



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 14.07.1969 (P. 134803)

Pierwszeństwo:
15.07.1968 dla zastrz. 7—8
19.06.1969 dla zastrz. 1—6 Wielka
Brytania

Zgłoszenie ogłoszono: 30.09.1973

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1976

MKP D06m 15/68

Int. Cl.²
D06M 15/68

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: I.W.S. Nominee Company Limited, Londyn
(Wielka Brytania)
Ciba Limited, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób modyfikowania keratynowych materiałów włókienniczych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób modyfikowania keratynowych materiałów włókienniczych, a w szczególności sposób uodporniania materiału na skurczenie i sposób nadawania mu właściwości trwałego zaprasowania.

Znane są liczne sposoby uodporniania materiałów keratynowych na skurczenie. Niektóre z nich polegają na traktowaniu materiału w formie włókna lub tkaniny żywicą. Sposoby uodporniania na skurczenie stabilizują wymiary materiałów keratynowych przeciw skurczeniu spowodowanym spłnieniem. Znane są również sposoby trwałego zaprasowania materiałów keratynowych i w wielu z nich stosuje się te same lub podobne żywice, jak i w sposobach uodporniania na skurczenie. W niektórych sposobach trwałego zaprasowania materiałowi keratynowemu nadaje się kształt pożądaný przed utwardzeniem żywicy, po czym przeprowadza się utwardzanie, utrzymując materiał w pożądanym kształcie np. kantów lub plis. W innych sposobach żywicę stosuje się po nadaniu materiałowi pożądanego kształtu. Sposoby trwałego zaprasowania pozwalają utrwalac kształt i gładkość powierzchni materiału przeciw zmianom w obecności roztworów wodnych.

Pożądaną, chociaż nie zasadniczą cechą sposobów uodporniania na skurczenie i nadawanie właściwości trwałego prasowania jest możliwość prania obrabianych tymi sposobami materiałów keratynowych w domowych pralkach mechanicznych. Apre-

2

tura wykańczająca na obrabianym materiale, nadająca się do mechanicznego prania, musi wytrzymywać silne odkształcenia w ciepłej lub gorącej wodzie, zawierającej detergenty.

5 Jednym z wadów włókien keratynowych, a szczególnie wełny, jest ich doskonały chwyt, a poważną wadą związaną ze stosowaniem wielu żywic w sposobach trwałego prasowania i uodporniania na skurczenie jest szorstki chwyt, jaki nadają włóknom lub zawierającym te włókna tkaninom. Usiłowano zapobiec temu szorstkiemu chwytowi przez stosowanie zmiękczaczy, lecz nie były one skuteczne, gdyż zmniejszały działanie efektywne żywicy.

15 Obecnie stwierdzono, że grupa żywic obejmująca pewne żywice poli(oksyalkilenowe) z tiolowymi grupami końcowymi może być z powodzeniem użyta w sposobach trwałego prasowania i uodporniania na skurczenie, przy czym nie nadaje obrabianemu materiałowi nieprzyjemnego chwytu. Żywice te utwardza się na włóknie i stwierdzono, że szybkość utwardzania można regulować w szerokim zakresie przez wybór właściwych katalizatorów.

25 Przedmiotem wynalazku jest sposób modyfikowania materiałów keratynowych, polegający na obróbce materiału żywicą politiolową, mającą co najmniej dwie grupy tiolowe w cząsteczce i zawierającą rodnik alkoholu wielowodorotlenowego, co najmniej dwa łańcuchy poli(oksyalkilenowe) związane z tym rodnikiem i połączone z atomami wę-

gła w tych łańcuchach poli(oksyalkilenowych) poprzez atomy tlenu co najmniej dwie reszty, wybrane z grupy obejmującej rodniki acylowy alifatycznego kwasu karboksylowego zawierającego grupę tiolową lub resztę zawierającą grupę tiolową alifatycznego alkoholu po usunięciu grupy hydroksylowej i zahartowaniu żywicy na materiale.

Obróbka sposobem według wynalazku prowadząca do trwałego zaprasowania jak i odporności na skurczenie, daje włókna lub odzież odporne na mechaniczne pranie i zachowujące swe oryginalne wymiary i kształt. Poza doskonałym chwytem, nadawanym materiałowi po obróbce sposobem według wynalazku, obrabiany materiał odporny jest na zgniecenie, co jest ważną cechą tkanin stosowanych do produkcji spodni, w których występuje wyraźna skłonność do zgnieć na kolanie i pod kolanem. Oczywiście odporność na zgniecenie jest ważną zaletą w wielu ubiorach.

Stosowana w sposobie według wynalazku żywica zabezpiecza nie tylko przed kurczliwością spowodowaną spłśnieniem, lecz również przed kurczliwością relaksacyjną, co stanowi ważny problem związany z wyrobami dzianymi. Dlatego sposób według wynalazku znajduje szczególne zastosowanie w obróbce przeciwskurczowej wyrobów dzianych.

Termin „materiał keratynowy”, stosowany w opisie obejmuje wszystkie formy włókien keratynowych i wykonanych z nich tkanin i odzieży jak np. runo, przędza czesankowa, przędza gępiłowana, wyczeski, przędza, nici, tkaniny kosmate, materiały nie tkane, materiały tkane i wyroby dziane. W większości przypadków obróbkę stosuje się w odniesieniu do materiałów i gotowej odzieży, jakkolwiek jest zupełnie możliwe, a w pewnych przypadkach może być pożądane, uodpornianie na kurczenie włókien np. w formie przędzy czesankowej. Materiał obrabiany może składać się albo całkowicie z włókien keratynowych, albo z mieszaniny tych włókien z materiałami włóknistymi syntetycznymi jak poliamidy, poliestry i poliakrylonitryl lub z materiałami celulozowymi i z celulozy regenerowanej. Ogólnie jednak materiał powinien zawierać co najmniej 30% wagowych włókien keratynowych, a w przypadku materiału zawierającego 100% włókien keratynowych osiąga się lepsze wyniki.

