



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

206102
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 08 08 79

(21) (PV 5433-79)

(40) Zveřejněno 29 08 80

(45) Vydáno 02 05 84

(51) Int. Cl.³
C 03 C 25/00

(75)

Autor vynálezu

SAUER VLADIMÍR ing., ROHOZNÁ U POLIČKY,
KÁBRT JAROMÍR a ROTHSCHEIN KAREL RNDr., LITOMYŠL

(54) Lubrikace k povrchové úpravě vláken

Vynález se týká škrobové lubrikace určené k povrchové úpravě skleněných vláken, zahrnuje její složení a vlastnosti.

Skleněná vlákna je třeba před zpracováním a použitím vhodně povrchově upravit. Úpravy nazýváme lubrikacemi nebo šlichtami. Na vlákna je nanášíme již při jejich tažení a tvarování ve formě vodných roztoků nebo emulzí. V moderních výrobnách vláken se nejčastěji setkáváme s lubrikacemi přímými — plastikářskými a nepřímými — textilními. Rozdíl mezi nimi je v tom, že lubrikace přímé tvoří funkční složku vláken i výrobků z nich, kdežto lubrikace nepřímé chrání vlákna jen dočasně, umožňují pouze jejich textilní zpracování do vhodného tvaru a formy, nejčastěji přízi a tkanin, a potom jsou z nich odstraněny vypráním či vypálením.

Nepřímé lubrikace jsou dnes v celém světě využívány pro celý sortiment skleněného hedvábí zpracovávaného běžnou i speciální textilní technologií. Jejich hlavní složkou jsou ponejvíce různě modifikované deriváty škrobu. Na skleněná vlákna se proto aplikují za zvýšených teplot, což má význam pro zachování jejich konzistence, stability emulze i snížení jejich migrace v návlních vláken. Obsah lubrikace na vlákne se pohybuje od 0,5 % do 2 % hmotnosti suchého vlákna. Každá z lubrikací obsahuje látky filmotvorné, mazací, látky ovlivňující tvrdost lubrikačního filmu a vazby mezi jeho složkami i povrchem skla, dále pak povrchově aktivní a emulgační látky. Mohou být přidávány i látky se speciálními účinky, např. antifungicidními a anti-statickými. Všechny složky jsou pak nejčastěji aplikovány ve formě emulzí, disperzí či roztoků v deionizované vodě. Hmotnostní složení používaných škrobových lubrikací můžeme obecně charakterizovat takto:

	díly
škrob nebo jeho derivát	3 až 10
plastifikátor škrobu	0,3 až 1
tuk nebo vosk	1 až 3
emulgátor tuku či vosku	0,1 až 0,3
kationaktivní mazadlo	0,05 až 0,4
polyvinylalkohol	0 až 0,2

želatina	0 až 0,2
smáčedlo	0 až 0,5
antifungicidní látka	0 až 0,5
antistatikum	0 až 0,1
voda deionizovaná	83,80 až 95,55

Jako základní filmotvorné složky je používáno jednak nativních škrobů, odbouraných škrobů a dextrinů, jejich kombinací i s polyvinylacetátovými latexy, čistých frakcí škrobu jako je amyloza či amylopektin a hlavně různých derivátů škrobů i jejich kombinací, zejména pak hydroxyetyleteru amylozy, aminoderivátů a acetylovaných či oxidovaných škrobů, včetně druhů s různě upravenou fluiditou mazu. V poslední době je nejčastěji používáno kombinace několik typů škrobů za účelem optimalizace vlastností lubrikačního filmu a tím i kvality vláken. Velký význam je přikládán způsobu přípravy základního škrobového mazu. Podle typu použitého škrobu vzniká někdy maz rozpouštěním nebo varem ve vodě za atmosférického tlaku, jindy například při použití amylozy je nutno ho připravovat při teplotách nad 100 °C za zvýšených tlaků v autoklávech či tryskových vařičích speciální konstrukce.

