



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

196564

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 02 09 75

(21) (PV 5944-75)

(51) Int. Cl.³

D 06 M 15/04

D 06 M 15/38

(40) Zveřejněno 31 07 79

(45) Vydáno 30 06 82

(75)

Autor vynálezu

ŠMÍD JOSEF ing. CSc., Brno,
PROCHÁZKA STANISLAV ing., Ostopovice,
GRASSEOVÁ HEDVIKA, Brno,
ULMER KAREL, Brno a
NEUBAUEROVÁ MARIE ing., Biskupice

(54) Suchý směsný šlichtovací prostředek a způsob jeho výroby

1

Vynález se týká suchého směsného šlichtovacího prostředku na bázi škrobů anebo modifikovaných škrobů, modifikovaných celulóz a vodorozpustných akrylátových pryskyřic a způsobu jeho výroby.

Použití škrobů, modifikovaných škrobů, modifikovaných celulóz i vodorozpustných akrylátových pryskyřic ke šlichtování přírodních a umělých vláken je dobře známé.

Jsou známy i směsné šlichtovací lázně na bázi škrobu a vodorozpustných akrylátů (NDR patent 35667, USA patent 3061472), akrylátových šlicht s kopolymerem karboxymethylcelulózy s lignosulfonáty (SSSR patent 237808) a šlichtovací prostředky na bázi vodorozpustných akrylátových pryskyřic, škrobů, polymerních nenasycených aldehydů jak je popsáno v čs. autorském osvědčení č. 179556 a na bázi vodorozpustných akrylátových pryskyřic, škrobů, polymerních nenasycených aldehydů a modifikovaných celulóz, jak je popsáno v čs. autorském osvědčení č. 186653.

Nedostatky dosud používaných šlichtovacích lázní a prostředků spočívají v nevyhovujících vlastnostech ošlichtovaných vláken, zejména při použití těchto šlicht pro moderní rychloběžné tkalcovské stroje a nové typy přízí, dále v malé stálosti šlichtovacích lázní a jejich nízké reprodukovatelnosti.

Je tomu tak proto, že směsné šlichtovací prostředky jsou citlivé vůči různým fyzikálně chemickým vlivům, jako změnám teploty, míchání, koncentraci vodíkových iontů, velikosti polymerních částic a jejich molekulární hmotnostem, změnám koncentrací solubilizovaných polymerních látek a podobně. Následkem toho jsou tyto disperzní systémy více nebo méně nestabilní, takže dochází k jejich předčasnému znehodnocování, ireversibilnímu fázovému rozvrstvení, molekulární asociaci, flokulaci a vypadávaní dispergovaných částic ze systému nebo i úplné koagulaci.

Tak je tomu zejména v případě kombinovaných vícesložkových systémů, sestávajících jednak z rozpustných nebo částečně rozpustných polymerních látek syntetických, jednak nativních nebo modifikovaných látek přírodních (škrob a jeho deriváty, modifikované celulózy).

Šlichtování těmito kombinovanými šlichtovacími prostředky bývá spojeno s nežádoucími vlivy, viskozními a popřípadě i konzistenčními fluktuacemi. Další potíže nastávají při odšlichtování, neboť chemickou interakcí kombinovaného šlichtovacího prostředku dochází zpravidla k zhoršení rozpustnosti jeho složek, a tím zhoršené vypíratelnosti. Je nutné potom používat k odšlichtování účinné enzymatické preparáty, prací prostředky a alkálie, avšak i tak zůstává na textilním materiálu po odšlichtování větší zbytkový polep.

Směsné šlichtovací lázně se připravují zpravidla přímo před šlichtováním smícháním vodných roztoků škrobů a vodné akrylátové suspence. Tyto směsné šlichty mají zdánlivě dobré účinky, avšak pro odšlichtování je třeba použít velké množství vody, aby se akrylátová složka vyplavila z vláken. Vysuší-li se taková směsná lázeň, pak se ukáže, že produkt je ve vodě špatně rozpustný. Je tomu tak proto, že modifikované škroby mají pH 5 až 7, kdežto akrylátové šlichtovací prostředky vyžadují zpravidla pH 8 až 9, v kyselé lázni dochází k jejich irreversibilní denaturaci. Místo souvislého filmu se usazují na vláknech ve formě částic, což zhoršuje účinnost takových směsných lázní.

Příprava směsných šlichtovacích lázní z jednotlivých komponent přímo před šlichtováním má i další nevýhody, spočívající v nutné manipulaci s vratnými obaly na akrylátové suspence a nízké reprodukovatelnosti vlastností takto získaných lázní.