Materiał keratynowy może być nowy lub regenerowany, najkorzystniej wełna owcza. Może on również pochodzić z alpaki, kaszmiru, kozy angorskiej, wigoni, guanaco, sierści wielbłądziej, jedwabiu i lamy, lub mieszaniny tych materiałów z wełną owczą.

Żywice poliitolowe stosowane w sposobie według wynalazku zawierają korzystnie trzy do sześciu grup tiolowych w części. Szczególnie dobre wyniki otrzymano z żywicami zawierającymi trzy lub cztery grupy tiolowe w części.

Korzystne są takie poliitole, które mają ciężar cząsteczkowy między 400 a 10 000, w szczególności o wzorze 1, w którym m, p i q oznaczają dodatnie liczby całkowite, m oznacza liczbę całkowitą równą co najmniej 1, p jest równe 2—6, (p + q) równa się 3—7, każda grupa alkilenowa zawiera

łańcuch złożony z 2—6 atomów węgla między kolejnymi atomami tlenu, R oznacza rodnik alifatyczny zawierający co najmniej 2 atomy węgla i X oznacza rodnik alkilowy lub acylowy, zawierający co najmniej jedną grupę tiolową.

Grupy oksyalkilenowe w poszczególnych łańcuchach poli(oksyalkilenowych) mogą być różne. Mogą być one, w razie potrzeby podstawione np. przez grupy fenylowe lub chlorometylowe. Można zatem stosować częściowo lub całkowicie zestryfikowane związki o wzorze 2, w którym R, „alkilen”, m, p i q mają wyżej podane znaczenie a r jest całkowitą liczbą dodatnią, która może mieć wartość 18, albo nawet 24.

Korzystne są estry o wzorze 3, w którym „alkilen”, m i q mają wyżej podane znaczenie, u jest całkowitą liczbą dodatnią równą najwyżej 2, p₁ jest liczbą całkowitą równą co najmniej 2, a najwyżej 6, (p₁ + q) równa się 3—7, a R₁ oznacza rodnik alifatyczny, zawierający 2—6 atomów węgla.

Korzystne są również estry o wzorze 4, w którym „alkilen” i m mają podane wyżej znaczenie, p₂ oznacza liczbę całkowitą równą 3—6 i R₂ oznacza alifatyczny rodnik węglowodorowy, zawierający 3—6 atomów węgla.

Można także stosować estry oparte na glicerynie, heksanotriolu-1,2,5, heksanotriolu-1,2,6 i tlenku etylenu i/lub tlenku propylenu, np. o wzorze 5 i o wzorze 6, w którym m i u mają wyżej podane znaczenie a t jest liczbą całkowitą równą 2—3.

Te żywice — estry poli(tlenku alkilenu) zakończone grupami tiolowymi otrzymuje się łatwo przez reakcję alkoholu wielowodorotlenowego z tlenkiem alkilenu z następującą potem estryfikacją końcowych grup wodorotlenowych kwasem merkaptokarboksylowym.

Jako alkohole wielowodorotlenowe stosuje się glikol etylenowy, glikole poli(tlenku etylenowego), glikol propylenowy, glikole poli(tlenku propylenowego), propanodiol-1,3, poliepichlorohydryny, butanodiol-1,2, butanodiol-1,3, butanodiol-1,4, butanodiol-2,3, glikole poli(tlenku 1,1-dwumetyloetylenu), poli/czterowodorofurany, glicerynę, 1,1,1-trój(hydroksymetylo)-etan, 1,1,1-trój(hydroksymetylo) propan, heksanotriol-1,2,5, heksanotriol-1,2,6, pentaerytryt, dwupentaerytryt, mannit, sorbit i addukty tlenków alkilenowych z amoniakiem lub aminami, jak dwu-etanolaminę i tetrakio(2-hydroksyetylo)etylenodwuaminą. Jako tlenki alkilenowe wchodzi w rachubę tlenek etylenu, tlenek propylenu i korzystnie tlenki butylenowe, epichlorohydryna lub czterowodorofuran. Alkohol wielowodorotlenowy może być zadany tlenkiem alkilenowym, jak np. tlenek propylenowy, a następnie innym tlenkiem alkilenowym jak np. tlenek etylenu.

Jako kwasy merkaptokarboksylowe do estryfikacji można stosować kwas tioglikolowy (kwas 2-merkaptodooctowy), kwas 2-merkaptopropionowy. Można jednak stosować także inne kwasy merkaptomonokarboksylowe, np. kwas merkaptoundecyloowy i kwas merkaptostearowy.

Najbardziej korzystne estry poliitolowe, stosowane w sposobie według wynalazku są estry otrzymane z gliceryny, tlenku propylenu i kwasu tioglikolowego, np. o wzorze 7, w którym m ma wy-

żej podane znaczenie, a ciężar cząsteczkowy wynosi 1000 do 5000. Żywice takie są do nabycia w handlu.

Druga klasa poli(tlenków alkilenowych) zakończonych grupami tiolowymi obejmuje estry o wzorze 8, w którym R_3 oznacza $-OH$, $-(O-alkilen)_v OH$, $-O-CO-C_uH_{2u}SH$ lub $-(O-alkilen)_v O-CO-C_uH_{2u}SH$, R , „alkilen”, m , p , q i u mają wyżej podane znaczenie a v jest liczbą całkowitą równą co najmniej 1 oraz może mieć różne wartości w każdym z łańcuchów p .

