną z równomolowej mieszaniny sześciometylenodwuaminy i kwasu adypinowego w ilości 15% wagowych w odniesieniu do masy kaprolaktamu, przy czym sól stosuje się w postaci 70% roztworu wodnego. Następnie w drodze polimeryzacji roztworu wodnego pod ciśnieniem, mycie i suszenie uzyskanego polimeru w taki sposób, jak w przypadku produkcji wspomnianych kopoliamidów, otrzymuje się tabletki poliamidu 6/66 o stosunku kopolimeryzacji 85/15 i względnej lepkości 2,71.

W celu wykonania sprzężonych, złożonych włókien z poliamidu 6 i wspomnianych kopoliamidów, odpowiednie tabletki wprowadza się do przędzarki, topi je oddzielnie w temperaturze 265°C i następnie przędzie wspólnie poliamid 6 i wspomniane kopolimy w stosunku wagowym 50:50 w filierze o złożonej średnicy 0,3 mm, mającej dysze wylotowe o przekroju kołowym.

Uprzędzone polimery chłodzi się wodą o temperaturze 15°C, zmieszana z roztworem wykończającym zawierającym głównie olej mineralny. Następnie włókna wyciąga się z prędkością 400 m/min, nawija w sposób

ciągły na ogrzewanej rolce ciągnącej, obracającej się z prędkością obwodową 2400 m/minutę, w celu rozciągnięcia i cieplnego utrwalenia włókien w temperaturze 180°C, a na koniec nawija na bęben tak, by uzyskać 17 denierową złożoną przędzę jednowłóknową i 50 denierową przędzę zawierającą 10 złożonych włókien, do wytwarzania obrzeża pończochy.

Przędzę zawierającą włókna złożone wprowadza się z prędkością 350 metrów/minutę do komory obróbki cieplnej o długości 50 centymetrów, w celu dokonania obróbki cieplnej w stanie odprężonym, poddaje obróbce cieplnej na sucho w temperaturze 160°C, wyciąga z prędkością 250 metrów/minutę, rozciąga w sposób ciągły o 33%, a następnie nawija. Otrzymaną jednowłóknową przędzę o 17 denierach wprowadza się do 403 igłowej, dwunitekowej dziewiarki do pończoch i wytwarza pończochę w ten sposób, że obrzeże wykonuje się systemem 406, cieniowane obrzeże systemem 57, stopę systemem 820, kostkę systemem 520, stopę systemem 1 350, pięte systemem 175 X 175 i palce systemem 200 X 210.

Pończochę wykonaną na dziewiarce poddaje się obróbce cieplnej w stanie odprężonym w parze o temperaturze 100°C, a następnie odtłuszcza w kąpieli odtłuszczającej zawierającej 2 g/litr Noigen SS (znak towarowy firmy Daiichi Industrial Pharmaceutical Co) i 1 g/litr sody amoniakalnej (stosunek kąpieli 1 : 100). Następnie pończochę barwi się w temperaturze 60°C w ciągu 60 minut w Diacelliton Fast Yellow G (kąpiel barwiąca zawierała 0,145% barwnika w odniesieniu do wagi barwionego włókna), Diacelliton Fast Scarlet B (0,085% wagi barwionego włókna) i Diacelliton Brilliant Blue (0,060% wagi włókna), (wszystkie barwniki produkcji Mitsubishi Chemical Co Ltd), a później nakłada ją na formę nogi i utrwala cieplnie w temperaturze 110°C w ciągu 60 sekund. Wyniki przedstawiono w tablicach IA i IB.

Pończochy wykonane na dziewiarce ze złożonej przędzy według przykładu I mają dobry wskaźnik powrotu poodkształceniowego, równe ścięgi i nie mają poprzecznych pasków.