Hydrogenované rostlinné oleje a tuky, někdy též parafinové vosky jsou v lubrikacích používány jako mazadla. K jejich zemulgování se nejčastěji používá sorbitan-monooléat-polyglykolet. Další mazací složkou, která současně ovlivňuje kvalitu škrobového filmu tím, že reaguje s molekulami škrobu zejména amylozy, bývá kationaktivní mazadlo na bázi substituovaných aminů s dlouhým uhlíkatým řetězem, např. kondenzační produkt vyšších mastných kyselin s dietyltrieminem nebo tetraetylenpentaminem. Tato mazadla jsou ve vodě málo rozpustná, proto je třeba provést jejich solubilizaci, například kyselinou octovou, která se též používá k regulaci při škrobových lubrikacích. Účinek kationaktivních mazadel na vlastnosti a charakter škrobové lubrikace je značný, jejich množství se pohybuje od 1 % do 5 % hmotnosti vzhledem k obsahu amylozy.

Jelikož většina škrobových mazů tvoří po vysušení poměrně tvrdý film, změkčuje se tento přidávkou polyetylglykolů nebo glycerinu v hmotnostním poměru 1 : 10 vzhledem k množství škrobu. Dodatečných filmotvorných složek, jako jsou polyvinylalkohol či želatina se využívá obvykle při použití odbouraných škrobů, které netvoří kvalitní film. Někdy jsou lubrikace za účelem lepší smáčivosti a rozprostíratelnosti doplněny o další tenzid typu alkyl-fenol-polyglykoletu.

Aby se zabránilo baktericidnímu a plísňovému napadení škrobových lubrikací i filmů, používá se antifungicidních přípravků, například na bázi organocinických sloučenin. Při textilním zpracování skleněných vláken, například při snování a tkaní, je důležité, aby na vlákne nevznikal elektrostatický náboj, proto jsou tyto provozy vhodně klimatizovány a do lubrikací přidávány speciální antistatické přípravky.

Značný vliv na kvalitu lubrikace i vlastního ochranného filmu na vlákne mají i způsob přípravy a aplikace lubrikace. Obecně je můžeme popsat následujícím způsobem:

Škrob se suspenduje za míchání v chladné deionizované vodě, jejíž pH je upraveno kyselinou octovou na hodnotu 4 až 5. Suspenze se převede do vařáku, kde se za definovaných podmínek, podle typu použitého škrobu případně i za vyššího tlaku, vaří až vznikne požadovaný maz. Do tohoto se po eventuálním zředění postupně vměšují plastifikátory, mazadla, additiva a konečně emulze tuků či olejů, připravené z jednotlivých komponent v samostatných nádobách při vyšší teplotě pomocí výkonných míchadel a homogenizerů. Smáčedla, antiseptika a antistatika se přidávají nakonec a objem se za intenzivního míchání doplní deionizovanou vodou na požadovaný objem. Aplikace lubrikace na skleněná vlákna je v tažárnách obvykle prováděna v cirkulačních vyhřívaných soustavách při 25 až 65 °C a pH 4 až 6 v závislosti na druhu použité emulzní mazací složky.

Vlákno se škrobovou lubrikací je sušeno a kondicionováno v klimatizovaných prostorách či vakuových sušárnách. Skladování vlákna se uskutečňuje rovněž v klimatizovaných prostorách při relativní vlhkosti 35 až 70 % a průměrné teplotě 23 °C. Vlákno je zpracováváno za vlhka, při intenzivním vysychání dochází k nežádoucí tvorbě tuhého škrobového povlaku v horních vrstvách návinů.

Při přípravě a aplikaci stávajících škrobových lubrikací dochází často k výkyvům v jejich kvalitě, které se projevují nestabilitou lubrikačních lázní, změnami v jejich viskozitě v důsledku různého stupně odbourání či sesífování molekul škrobu. Projev se to i výkyvy v kvalitě ochranného filmu na skleněných vláknech, kdy takový film má potom rozdílnou sílu, konfiguraci, pevnost, elasticitu a adhezi ke sklu. Tyto výkyvy jsou způsobeny chybami při přípravě lubrikace samé a především potom při její cirkulaci v rozvedech do aplikačních přístrojů v tažárnách vláken, kde často dochází k výkyvům teplot lubrikace, jejímu pění, vyčerpávání některých složek a ke zředování vodou. Obsah lubrikace na vlákne pak kolísá. V souhrnu se pak uvedené nedostatky a chyby projevují hlavně při textilním zpracování vláken, kdy dochází k odlupování a prášení