Grupy oksyalkilenowe w poszczególnych łańcuchach poli(oksyalkilenowych) również mogą być różne, lecz korzystnie są takie same i jeśli trzeba, mogą być podstawione np. przez grupy fenylowe lub chlorometylowe.

Korzystne są również estry o wzorze 9, w którym „alkilen”, R_1 , m , R_3 , p_1 i q mają wyżej podane znaczenie oraz estry o wzorze 10, w którym R_2 i p_2 mają wyżej podane znaczenie.

Szczególnie korzystne są estry o wzorze 11, w którym R_2 , t , m i p_2 mają wyżej podane znaczenie. Są one do nabycia w handlu. Etery o wzorze 8, w którym R_3 oznacza grupę $-OH$, można otrzymać w znany sposób przez reakcję tlenku alkilenowego z alkoholem wielowodorotlenowym, eteryfikację grup wodorotlenowych produktu z epichlorohydryną i obróbką wodorosiarczkiem sodowym w celu zastąpienia chloru grupą siarkowodorową (patrz opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 258 495 oraz brytyjskie opisy patentowe nr 1 076 725 i 1 144 761). W wielu przypadkach średnia liczba grup tiolowych w cząsteczce nie jest liczbą całkowitą, lecz wynosi np. 2,6. Można to przypisać po części nie całkowitemu zastąpieniu atomów chloru przez grupy $-SH$, a po części reakcjom ubocznym, np. eter chlorohydryny otrzymany przez reakcję z epichlorohydryną może również reagować z epichlorohydryną, tworząc w ten sposób eter, który zawiera dwa zdolne do wymiany atomy chloru na jedną grupę wodorotlenową, obecną na początku w alkoholu wielowodorotlenowym.

Szczególnie korzystne są etery o wzorze 12, w którym R_2 , t , m , v i p mają wyżej podane znaczenie. Etery o wzorze 8, w którym R_3 oznacza $-(O-alkilen)_v OH$, można otrzymać przez potraktowanie produktu otrzymanego z epichlorohydryny, tlenku alkilenowego i alkoholu wielowodorotlenowego, najpierw tlenkiem alkilenowym, a następnie wodorosiarczkiem sodowym (patrz brytyjski opis patentowy nr 1 144 761).

Najbardziej korzystne są etery o wzorze 13, zwłaszcza etery o ciężarze cząsteczkowym 700—3500.

Etero-estry o wzorze 8, w którym R_3 oznacza $-O-CO-C_uH_{2u}SH$ lub $-(O-alkilen)_v O-CO-C_uH_{2u}SH$, otrzymuje się przez estryfikację odpowiedniego alkoholu kwasem merkaptokarboksylowym $HOOC-C_uH_{2u}SH$.

Żywice politiolowe mogą być użyte same lub w połączeniu z innymi żywicami lub materiałami tworzącymi żywice, jak aminoplasty i szczególnie żywice epoksydowe (to jest substancje zawierające średnio więcej niż jedną grupę 1,2-epoksydową w cząsteczce /lub poliizocyjaniany. Szczególnie dobre

wyniki otrzymano z mieszaninami żywic politiolowych i prepolimerów polimerycznych związków wielowodorotlenowych z poliizocyjanianem. Przykładem tego ostatniego typu żywicy są prepolimery glikolu polioksyalkilenowego i aromatycznego dwuizocyjanianu lub prepolimery poli(oksyalkilenotriolu i alifatycznego dwuizocyjanianu. Szczególnie dobre wyniki otrzymano z mieszaniny żywicy tiolowej A, szczegółowo opisanej niżej i „Synthapret LKF”, dostarczanej przez Farbfabrik Bayer, a oznaczonej jako prepolimer poliizocyjanianu.

Wiele z tych żywic politiolowych nie rozpuszcza się w wodzie, lecz mogą one być stosowane w postaci zawiesin lub emulsji wodnych. Korzystne jest nanoszenie żywicy na tkaniny lub odzież w rozpuszczalnikach organicznych, np. niższych alkanolach, jak alkohol etylowy, niższych ketonach, jak keton metylowoetylowy, benzenie i chlorowanych rozpuszczalnikach węglowodorowych, szczególnie chlorowanych i/lub fluorowanych węglowodorach, zawierających nie więcej niż trzy atomy węgla, jak rozpuszczalniki do chemicznego czyszczenia — czterochlorek węgla, tróchloroetylen i czterochloroetylen.

Ilość użytej żywicy politiolowej zależy od pożądanego skutku. W większości przypadków korzystnie jest stosować 0,5—15% wagowych w stosunku do materiału obrabianego. Stabilizacja dzianin wymaga zwykle 1—10% wagowych żywicy. Wyższy stopień odporności na skurczenie, utwardzenie kątów i znaczne uodpornienie na gnienie można uzyskać w materiałach tkanych mniejszymi stosunkowo ilościami, w szczególności 1—5% wagowych. Chwył obrabianego materiału będzie oczywiście zależał od ilości użytej żywicy. Najmniejszą ilość żywicy wymaganej dla uzyskania pożądanego efektu można łatwo oznaczyć na drodze prostego doświadczenia. Ponadto ilość potrzebnej żywicy zależy również od konstrukcji tkaniny.