Nyní bylo zjištěno, že lze připravit suchý směsný šlichtovací prostředek na bázi vodorozpustných akrylátových pryskyřic a škrobů, vyhovující těm nejnáročnějším technickým požadavkům, kombinují-li se škroby nebo modifikované škroby s modifikovanou celulózą a dodrží-li se při přípravě suchého směsného šlichtovacího prostředku určitá technologie, která zabrání denaturaci jeho složek.

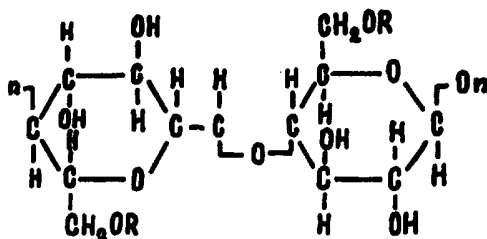
Podstatou vynálezu je suchý směsný šlichtovací prostředek, obsahující 55 až 95 hmotnostních % škrobů, fosfátů škrobů, škrobů oxidovaných nebo hydroxyetylškrobu, 3 až 25 hmotnostních % vodorozpustných solí kopolymerů kyseliny akrylové nebo metakrylové s jejich nitrily, amidy nebo alkylestery s 1 až 8 atomy uhlíku v alkylové skupině a 2 až 20 hmotnostních % karboxymetylcelulózy nebo hydroxyetylcelulózy.

Ve vodě rozpustné akrylátové pryskyřice vhodné pro přípravu směsného šlichtovacího prostředku podle vynálezu jsou polymery, kopolymery a směsi kyselin, esterů, nitrilů a amidů α, β nenasycených karboxylových kyselin, jako je kyselina akrylová, metakrylová a popřípadě maleinová. Zejména vhodné jsou akrylátové pryskyřice připravené emulzní polymerací A, B nenasycených karboxylových kyselin, jejich esterů s alifatickými alkoholy C 1 až 8, jejich nitrilů a amidů v přítomnosti vodorozpustných iniciátorů a 0,25 až 5 hmotnostních % anionaktivního emulgátoru, solubilizované 0,5 až 0,1 ekvivalenty anorganické nebo organické báze na 1 ekvivalent karboxylových skupin. Roztoky těchto akrylátových pryskyřic s obsahem asi 25 hmotn. % polymerních látek mají pH 7,5 až 8,5 a jsou například známy pod obchodním názvem Sokrat 54. Jsou použitelné i vodorozpustné soli kopolymerů A, B nenasycených monokarboxylových kyselin s jejich nitrily, známe pod obchodním názvem Sokrat 44.

Jiným typem vhodným akrylátových pryskyřic jsou vodorozpustné kopolymery kyseliny akrylové s jejími estery. Použitelné mohly být i další typy akrylátových pryskyřic, které jsou samy o sobě vhodné pro přípravu šlichtovacích lázní ve formě koncentrovaných vodních suspenzí a emulzí nebo roztoků.

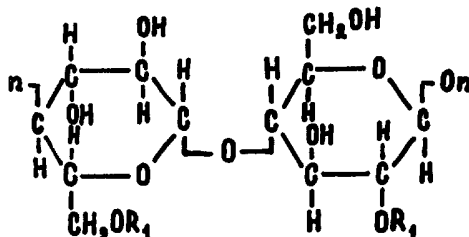
Škrobovou složkou pro přípravu směsného šlichtovacího prostředku podle vynálezu mohou být některé druhy, popřípadě i směsi přírodních nebo modifikovaných škrobů. Je možno použít škrob bramborový, pšeničný, kukuričný, rýžový nebo jiný rostlinný škrob s výhodou odbouraný oxidačním nebo enzymatickým procesem nebo chemicky modifikovaný, jako například škrobové estery (acetáty, fosfáty) nebo étery (hydroxyetyléter).

Modifikované celulózy použitelné k přepravě šlichtovacího prostředku podle vynálezu jsou vodorozpustné deriváty celulózy, jejichž některé ionty vodíku hydroxylových skupin glukózového řetězce jsou substituovány alkylovými skupinami a metylové skupiny jsou částečně éterifikovány.



S výhodou lze použít derivátů o průměrném počtu jednotek glukózy v jedné celulózové makromolekule 200 až 800 a počtem alkoxylových skupin, vázaných na glukózovou jednotku 1,5 až 2.