částic lubrikace a tím i k zanášení vodičů, trhání a chlupacení vláken. Potíže činí i výskyt elektrostatického náboje. Pevnost takto vyrobených vláken a přízí kolísá, tím i kvalita z nich vyrobených tkanin. U těchto se objevují potíže při vypírání a zejména při vypalování lubrikace, tkaniny tmavnou a vykazují pruhovitost.

Uvedené nedostatky odstraníme nebo snížíme na únosnou mez použitím lubrikace podle vynálezu, která obsahuje jako filmotvorné složky oxidovaný škrob a eter amylozy, jako mazací složky emulze hydrogenovaných tuků či olejů, jejich etylenoxidovaných derivátů, nebo parafinických vosků spolu s kationaktivním aktivním kondenzačním produktem mastné kyseliny s tetraetylenpentaminem solubilizovaným kyselinou octovou a polyetylglykol jako změkčovadlo. Podstata vynálezu spočívá v tom, že vzájemný hmotnostní poměr oxidovaného škrobu a eteru amylozy se pohybuje v mezích 1 : 1 až 4 : 1.

Kombinace škrobových složek s dalšími složkami lubrikace podle vynálezu, zejména pak s kationickým mazadlem a změkčovadly, které jsou výsledkem celé řady zkoušek, spolu s jednoduchým postupem přípravy umožnily vytvořit lubrikaci vhodné konzistence i technologického charakteru. Při její aplikaci v tažárnách vláken za teplot 58 až 62 °C a pH 4,2 až 4,6 dochází v cirkulačních rozvodech k dodatečnému formování škrobových molekul a roztok je vlastně stále doplňován postupným rozpouštěním větších agregátů škrobu zejména eterů amylozy. Nános lubrikace je proto na vlákne stále rovnoměrný a kvalita lubrikačního filmu nekolísá. Přidáme-li k lubrikaci ještě vazný prostředek na bázi organokřemičitých sloučenin, dojde ke zlepšení vlastností povrchové úpravy při současném rozšíření oblasti použitelnosti vláken opatřených touto úpravou. Lze je bez obtíží delubrikovat, ale i použít přímo k vyztužování termoplastických i termosetních pryskyřic. Vlastní příprava lubrikace je přitom jednoduchá a není energeticky tak náročná. Výhody vynálezu nejlépe vystihují následující příklady hmotnostního složení, přípravy a aplikace lubrikace.

Obecné složení lubrikace	díly
oxidovaný škrob textilní	2 až 4
éter amylozy	1 až 2
změkčovadla	0,1 až 0,6
kationické mazadlo	0,1 až 0,4
neionogenní mazadlo	0,4 až 1,5
emulgátor mazadla	0,5 až 0,2
kyselina octová	0,5 až 0,2
antifungicidní prostředek	0,01 až 0,2
antistatikum	0,01 až 0,2
vazný prostředek	0,0 až 0,6
voda deionizovaná	90,1 až 96,28

Přípravu lubrikace podle vynálezu provádíme tak, že postupně směšujeme vodné roztoky a disperze jednotlivých složek podle následujícího příkladu:

Škrobový maz se podle vynálezu připraví tak, že nejprve dispergujeme oba škroby v 1/2 množství veškeré potřebné vody a vzniklou disperzi za stálého míchání zahříváme až dosáhne teploty 78 až 82 °C, na které se udržuje 5 minut. Do vzniklého mazu se za míchání přidá odvážené množství změkčovadla a koloidní roztok kationaktivního mazadla. Směs se pak za míchání udržuje po dobu 10 minut při teplotě 70 až 75 °C, v tomto stadiu dochází k reakci kationaktivního mazadla s moelukami škrobových složek tvorbou vodíkových můstků.