Pożyczanych efektów nie uzyska się w pełni, jeśli nie utwardzi się na materiale w zasadzie całej żywicy politiolowej. W zwykłych temperaturach może to zająć od pięciu do dziesięciu dni lub nawet dłużej. Reakcja utwardzania może jednak być znacznie przyspieszona przez zastosowanie katalizatora i ogólnie zaleca się dodawanie do obrabianego materiału katalizatora jednocześnie z nałożeniem żywicy, jakkolwiek może on być dodany zależnie od potrzeby przedtem lub potem.

Czas utwardzania można regulować przez dobór właściwego katalizatora, a wybór czasu hartowania zależy od szczegółowych zastosowań sposobu według wynalazku. Katalizatorami mogą być zasady organiczne lub nieorganiczne, sykatywy, utleniające czynniki hartujące i katalizatora wolnorodnikowe, takie jak nitryl kwasu azodwumazłowego, nadtlenki i wodoronadtlenki, lub ich kombinacje. Jako organiczne zasady można stosować pierwszo- i drugorzędowe aminy, jak niższe alkanolaminy, np. mono- i dwuetylenodwumamina i poliaminy, np. etylenodwumamina, dwuetylenotrójamina, trójetylenoczteroamina, czteroetylenopięcioamina i sześciometylenodwumamina. Jako zasady nieorganiczne można stosować rozpuszczalne w wodzie tlenki

i wodorotlenki np. wodorotlenek sodowy i amoniak. Jako sykatywy stosuje się np. naftieniany wapnia, miedzi, żelaza, ołowiu, ceru i kobaltu. Jako nadtlenniki i wodoronadtleniki stosuje się np. wodoronadtlenek kumenu, trzeciorzędowy wodoronadtlenek butylowy, nadtlenuk dwukumylowy, nadtlenuk dwulaurylowy, nadtlenuk ketonu metyloetylowego, dwuwęglan nadtlenuku dwuizopropylowego i nadtlenuk chlorobenzolowy.

Włókna i tkaniny obrabia się korzystnie przy wartości pH większej od 7, zwłaszcza 7,5—12. W warunkach kwaśnych żywice mają skłonność do wolniejszego utwardzania się.

Stosowana ilość katalizatora może się zmieniać w szerokich granicach. Jednakże korzystnie wynosi 0,1—20% zwłaszcza 1—10% wagowych w stosunku do ciężaru użytej żywicy. Można jednak użyć także większe ilości.

W utwardzaniu żywicy politolowej pomaga również stosowanie podwyższonych temperatur i jeżeli wymagane są szczególnie szybkie wyniki, można stosować temperaturę 30°—180°C. Również wysokie wilgotności mają skłonność przyspieszania utwardzania w obecności katalizatorów.

Żywicę i ewentualnie katalizator można nanieść na materiał keratynowy w znany sposób. Na przykład w przypadku obrabiania przędzy czesankowej lub tkanin można stosować impregnację przez naniesienie żywicy na materiał lub przez zanurzenie materiału w kąpeli z żywicą. Przy obróbce odzieży lub części odzieży korzystnie jest natryskiwać je żywicą, a jeszcze lepiej wymieszać odzież w obecności żywicy rozpuszczonej w rozpuszczalniku organicznym. Do tej ostatniej metody szczególnie użyteczną aparaturą dla przeprowadzenia sposobu według wynalazku jest maszyna do czyszczenia chemicznego, stosująca rozpuszczalnik do chemicznego czyszczenia.

Jeżeli wymagana jest obróbka uodporniająca przeciw kurczliwości, korzystnie jest zwykle nanosić żywicę na tkaninę, chociaż stwierdzono, że może ona być uprzednio naniesiona na włókna w formie przędzy czesankowej lub gręplowanej. Tkanina może być „utrwalana na płasko” przed lub po obróbce żywicą i w ten sposób tkanina poza utrzymaniem zasadniczo swoich oryginalnych wymiarów, zachowa również swój płaski gładki wygląd w czasie noszenia i po praniu. Należy stwierdzić, że wygładzanie nie zawsze bywa konieczne lub nawet pożądane przy pewnych typach materiałów. Utrwalanie normalnie przeprowadza się albo przez obróbkę materiału parą pod ciśnieniem wyższym od atmosferycznego albo przez obróbkę tkaniny parą pod ciśnieniem atmosferycznym w obecności czynnika utrwalającego i wilgoci i pozostawienie materiału w położeniu płaskim. Wygładzenie można również osiągnąć przez zastosowanie wysokich stężeń czynnika redukującego i czynnika spęczniającego i pozostawienie materiału w stanie płaskim w czasie wymywania nadmiaru odczynników. W innej metodzie wygładzenie można osiągnąć przez zaimpregnowanie materiału czynnikiem spęczniającym i węglanem alkanoloaminowym, np. mocznikiem i węglanem dwuetano-

loaminy, wysuszenie materiału i półdekatyzację suchego materiału.

Jeżeli wymagana jest obróbka dla trwałego zaprasowania, wówczas można to przeprowadzić różnymi sposobami. Można np. obrabiać materiał żywicą politolową, przerobić materiał na odzież lub części odzieży i nadać jej kanty i zakładki, stosując czynniki redukujące, zasady lub przegrzaną parę jako czynniki utrwalające. Żywicę można nanosić na włókna w każdym etapie produkcji tkaniny, np. w formie przędzy czesankowej, nici lub tkaniny. Można również stosować czynniki blokujące grupy tiolowe wełny, np. formaldehyd lub wyższe aldehydy, do odzieży z utrwalonymi zaprasowaniami po utwardzeniu żywicy politolowej.