Dále jsou vhodné deriváty celulózy, u nichž jsou ionty vodíku hydroxylové skupiny nahrazeny karboxyalkylovými skupinami, alkalickými kovy nebo amoniakem.



Průměrný polymerační stupeň je zpravidla rovněž 200 až 800 a na jednu glukózovou jednotku připadá 0,7 až 1 karboxylová skupina.

Uvedené modifikované celulózy, jmenovitě metylcelulóza, Na – karboxymethylcelulóza a hydroxyethylcelulóza jsou schopny nejen velmi dobré solubilizace ve vodném prostředí, ale mají vynikající schopnost stabilizovat ve složité makromolekulární disperzní systémy, složené z přírodních i syntetických látek. Mimo to pro své další vlastnosti jsou samy o sobě použitelné jako šlichtovací prostředky. Tyto vlastnosti jsou nejen zachovány i ve směsném šlichtovacím prostředku podle vynálezu, ale mimo to se využívá jejich alkalický charakter, který pomáhá otupit kyselost škrobu a zabraňuje tak denaturaci akrylátů, a vysoká sorpční kapacita.

Při pokusech připravit směsné šlichtovací lázně rozpouštěním akrylátových pryskyřic a škrobů, nebo i akrylátových pryskyřic, škrobů a modifikovaných celulóz ve vodě se dostávaly nereprodukovatelné výsledky.

Zejména značně kolísá viskozita směsných šlicht i při přesném dodržování dávek, teploty, rychlosti míchání a koncentrace vodíkových iontů. Po vysušení roztoků není práškovitý produkt lehce rozpustný ve vodě, ale obsahuje špatně rozpustné vločky akrylátové pryskyřice.

Podobných výsledků se dosáhlo při dávkování škrobů a modifikované celulózy do akrylátového roztoku nebo i v případě dávkování roztoku akrylátové pryskyřice ke škrobům a jejich směsím s modifikovanou celulózou, jestliže směsi nabyly těstovité konzistence.

Bylo zjištěno, že pro přípravu šlichtovacího prostředku podle vynálezu je nezbytně nutné míchat jeho komponenty za takových podmínek, které umožní interakci složek a vznik chemických vazeb mezi přírodními polymery a akrylátovými pryskyřicemi i bez použití známých katalyzátorů roubované polymerace.

Takovými podmínkami je postupné přidávání akrylátového roztoku ke směsi suchých práškových škrobů a suché modifikované celulózy takovým způsobem, aby pH směsi bylo stále vyšší než 7 a aby voda z akrylátové emulze se stačila sorbovat v celulóze a škrobu tak, aby směs měla po celou dobu míchání sypkou konzistenci.

Relativní nedostatek vody ve směsi je důležitou podmínkou možnosti reakce škrobů a celulózy s akryláty a zabraňuje vytvoření nerozpustných částic.

Při dodržení těchto podmínek nedochází při výrobě směsného šlichtovacího prostředku k hydrataci škrobu a jsou zachovány předpoklady vzniku esterických, éterických a vodíkových vazeb mezi složkami reakční směsi bez podstatného zvýšení průměrné molekulové hmotnosti polymerů ve směsi.

Při suchém míchání se zvyšuje samovolně teplota směsi v důsledku mechanického namáhání a uvolněného reakčního tepla. Směs ztrácí charakteristický česnekový zápach, způsobovaný zbytky monomerních akrylátů v akrylátovém roztoku. Suchá směs škrobů, modifikovaných celulóz a akrylátové pryskyřice, získaná smísením škrobů a modifikovaných celulóz se samostatně vysušeným roztokem akrylátových pryskyřic není homogenní, při přesypávání dochází k separaci jednotlivých složek směsi, což může mít nepříznivý vliv na standardní složení šlichtovacího prostředku.

Naproti tomu produkt podle vynálezu je zcela homogenní a jeho komponenty nelze od sebe mechanicky separovat.

Pro zabránění vzniku nežádoucí těstovité konzistence reakční směsi je účelné rozprašovat akrylátový roztok v míchacím zařízení na jemnou mlhu a zvlhčovat tak postupně suchou směs škrobů s modifikovanou celulózou. Míchání se provádí za normální teploty.

V případě vysokého podílu akrylátového roztoku v produktu nestačí přirozená sorpční schopnost a kapacita derivátů celulózy a škrobu absorbovat všechnu přidávanou vodu, a proto je v těchto případech nutné alespoň část vody během přidávání ze směsi odpařit.