Potom za stálého míchání se ke směsi přidá zhomogenizovaná disperze neionogenního mazadla, připravená emulgací roztavených složek při 80 °C deionizovanou vodou v hmotnostním poměru mazadlo + + emulgátor : vodě 1 : 9. Konečně se za stálého míchání přidávají další složky antifungicidní, antistatické a vazné. Směs se doplní vodou do 100 % a okyselí kyselinou octovou tak, aby pH směsi bylo 4,2 až 4,6 a její teplota 55 až 65 °C. Lubrikace podle vynálezu se aplikuje na vlákna pomocí pryžových aplikátorů při teplotě 55 až 65 °C za cirkulace. Vyráběné vlákno se klimatizuje 24 hodin při teplotě 23 až 26 °C a relativní vlhkosti 55 až 65 %, potom musí být za stejných podmínek klimatizace textilně zpracováváno.

Příklady složení lubrikace podle vynálezu (všechna % i díly znamenají koncentraci hmotnostní).

Příklad 1

na povrch skleněného vlákna se pomocí aplikátoru nanese lubrikace o základním složení:

oxidovaný škrob textilní, získaný oxidací bramborového škrobu peroxidem vodíku
v alkalickém prostředí

díly

3,—

éter amylozy, získané frakcionací bramborového škrobu s obsahem 10 až 12 % vlhkosti,	1, —
pH 6 až 7, obsah popele pod 0,5 %	0,3
polyetylglykol o průměrné molekulové hmotnosti 300	0,3
kationický produkt získaný reakcí 1 molu tetraetylenpentaminu se 2 moly kyseliny stearové	0,3
převedený kyselinou octovou do formy 6,3 %ního koloidního roztoku v deionizované vodě,	1,3
jehož index lomu $n_D^{20} = 1,34705$	0,13
neionogenní mazadlo na bázi hydrogenovaného rostlinného oleje o bodu tání 32 až 37 °C	0,03
emulgátor na bázi sorbitanmonooleát polyglykoleteru	0,02
antifungicidní prostředek na bázi organocínitých sloučenin	0,01
antistatický preparát na bázi aminoalkoholů	0,01
kyselina octová ledová	93,82
voda deionizovaná [0,1 mval/l]	

Tato lubrikace byla aplikována na skleněné hedvábí o průměru vláken 9 mikrometrů a počtu elementárních vláken 200 až 800. Po kondicionaci 16 h při 50 % relativní vlhkosti a teplotě 23 °C bylo toto hedvábí zpracováno na skacím stroji. Hedvábí má minimální měrnou pevnost 0,5 N tex⁻¹ při obsahu lubrikace 1,00 ± 0,05 %. Lze je dobře zpracovat všemi textilními operacemi včetně snování, tkaní i družení. Úpravu lze velmi snadno odstranit tepelným zpracováním v nábalu i kontinuálním způsobem.

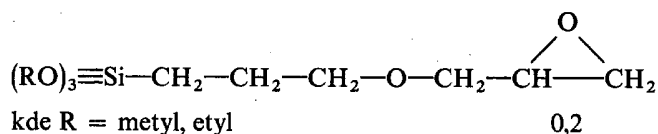
Příklad 2

zahrnuje složení lubrikace obdobné jako u příkladu 1 s tím rozdílem, že jako neionogenní mazadlo je použito 1 dílu směsi hydrogenovaných rostlinných tuků a etylenoxidovaných mono- a diglyceridů v poměru 1 : 1, čímž se získá samovolně emulgovatelná látka. Vlákná s touto povrchovou úpravou mají obdobné vlastnosti jako u příkladu 1.