Korzystne jest zastosowanie żywicy politolowej dla uzyskania efektu trwałego zaprasowania przez obróbkę roztworem żywicy politolowej w rozpuszczalniku organicznym gotowej odzieży lub części odzieży, której już nadano żądane kanty lub zakładki. W metodzie tej ważne jest zastosowanie żywicy w rozpuszczalniku organicznym, gdyż obróbka układem wodnym spowodowałaby jedynie usunięcie kantów i załadek już nadanych tkaninie.

Do wytwarzania wyłącznie trwałych plisowań i kantów można również stosować impregnowanie tkaniny żywicą w miejscu, w którym ma być wytworzony kant lub fałda, zrobienie kantu albo fałdy i utrzymanie w tym położeniu przy podwyższonej temperaturze i ciśnieniu.

Utrwalenie tkaniny przed albo po obróbce żywicą, może być osiągnięte w znany sposób, np. za pomocą czynników utrwalających, np. czynników redukujących, zasad, wody i pary przegrzanej. Półtorasiarczyn monoetanoloaminy jest środkiem najczęściej stosowanym i można go używać w połączeniu z czynnikami spęczniającymi np. z mocznikiem.

Wynalazek zilustrowano następującymi przykładami. Jeżeli nie podano inaczej, wszystkie części i procenty podano wagowo. W przykładach powołano się na następujące metody badań:

a. Wzorcowe pranie. Przed pomiarem gładkości powierzchni i zachowania kantów, wszystkie próbki odzieży, o ile inaczej nie podano, były prane przez godzinę w domowej pralce mechanicznej Bendix MRE z wirującym bębniem, w roztworze buforu fosforanowego o pH 7 w temperaturze 40°C, przy czym stosunek wagowy ilości ługu pralniczego do próbek wynosił 22:1. Próbkę wyjęto i wypłukano w domowej suszarce wirówkowej w ciągu 1 minuty. Po wyjęciu z suszarki próbki silnie wytrzępiano trzykrotnie i rozwieszono do wyschnięcia w temperaturze pokojowej. Odzież z kantami i plisowana powieszona była pionowo.

b. Kurczliwość. Kurczliwość mierzono jako różnicę w wymiarach tkaniny przed praniem i po praniu. Kurczliwość powierzchniową obliczano z pomiarów kurczliwości liniowej.

c. Wskaźnik gładkości suszenia. Gładkość powierzchni odzieży po przeprowadzeniu wzorcowego prania szacowano przez porównanie z trójwymiarowymi wzorcami z tworzywa sztucznego "Wash-in-Wear" Monsanto. Obejmują one serię pięciu odstopniowanych płytek z tworzywa sztucz-

nego, których gładkość powierzchniowa zmienia się w skali 1 do 5. Płytki testowe oświetlone są skośnie padającym światłem (kąt padania światła = 16°). Próbką materiału do oszacowania oświetlona jest w tych samych warunkach, a gładkość jej powierzchni oceniona przez porównanie z płytkami próbnymi. Stopień oznaczony numerem 5 odpowiada znikomym lub żadnym zmianom wyglądu próbki po praniu.

d. Stopień zaprasowania. Zachowanie kantów w odzieży po standardowym praniu mierzono na urządzeniu opisanym w Journal of the Textile Institute, 1962, 53, 143. W urządzeniu tym zakładowana próbka umocowana jest w środku obrotu źródła światła, które ma kształt szczeliny, płaszczyna obrotu jest umieszczona pod kątem prostym do kantu, a szczelina jest równoległa do kantu. Źródło światła obraca się aż do chwili zniknięcia cienia utworzonego przez kant, w tych warunkach mierzy się kąt padania światła. Następnie obraca się tkaninę aż do zniknięcia cienia utworzonego z drugiej strony kantu i mierzy się kąt padania. Stopień zaprasowania kantu oblicza się następująco:

$$\text{procent zaprasowania} = \frac{\text{średni kąt padania} \times 100}{90}$$

Im ostrzejszy jest mierzony kant, tym wyższa wartość zaprasowania.

e. Żywice poli(tio)lowe przygotowano następująco: Żywica tiolowa A. Mieszaninę 800 g (0,2 mola) triolu o średnim ciężarze cząsteczkowym 4000,

otrzymanego z gliceryny i tlenku propylenu, 55,2 g (0,6 mola) kwasu tioglikolowego, 5 g kwasu tolueno-p-sulfonowego i 350 ml toluenu ogrzewano pod chłodnicą zwrotną, mieszając w atmosferze azotu. Powstałą w czasie reakcji wodę (10,8 ml, 0,6 mola) usuwano w postaci azeotropu z toluenem. Mieszaninę oziębiono, przemyto wodą i oddzielono warstwą organiczną. Po usunięciu pod próżnią rozpuszczalnika z warstwy organicznej pozostało 793 g (94% wydajności teoretycznej) oczekiwanego tris-(tioglikolanu) („Żywica tiolowa A”) o zawartości merkaptanu 0,59 równoważników/kg.

f. Żywice tiolowe B i C. Oznaczona w ten sposób etery poli(2-hydroksy-3-merkaptopropylowe) otrzymano z produktów gliceryny z tlenkiem propylenu o średnim ciężarze cząsteczkowym odpowiednio 600 lub 4800, epichlorohydryny i siarczku sodowego. Produkt wykazywał zawartość merkaptanów odpowiednio 3,7 równoważników/kg i 0,32 równoważników/kg.

g. Żywice tiolowe D—S. Te etery poli(merkaptanowe) przygotowano w sposób opisany przy żywicy tiolowej A z wyjątkiem tego, że w przypadkach żywicy J—S zamiast toluenu użyto czterochloroetyleny, a w przypadkach żywicy D—I mieszanina reakcyjna nie była przemywana wodą. Nie przereagowane merkaptokwasy usunięto wraz z pozostałym toluenem (lub czterochloroetylenem) przez poddanie produktu destylacji próżniowej w wyparce rotacyjnej. W przypadku żywicy P nie stosowano katalizatora. Materiały użyte do otrzymania tych estrów przedstawiono w tablicy 1.