Przykład III. W autoklawie umieszcza się 80 części wagowych adypinianu sześciometylenodwuaminy, dodaje 30 części wagowych wody i kwas octowy w ilości 1/500 mola w odniesieniu do ilości soli adypinianu i mieszaninę ogrzewa. Gdy temperatura osiągnie 200°C ustala się ciśnienie na 15 kG/cm², a temperaturę stopniowo podwyższa do 265°C w ciągu 2 godzin. Od tej chwili ciśnienie stopniowo obniża się, aby po upływie około 1 godziny zrównało się z ciśnieniem atmosferycznym. Następnie ciśnienie obniża się dalej, aż do 300 mm Hg. Tę wielkość ciśnienia utrzymuje się w ciągu 15 minut, podczas gdy temperaturę stopniowo podwyższa do 285°C. Do autoklawu wprowadza się wówczas azot pod ciśnieniem, polimer przędzie, chłodzi, tnije i wykonuje z niego tabletki. Po wysuszeniu otrzymuje się tabletki poliamidu 66 o lepkości względem kwasu siarkowego 2,62 i temperaturze topnienia 263°C.

Tabletki poliamidu 66 oraz kopoliamid 6/6T(H) = 90/10 otrzymany w przykładzie I wprowadza się do przędzarki i łącznie przędzie sprzężone złożone włókna o stosunku wagowym 50 : 50 przy użyciu filiiery o okrągłych otworach. Przędzenie prowadzi się w zwykły sposób i równocześnie nawija nierozciągnięte włókna i następnie rozciąga je.

Uprzędzone włókna poddaje się krystalizacji w atmosferze pary o temperaturze 60°C tak, aby jednocześnie pochłaniały one wilgoć. Następnie wykańcza się je i nawija z prędkością 600 m/minutę. Otrzymane nierozciągnięte włókna rozciąga się przy stosunku rozciągania 4 : 1 za pomocą rozciągarki tak, aby otrzymać dwa rodzaje rozciągniętej złożonej przędzy, 17 denierową o pojedynczym włóknie i 50 denierową o 10 włóknach.

Takie wyciągnięte włókna wprowadza się z prędkością 350 m/minutę do komory grzejnej o długości 50 cm, w celu przeprowadzenia obróbki cieplnej w stanie odprężonym. Przędzę poddaje się w ten sposób obróbce cieplnej w temperaturze 160°C w stanie odprężonym w 40% i nawija, rozciągając ją o 33%.

Uzyskaną karbikowaną przędzę podaje się do zwykłej dziewiarki produkującej pończochy bez szwu i wytwarza pończochy, stosując 17 denierową przędzę o pojedynczym włóknie na część obejmującą nogę, a 50 denierową przędzę złożoną z 10 włókien na obrzeże, pięte i palce. Wyprodukowane pończochy poddaje się działaniu wrzącej wody, aby powstały w nich karbiki, a następnie odtłuszcza, zabarwia, nakłada na tekturową formę i utrwala cieplnie w przegrzanej parze o temperaturze 118°C w ciągu 45 sekund. Charakterystykę otrzymanej przędzy i pończoch przedstawiono w tablicy II.

Wytworzone pończochy wykazują dobrą wielkość powrotu poodkształceniowego.

Przykłady IV–VII. W sposób opisany w przykładzie I wytwarza się szereg kopoliamidów 6/6T(H) o różnych stosunkach kopolimeryzacji. Po wyciągnięciu i wysuszeniu otrzymuje się kopoliamidy, których własności podano w tablicy III.

W wyniku wspólnego przędzenia tych kopoliamidów z poliamidem 66 otrzymanym w sposób podany w przykładzie III i stosując urządzenie opisane w przykładzie III otrzymuje się przędzę i wykonuje z niej pończochę. W tablicach IVA i IVB podano charakterystyki przędzy i pończochy oraz parametry przędzenia.

Przykłady VIII–IX. Poliamid 6 stosowany w przykładzie I i kopoliamid 6/6T(H) = 87/13 otrzymany sposobem opisanym w przykładzie I stapia się oddzielnie i za pomocą przędzarki/rozcigarki, takiej jak w przykładzie I, wytwarza się przędzę o 20 denierach, mającą 2 włókna. Prędkość wyciągania wynosi 600 m/minutę, a prędkość rozciągania zmienia się tak, aby uzyskać różną wielkość rozciągnięcia, a tym samym uzyskać przędzę o różnych współczynnikach dwójłomności. Temperatura rolki rozciągającej (temperatura utrwalania cieplnego) wynosi 180°C. Jako środek wykończający stosuje się emulsję wodną złożoną głównie z oleju mineralnego (stężenie 8% wagowych). W obu przypadkach charakterystyki przędzenia są dobre, przędza nie skleja się, a rozciąganie przebiega prawidłowo. Uzyskaną rozciągniętą przędzę w stanie odpężonym poddaje się obróbce cieplnej, a następnie wykonuje z niej pończochy, które barwi się i wykańcza według metody i w warunkach podanych w przykładzie I. Otrzymane pończochy mają dobre, równe ścięgi i dobre właściwości rozciągliwości. W tablicy V podano dwójłomność kopoliamidów 6/6T(H) po rozciągnięciu i charakterystyki złożonej przędzy.