Příklad 3

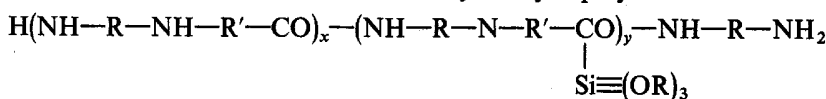
Na skleněné vlákno aplikujeme lubrikaci o složení:

oxidovaný škrob textilní	díly
éter amylozy	2, —
polyetylglykol (molekulová hmotnost 300)	2, —
kationický produkt získaný reakcí tetraetylenpentaminu s alifatickou kyselinou o počtu	0,4
uhlíků C ₆ až C ₁₂ , solubilizovaný ledovou kyselinou octovou	0,3
nionogenní disperzní mazadlo na bázi směsi hydrogenovaných rostlinných olejů	0,6
a etylenoxidovaných monoglyceridů a diglyceridů mastných kyselin	
vazný prostředek na bázi epoxifunkční organokřemičité sloučeniny typu	



0,2

vazný filmotvorný prostředek na bázi silylovaných polyamidů obecného vzorce



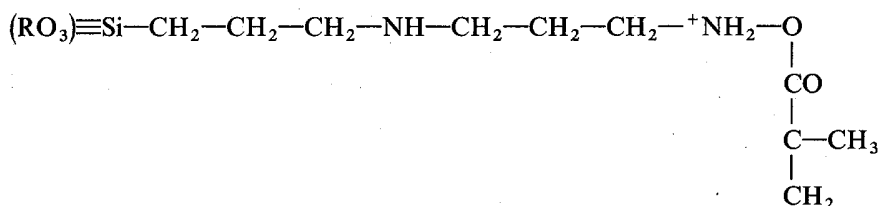
kde R a R' = alkylenové radikály	0,2
antistatikum	0,02
kyselina octová ledová	0,1
voda deionizovaná max. [0,1 mval/l]	94,18

Tato úprava skleněného hedvábí, které lze velmi dobře textilně zpracovat, je zvláště vhodná pro vlákna používaná k vyztužení některých typů termosetních i termoplastických pryskyřic, neboť nemusí být z vláken odstraňována. Zvláště výhodná je pro zpracování do epoxidových, melaminových, polyamidových aj. vyztužených hmot.

Příklad 4

206102

zahrnuje složení lubrikace obdobné jako u příkladu 3 s tím rozdílem, že místo epoxifunkčního silanu je v množství 0,4 dílu použit silanový vazný prostředek s funkční skupinou obsahující dvojnou vazbu, např. vinyltrietoxysilan, metakryletoxisilan, propyltrietoxysilan nebo kationický nenasycený silan typu

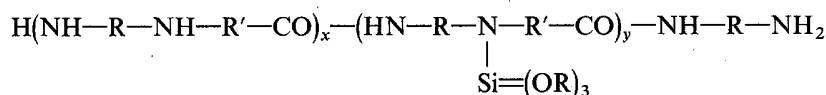


kde $R = -CH_3, -C_2H_5, -CH_2-CH_2-O-CH_3$.

Tato úprava je zvláště vhodná pro výrobu skleněných tkanin o plošné měrné hmotnosti 100 g/m^2 . Tyto lze pak bez další úpravy použít k vyztužování polyesterových, melaminových, fenolformaldehydových termosetních pryskyřic.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Lubrikace k povrchové úpravě vláken, zejména skleněných, obsahující jako filmotvorné složky oxidovaný škrob a éter amylozy, jako mazací složky emulzi hydrogenovaných tuků či olejů, jejich etylenoxidovaných derivátů, nebo parafinických vosků spolu s kationaktivním kondenzačním produktem mastné kyseliny s tetraetylenpentaminem solubilizovaným kyselinou octovou a s polyetylenglykolem jako změkčovadlem, vyznačující se tím, že vzájemný hmotnostní poměr oxidovaného škrobu a éteru amylozy se pohybuje v mezích od 1 : 1 do 4 : 1.
2. Lubrikace k povrchové úpravě skleněných vláken podle bodu 1, vyznačující se tím, že obsahuje též 0,1 až 0,3 % hmotnosti vazebných prostředků na bázi organokřemičitých sloučenin.
3. Lubrikace k povrchové úpravě vláken podle bodu 2, vyznačující se tím, že obsahuje 0,1 až 0,3 % hmotnosti filmotvorného vazného prostředku obecného chemického složení



kde R, R' jsou alkylénové radikály.