Tablica I

Poli- tiol	Addukt poli(tio)lowy				Kwas estryfikujący
	Oznaczenie producenta	Średni ciężar cząstecz- kowy	Otrzymane z:		
			tlenku alkilenu	alkoholu lub aminy	
1	2	3	4	5	6
D	Caradol 3000	3000	PO	gliceryna	(tioglikolowy
E	Caradol 5001	5000	PO z wykoń- czeniem EO	„	„
F	Polyurax G 1000	1000	PO	„	„
G	Polyurax G 3000	3000	PO	„	„
H	Polyurax G 3521	3000— 4000	EO/PO (10:50)	„	„
I	Polyurax G 1000	1000	PO	„	2-merkapto- propionowy
J	Caradol 5001	5000	PO z wykoń- czeniem EO	„	(tioglikolowy
K	Polyurax G 1000	1000	PO	„	„
L	Voranol CP 700	700	PO	„	„
M	Caradol 3000	3000	PO	„	„
N	Niex LHT 112	1500	PO	heksanotriol- -1,2,6	„
O	Polyurax G 4000	4000	PO	gliceryna	2-merkapto- propionowy

1	2	3	4	5	6
P	Pluracol EDP 500	500	PO	etylenodwu- amina	tioglikolowy
Q	—	2220	PO	pentaerytryt	„
R	Pluracol TP 4040	4040	PO	trój(hydro- ksymetylo) propan	„
S	Polymeg 1000	1000	Tetrahydro- furan	butanodiol- -1,4	„

EO — tlenek etylenu

PO — tlenek propylenu

„Caradol”, „Polyurax”, „Voranol”, „Niex”, „Pluracol” i „Polymeg” są to nazwy firmowe. „Caradol” dostarczany jest przez Shell Chemical Co.; „Polyurax” — przez B. P. Chimicale Ltd.; „Voranol” — przez Dow Chemical Co.; „Niex” — przez Union Carbide; „Pluracol” — przez Wyendotte Chemical Corp. i „Polymeg” — przez The Quaker Oats Co. Polioli użyty do otrzymania żywicy tiolowej Q otrzymano w znany sposób przez reakcję w obecności wodorotlenku sodowego.

h. Żywice tiolowe T i U. Oznaczone w ten sposób etery poli(2-hydroksy-3-merkaptopropylowe/ podobne są do żywic tiolowych B i C. Żywica tiolowa T zawierała 2—3 grupy -SH na cząsteczkę, zawartość tiolu wynosiła w niej 1,4 równoważnika/kg, ciężar cząsteczkowy 1500—2000. Żywica tiolowa U zawierała w przybliżeniu 3 grupy -SH na cząsteczkę, zawartość tiolu 0,54 równoważnika/kg, a średni ciężar cząsteczkowy około 3000. (porównaj ogólny wzór 8).

i. Żywica tiolowa V. Mieszaninę żywicy tiolowej B (500 g), kwasu tioglikolowego (218 g, 2,37 równoważnika) kwasu tolueno-p-sulfonowego (1,5 g) i czterochloroetyleny (500 ml) ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 8 godz. pod azotem z ilością utworzonej w czasie reakcji wody (44 ml). Po przemyciu mieszaniny wodą aż do osiągnięcia pH 5—6 oddestylowano rozpuszczalnik w próżni. Pozostałość (640 g) zawierała tiol w ilości 5,7 równoważnika/kg i zawierała 5—6 grup tiolowych w cząsteczce.

k. Żywica tiolowa K. Mieszaninę żywicy tiolowej C (529 g), kwasu tioglikolowego (19,5 g, 0,212 równoważnika), kwasu tolueno-p-sulfonowego (1 g) i czterochloroetyleny (350 ml) ogrzewano jak poprzednio z wydzielaniem 4 ml wody. Mieszaninę wymieszano z zawiesiną kwaśnego węglanu sodowego (5 g) i wody (2,5 ml), przesączono i oddestylowano w próżni. Pozostałość (532 g) zawierała tiol w ilości 0,58 równoważników/kg i zawierała 5—6 grup tiolowych na cząsteczce.

l. Żywica tiolowa X. Otrzymano ją w sposób opisany w przypadku żywicy tiolowej V z żywicy tiolowej T (500 g), 89 g kwasu tioglikolowego, 4 g kwasu tolueno-p-sulfonowego i 500 ml czterochloroetyleny utworzyło się 23 ml wody. Pozostałość miała zawartość tioli 1,78 równoważników/kg i zawierała 5—6 grup tiolowych na cząsteczce.

m. Żywica tiolowa Y. Otrzymano ją w sposób opisany w przypadku żywicy X, lecz stosując żywicę tiolową U (500 g) i 36,4 g kwasu tioglikolowego. Pozostałość miała zawartość tioli 0,75 równoważnika/kg i zawierała 5—6 grup tiolowych na cząsteczce.

Przykład I. Przykład ten ilustruje doskonałe wyniki, osiągnięte przez użycie niekatalizowanej żywicy poli(oksyalikilowej/ zakończonej grupami tiolowymi dla uodpornienia na kurczenie materiałów włókiennych.