K tomuto odpařování i ke konečnému odvodnění produktu před skladováním jsou použitelné všechny typy sušáren, používané ve škrobárenství. Nejvhodnější jsou však pneumatické sušárny, ve kterých se sypký produkt suší ve vznosu. Mají vysokou kapacitu a malé rozměry.

Výhodou této technologie výroby suchého směsného šlichtovacího prostředku je možnost výroby na zařízeních běžně používaných ve škrobárenství, dostupnost surovin, dobrá skladovatelnost produktu a jeho snadné použití. Šlichtovací lázně se připravují ve standardní kvalitě rozmícháním jediného práškovitého produktu ve vodě a vyznačují se vysokou účinností. Jsou použitelné ke šlichtování přírodních i syntetických vláken a jejich směsí.

Podstatu vynálezu blíže osvětlí následující příklady, které však vynález nevymezují ani neomezuji. Procenta a díly, uváděné v příkladech, jsou hmotnostní, není-li výslovně uvedeno jinak.

Příklad 1

Do hnětacího zařízení se odváží 80 dílů oxidovaného bramborového škrobu a 10 dílů karboxymethylcelulózy. Práškové komponenty se promíchají na homogenní směs, ke které se postupně přidává celkem 40

dílů 25 % vodného roztoku polyakrylátové pryskyřice. Během přidávání dochází k agregaci jemných částic škrobu a k jejich částečnému bobtnání, směs si však zachovává práškovitou konzistenci.

Po skončeném přidávání se produkt suší v sušárně při teplotě 100 až 120 °C. Po vysušení se podle potřeby drtí, vysévá a plní do pytlů.

Z takto získaného suchého směsného šlichtovacího prostředku byla připravena šlichtovací lázeň, kterou byly ošlichtovány směsné osnovy PES/ Ga (65/35) čm 68/1 a 100/1. Bylo zjištěno, že kvalita ošlichtování je ve srovnání s výsledky dosaženými škrobovou šlichtovací lázní lepší, což se projevilo při tkaní.

Příklad 2

Podobným způsobem jak v příkladě 1 se připraví suchý směsný šlichtovací prostředek, k jehož výrobě se použije 95 dílů oxidovaného škrobu pšeničného s alkalickou fluiditou 80 ± 5 , 2 díly hydroxyethylcelulózy a 12 dílů vodného roztoku akrylátové pryskyřice (3 díly sušiny).

Z tohoto směsného produktu připravená šlichta o koncentraci 9 % je čirá, má nižší viskozitu nežli škrobové šlichty a dobrou adhezi k šlichtovanému materiálu. Šlichtování se provádělo na sovětském šlichtovacím stroji ŠB 140 šlichtovací rychlostí 36 m/min. Jednalo se o náročné šlichtování bezvřetenově vypřádané bavlněné příze BD 200 čm 68/1 a čm 100/1. Šlichtování probíhalo dobře a přetrhovost nití byla minimální, bylo dosaženo lepších výsledků než s dosavadními šlichtovacími prostředky. Při kontrole ošlichtovaných výrobků byla zjištěna dobrá rozpustnost při odšlichtování i po 3 a 5 měsících skladování.

Příklad 3

V míchacím zařízení bylo homogenně smíseno 40 dílů oxidovaného škrobu bramborového se 40 díly oxidovaného škrobu pšeničného rafinovaného o alkalické fluiditě 66. K homogenní práškovité škrobové směsi byly přidány ještě 2 díly karboxymethylcelulózy, načež bylo postupně vmícháváno 72 dílů 25 %ního vodného roztoku polyakrylátové složky. Směs se vysušila na pneumatických sušárnách. Takto připravený suchý směsný šlichtovací prostředek byl za stálého míchání rozpouštěn po dobu 30 minut ve vodě při teplotě 40 °C a 10 minut při 90 °C, až bylo dosaženo jeho dokonalého rozpuštění. Koncentrace šlichtovací lázně, zjištěná refraktometricky činila 13 %. Šlichtování, zaměřené na hustě dostavenou osnovu z přízí čm 68/1 ze směsi PES/ ba (65/35), určených k utkání náročných popelínových materiálů, mohlo být provedeno na šlichtovacím stroji SUCKER ZTE rychlostí přes 100 m/min. Vzhledem k této šlichtovací rychlosti a níževiskózní šlichtě bylo dosaženo příznivějších parametrů než u obvyklých šlichtovacích lázní. Rovněž odšlichtování nečinilo potíží.