Przykłady X–XII. Poliamid 6 i kopoliamid 6/6T(H) = 87/13 użyty w przykładzie VIII stapia się oddzielnie i za pomocą przędzarki/rozcigarki, takiej jak w przykładzie VIII, przędzie złożoną przędzę o 20 denierach i 2 włóknach. Prędkość wyciągania wynosi 700 m/minutę, a prędkość rozciągania 2800 m/minutę. Temperaturę rolki wyciągającej (temperaturę utrwalania cieplnego) zmienia się w sposób podany w tablicy VI. Wykańczający olej mineralny o niewielkiej lepkości stosuje się bez emulgowania. Otrzymaną przędzę poddaje się obróbce cieplnej w stanie odpężonym, wykonuje z niej pończochy, barwi je i wykańcza w sposób i w warunkach podanych w przykładzie I. Wyniki przedstawiono w tablicy VI.

Zastrzeżenia patentowe

1. Złożone włókno poliamidowe, znamienne tym, że zawiera homopoliamid i kopoliamid złożony z ϵ -kaprolaktamu i soli sześciometylenodwuaminy z kwasem sześciowodorotereftalowym.

2. Złożone włókno poliamidowe według zastr. 1, znamienne tym, że zawiera 30%–70% wagowych homopoliamidu i 70%–30% wagowych kopoliamidu.

3. Złożone włókno poliamidowe według zastr. 2, znamienne tym, że zawiera 55%–40% wagowych homopoliamidu i 45%–60% wagowych kopoliamidu.

4. Złożone włókno poliamidowe według zastr. 1–3, znamienne tym, że homopoliamid i kopoliamid są połączone w konfiguracji sprzężonej, to znaczy dwie lub kilka warstw jest ułożonych obok siebie i przylegają do siebie wzajemnie na całej długości włókna.

5. Złożone włókno poliamidowe według zastr. 1–3, znamienne tym, że homopoliamid i kopoliamid są na całej długości połączone w układzie niewspółrodkowego rdzenia i powłoki.

6. Złożone włókno poliamidowe według zastr. 1–5, znamienne tym, że jako homopoliamid zawiera polikaproamid.

7. Złożone włókno poliamidowe według zastr. 1–5, znamienne tym, że jako homopoliamid zawiera polisześciometylenodwuamid kwasu adypinowego.

8. Złożone włókno poliamidowe według zastr. 6, znamienne tym, że zawiera kopoliamid mający 85%–92% wagowych kaprolaktamu i 15%–8% wagowych soli sześciometylenodwuaminy z kwasem sześciowodorotereftalowym.

9. Złożone włókno poliamidowe według zastr. 6, znamienne tym, że zawiera kopoliamid mający 87%–90% wagowych kaprolaktamu i 13%–10% wagowych soli sześciometylenodwuaminy z kwasem sześciowodorotereftalowym.

10. Złożone włókno poliamidowe według zastr. 7, znamienne tym, że zawiera kopoliamid mający 80%–90% wagowych kaprolaktamu i 20%–5% wagowych soli sześciometylenodwuaminy z kwasem sześciowodorotereftalowym.

11. Złożone włókno poliamidowe według zastr. 7, znamienne tym, że zawiera kopoliamid mający 93%–85% wagowych kaprolaktamu i 7%–15% wagowych soli sześciometylenodwuaminy z kwasem sześciowodorotereftalowym.

12. Złożone włókno poliamidowe według zastr. 1–11, znamienne tym, że jest rozciągnięte w takim stopniu, aby dwójłomność składowego kopoliamidu osiągnęła przynajmniej 35×10^{-3} .