Roztwory zawierające 2%, 5% i 8% żywicy tiolowej A przygotowane w czterochloroetylenie. Próbkę dzianiny przygotowaną z przędzy czesankowej 2/28 (Botany) do współczynnika pokrycia 1,1 zaimpregnowano tymi roztworami stosując magiel przy 100% w odbiorze w każdym przypadku. Następnie wysuszono je w temperaturze 50°C. Po 12 dniach przechowywania w temperaturze pokojowej próbki wyprano w prasce mechanicznej w ciągu 30 minut przy stosunku ilości cieczy 25:1 i zmierzono procentowe skurczenie powierzchniowe spłśnienia. Otrzymano następujące wyniki:

40 % żywicy tiolowej A % skurczenie powierzchniowe spłśnienia

0	40
2	3
5	0
8	0

Znacznie ostrzejszą próbę przeprowadzono także, stosując stosunek płynu do materiału 12,5:1, w ciągu 60 minut i otrzymano następujące wyniki:

50 % żywicy tiolowej A % skurczenie powierzchniowe spłśnienia

0	66
2	29
5	3
8	0

Wyniki te wykazują wysoki stopień uzyskiwanej odporności na skurczenie, zależne od obciążenia materiału żywicą. Tę doskonałą odporność na skurczenie otrzymano bez straty miękiego chwytu dzianiny.

Obróbka uodparniająca na skurczenia dała odporność na rozpuszczalniki do chemicznego czyszczenia i wielokrotne pranie w wodnych roztworach detergentów.

Przykład III. Przykład ten ilustruje wynik zastosowania kombinacji żywicy poli(oksyalikilenowej/ zakończonej grupami tiolowymi z żywica mającą grupy reaktywne zdolne do reakcji z tiolami, taką jak żywica epoksydowa, dającej doskonałą apreturę, odporną na skurczenie na materiałach wełnianych.

Żywicę tiolową B (20 g) rozpuszczono w trójkloroetylenie (300 ml). Ciekłą żywicę epoksydową: eter dwuglicydowy 2,2-bis(4-hydroksyfenilo)propanu zawierający około 5,2 równoważnika na kg 1,2-epoksydu (10 g) rozpuszczono również w 363 ml trójkloroetyleny i oba te roztwory zmieszano. Ogólne stężenie żywicy wynosiło 3%. Działanie opisaną w przykładzie I zaimpregnowano tym roztworem, stosując magiel przy 143% odbioru i próbkę wysuszono w temperaturze 50°C, a następnie pozostawiono na 24 godziny w temperaturze pokojowej w celu utwardzenia żywicy. Próbkę uprano następnie w prasce mechanicznej przy stosunku cieczy do materiału 25:1 w ciągu 30 minut.

Stwierdzono, że dzianina nie obrabiana skurczyła się o 40% przy tych samych warunkach prania, podczas gdy próbka obrabiana 4,3% mieszaniny żywicy nie skurczyła się w ogóle.

Przykład III. Kawałek szarej flaneli z wełny czesankowej obrabiano w maszynie do chemicznego czyszczenia roztworem żywicy tiolowej A w czterochloroetylenie. Tkanina była wirowana w tym roztworze w ciągu 5 minut. Tkaninę następnie wyżęto do zawartości cieczy około 30%, co odpowiada 3% żywicy w odniesieniu do ciężaru tkaniny. Tkaninę następnie suszono przez wirowanie i utwardzono przez przechowanie w ciągu 10 dni w temperaturze 20°C i przy 85% wilgotności względnej. Z tkaniny wykonano następnie spódnice, którą splisowano w parze przy ciśnieniu 1,4 kg/cm² w ciągu 10 minut. Spódnice uprano następnie w ciągu 1 godziny w warunkach wzorcowych i po wyjęciu powieszono do wyschnięcia.

Oszacowano wygląd spódnicy i kąt splisowania i stwierdzono, że wykazuje ona 83% zaprasowania i wskaźnik gładkości 4—5. Tkanina nie obrabiana poddana podobnemu praniu była silnie spłisniona i nie zachowała plis.

Przykład IV. Kawałek szarej diagonalnej tkaniny czesankowej zaprasowana na płasko przez rozciąganie w roztworze półtorasiarczyny monoetanoloaminy (MEAS), zawierającym 1 g na litr jonowego czynnika zwilżającego, tak, że tkanina zawierała 2% swego ciężaru MEAS i 60% wody. Tkaninę następnie semidekatyzowano (to jest potraktowano parą pod ciśnieniem atmosferycznym w stanie rozwiniętym) w ciągu 5 minut gdy była wilgotna i w końcu wysuszono bez naciągania. Z tkaniny wykonano spodnie i kanty spodni utwardzono przez natryskiwanie spodni 5% roztworem MEAS w okolicy kantów, tak, że w tym miejscu tkanina zawierała około 2% MEAS i 40% wody. Następnie nogawki spodni wyprasowano na prasie Hoffmana, stosując cykl prasowniczy: 20 sekund pary (głowica zamknięta), 20 sekund prasowania bez pary (głowica zamknięta), próżnia aż do ostygnięcia (głowica otwarta). Spodnie były następnie obrabiane w maszynie do chemicznego czyszczenia roztwo-

rem żywicy tiolowej A w czterochloroetylenie, zawierającym 2% (na ciężar żywicy) dwuetylenotrójaminy, tak, że zawierały one 2,5% żywicy w przeliczeniu na swój ciężar. Po sześciu dniach spodnie uprano w sposób wzorcowy. Wykazały one doskonałe zachowanie kantu, charakterystykę gładkiego suszenia i nie skurczyły się.