Příklad 4

45 dílů oxidovaného škrobu bramborového s 25 díly fosfátu škrobu a s 15 díly karboxymethylcelulózy se zhomogenizuje v míchacím zařízení. K práškovité směsi se postupně přimíchává 60 dílů 25 %ního vodného roztoku polyakrylátové komponenty, kterou tvoří sodné soli akrylátového kopolymeru. Po vysušení se rozmělněný a prosátý produkt pytluje a expeduje. Tento typ suchého směsného šlichtovacího prostředku je základem šlichtovací lázně, používané k úpravám skleněných vláken. Její aplikace na vlákno se provádí za mírně zvýšené teploty (58 ± 1 °C), což je optimální teplota při odtahové rychlosti vlákna 4000 m/min. Šlichta má dobrou stabilitu ve vodném roztoku, vykazuje požadovanou filmotvornost a adhezi na povrchu vlákna, čímž zabraňuje oděru a porušování elementárních fibrilek při mechanickém namáhání vláken během zpracování. Šlichta splňuje požadavky tepelného odšlichtování („coronizing process“) a nebrání účinkům tohoto procesu. U méně náročných aplikací se odšlichtování provádí praním ve vodě, přičemž na vlákne zůstává zbytek menší než 0,5 %. Na rozdíl od dříve používaných šlicht na bazi klišů, vykazuje tento směsný šlichtovací prostředek velmi výhodné a stabilní hodnoty.

Příklad 5

80 dílů oxidovaného škrobu pšeničného a 15 dílů fosfátového pšeničného škrobu se zhomogenizuje se 2 díly karboxymethylcelulózy v míchacím zařízení. K práškové směsi se postupně přimíchává 12 dílů 25 %ního vodného roztoku polyakrylátové složky. Po provedené homogenizaci se směs usuší na pneumatické sušárně.

Takto připravený suchý směsný produkt byl použit na šlichtovací roztok rozpouštěním ve vodě za neustálého míchání po dobu 15 minut při teplotě 25 °C a potom 15 minut ohřátím při teplotě 90 °C. Tímto postupem byla připravena čirá šlichta a koncentrace lázně, měřena refraktometricky, činila 12 %.

Šlichtovány byly pestrobarevné osnovy a příze BD 200 na šlichtovacích strojích Sucker ZTE při použití běžných rychlostí a s dosaženými výsledky stejnými jako při použití akrylátové šlichty Sokrat 54.

Příklad 6

70 dílů oxidovaného škrobu bramborového a 22 dílů eteru bramborového škrobu s kyselinou monochloroctovou se homogenizuje společně s 2 % hydroxyethylcelulózy (HEC) a postupně za neustálého míchání se přidává 18 dílů 25 % ního vodného roztoku polyakrylátové složky. Po provedené homogenizaci se směs usuší na pneumatické sušárně, drtí a osévá.

Takto připravený suchý směsný šlichtovací prostředek byl za stálého míchání rozpouštěn po dobu 20 minut ve vodě při teplotě 30 °C a potom 10 minut při 80 °C, že bylo dosaženo jeho dokonalého rozpuštění. Koncentrace šlichtovací lázně, zjištěna refraktometricky, činila 12 %.

Šlichtování bylo prováděno na náročných materiálech v hustých dostavách, ale hlavně materiály směsové PES/Ba – 65/35, které byly šlichtovány na stroji Sucker ZTE při rychlosti přes 100 m/min.

Při zpracování těchto osnov při tkaní bylo dosaženo dobrých výsledků a také ošlichtování nečinilo potíže.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Suchý směsný šlichtovací prostředek, vyznačený tím, že obsahuje 55 až 95 hmotnostních % škrobů, fosfátů škrobů, škrobů oxidovaných nebo hydroxyetylškrobu, 3 až 25 hmotnostních % vodorozpustných solí kopolymerů akrylové nebo metakrylové kyseliny s jejich nitrily, amidy nebo alkylestery s 1 až 8 atomy uhlíku v alkylové skupině a 2 až 20 hmotnostních % karboxymethylcelulózy nebo hydroxyethylcelulózy.

2. Způsob přípravy suchého směsného šlichtovacího prostředku podle bodu 1, vyznačený tím, že ke směsi suchých práškovitých škrobů nebo modifikovaných škrobů a suchých práškovitých modifikovaných celulóz se přidává za stálého míchání postupně a podle potřeby opakovaně vodný roztok polyakrylátové pryskyřice, při hodnotě pH 7 až 9 a za stálé sypké konzistence.