13. Złożone włókno poliamidowe według zastr. 12, znamienne tym, że dwójłomność składowego kopoliamidu osiąga nie więcej, niż 55×10^{-3} .

14. Sposób wytwarzania złożonego włókna poliamidowego według zastr. 1–13, znamienne tym, że przędzie się łącznie składniki poliamidowe i w sposób ciągły rozciąga uprzedzone włókna, nie nawijając ich uprzednio w stanie nierozciągniętym.

15. Sposób według zastr. 14, znamienne tym, że rozciągnięte włókna poddaje się utrwalaniu cieplnemu przed nawinięciem na motek.

16. Sposób według zastrz. 15, znamienny tym, że proces utrwalania cieplnego prowadzi się w temperaturze 120°C–190°C.

17. Sposób według zastrz. 15, znamienny tym, że proces utrwalania cieplnego prowadzi się w temperaturze 160°C–180°C.

18. Sposób według zastrz. 15–17, znamienny tym, że przed nawinięciem na motek włókna utrwalone cieplnie poddaje się dalszej obróbce cieplnej w stanie odprężonym.

Tablica IA

Przykład nr	Skład kopoliamidu (procenty wagowe)	Charakterystyki kopoliamidu Względna lepkość	Temperatura topnienia	Skurczliwość prostej przędzy kopoliamidu we wrzącej wodzie
I	6/6T(H) = 90/10	2,68	208°C	28%
II	6/6T(H) = 85/15	2,69	200°C	35%

Tablica IB

Przykład nr	Charakterystyki złożonej przędzy po obróbce cieplnej w stanie odprężonym			Dwójłomność kopolimeru	Charakterystyka pończochy (powrót podkształceniowy)
	Wydłużenie (%)	Wytrzymałość na zerwanie (g/den)	Stosunek wydłużenia karbików		
I	45	5,8	92	42×10^{-3}	31,5
II	45	5,1	151	41×10^{-3}	35,3

Tablica II

Charakterystyka przędzy				Charakterystyka pończochy
Wytrzymałość na zerwanie	Wydłużenie	Stosunek wydłużenia karbików	Stosunek zachowywania wytrzymałości na zerwanie	Powrót podkształceniowy
(gram/den)	(%)	(%)	(%)	
5,4	43	118	86	35,5

Tablica III

Kopoliamid	Stosunek kopolimeryzacji	Temperatura topnienia	Lepkość względem kwasu siarkowego
6/6T(H)	80/20	192°C	2,66
	84/16	198°C	2,68
	88/12	205°C	2,69
	92/8	211°C	2,71
	96/4	217°C	2,69

T a b l i c a I V A

Przykład nr	Stosunek kopolimeryzacji kopoliamidu	Wytrzymałość na zerwanie	Charakterystyki przędzy		
			Wydłużenie	Stosunek wydłużenia karbików	Stosunek utrzymania wytrzymałości na zerwanie
				gramów/den	(%)
IV	92/8	5,4	45	82	90
V	88/12	5,4	48	116	86
VI	84/16	5,8	45	155	80
VII	80/20	5,1	46	88	71

T a b l i c a I V B

Charakterystyki pończochy		Charakterystyki przedzenia
Przykład nr	Powrót poodkształceniowy	
IV	34,9	dobra
V	37,3	dobra
VI	33,7	dobra
VII	30,1	Niewyciągnięte włókna lekko się sklejają

Tablica V

Przykład nr	Dwójłomność kopoliamidu	Charakterystyki złożonej przędzy poddanej obróbce cieplnej w stanie odprężonym		
		Odporność na zerwanie	Wydłużenie	Wydłużenie karkików
		g/d	(%)	(%)
VIII	40X10 ^{ns}	5,2	44	100
IX	48 X 10 ^{ns}	5,1	45	112

Tablica VI

Przykład nr	Temperatura utwardzania cieplnego w	Charakterystyka przędzenia i rozciągania	Charakterystyki złożonego włókna po obróbce cieplnej, w stanie odprężonym		
			Wytrzymałość na zerwanie	Wydłużenie	Stosunek wydłużenia karkików
	°C		g/den	(%)	(%)
X	130	dobra	5,2	45	102
XI	160	dobra	5,1	42	108
XII	190	dobra	5,1	43	108