Przykład V. Kawałek tkaniny wełnianej o wzorze szachownicy (w kratkę) zaimpregnowano roztworem półtorasiarczyny monoetanoloaminy (MEAS) przez maglowanie tak, że tkanina zawierała 3% MEAS w przeliczeniu na swój ciężar. Zaimpregnowana tkanina została wysuszona na ramie rozciągarki bez naciągu i pocięta na pasy dla przygotowania splisowanej spódnicy. Pasy te skropiono wodą do zawartości 30% na swój ciężar, sprasowano między papierowymi szablonami do prasowania i utwardzono przez parowanie w autoklawie w ciągu 10 minut przy 0,56 kg/cm² ciśnienia pary. Po wysuszeniu i zdjęciu z szablonu zrobiono z pasów spódnice. Spódnice tę następnie obrobiono żywicą tiolową A w maszynie do chemicznego czyszczenia w następujący sposób. W maszynie do chemicznego czyszczenia przygotowano roztwór czterochloroetylenowy, zawierający 4% żywicy tiolowej A, 0,08% dwuetylenotrójaminy i 0,20% wodoronadtlenku kumenu (Trigonox K-70 dostarczony przez Novadel Limited). Spódnice zamoczono i wirowano w tym roztworze, pozostawiono do odcieknięcia i nadmiar roztworu żywicy usunięto przez odwirowanie aż do zachowania przez spódnice roztworu żywicy w ilości 60% jej własnego ciężaru, to jest 2,4% żywicy i proporcjonalnie innych składników. Spódnice następnie wysuszono mieszając w maszynie do czyszczenia chemicznego. Po wyjęciu z maszyny spódnice nie wymagały powtórnego prasowania.

Żywicę na spódnicy pozostawiono do zahartowania i po siedmiu dniach po 1 godzinnym praniu we wzorcowy sposób spódnice skurczyła się o 1% na długości i nie zmieniła szerokości. Plisowanie wykazywało średni stopień zaprasowania 89% i wskaźnik gładkości suszenia płaskich części spódnicy wynosił jak stwierdzono 4—5.

Przykłady VI—XIV. Przykłady te wskazują na uzyskanie odporności na skurczenie i trwałego zaprasowania za pomocą innych żywicy politiolowych według wynalazku.

Tkaninę stosowaną w tych przykładach była tkanina diagonalowa z szarej wełny melange czesankowej o gramaturze 270 g na metr kwadratowy i pH wodnego roztworu 7,8. Tkaninę rozplaszczono stosując 1,5% półtorasiarczyny monoetanoloaminy (MEAS) na ciężar tkaniny i semidekatyzowano w ciągu 4 minut. Tkaninę pocięto na próbki i robiono kanty na tych próbkach przez natryśnięcie w okolicy linii kantu 5% roztworu MEAS do 40% pobrania, złożenie i uprasowanie na prasie Hoffmana, stosując cykl prasowniczy 30 sekund pary (głowica zamknięta), 30 sekund prasowania bez pary (głowica zamknięta) i próżnia do ostygnięcia (głowica otwarta).

Te zalkantowane i stabilizowane na płasko próbki obrobiono żywicami politiolowymi przez naniesienie ich z roztworu czterochloroetyleny, stosując

takie stężenie i warunki maglowania, aby otrzymać 3% żywicy na ciężar tkaniny. Jako katalizatory stosowano dwuetylenotrójaminę (DRTA) lub nadtanian wapnia (CaN) w ilości 1% lub 5% na ciężar

użytej żywicy. Obrobione próbki pozostawiono do zahartowania 65% wilgotności względnej i w temperaturze 20°C i poddano wzorcowemu praniu. Zmierzono następnie kurczenie powierzchniowe,

Tablica 2

Przykład	Żywi-ca	Katalizator	Czas (dni)	Skurcz powierzchniowy %	Wskaźnik gładkości	Trwałość kantu %
VI	D	5% DETA	8	0,0	4—5	99
VII	E	1% DETA	28	4,0	3	75
VIII	E	5% DETA	8	1,0	4	96
IX	F	1% CaN	28	0,0	4—5	87
X	F	5% CaN	8	1,0	4	100
XI	G	1% CaN	14	0,0	4	97
XII	G	5% CaN	14	5,5	3	77
XIII	H	1% CaN	21	0,0	4	96
XIV	I	5% CaN	14	1,5	4	75
Próbka nie obrobiona			—	14,0	1	17

wskaźnik gładkości po suszeniu i procentowe zachowanie kantu. Otrzymane wyniki podano w tabelicy 2.

Otrzymane wyniki wskazują, że obróbka tkaniny żywicami dała doskonałą odporność na kurczenie. Dalej trwałość kantu była dobrego rzędu, wszystkie wyniki dały bowiem procentową trwałość 75% lub więcej, a większość z nich wykazywała 85% lub więcej. Wyniki te wskazują, że przez stosowanie żywicy według wynalazku można osiągnąć pełną odporność odzieży na pranie mechaniczne, ponieważ odzież obrobiona żywicą nie kurczy się, zachowuje gładkość powierzchni, jak wynika z wskaźnika gładkości suszenia i zachowuje kanty po ostrych cyklach prania i suszenia. Chwył obrobionych tkanin był bardzo dobry, bez wzrostu szorstkości tkaniny. Zdolność układania się tkaniny praktycznie nie została osłabiona.

Utwardzanie żywicy prowadzono w różnym czasie i stwierdzono, że dobierając poszczególne ka-

talizatory do poszczególnych żywicy, można w większości przypadków uzyskać żądany czas utwardzania. Czasy podane w przykładach niekoniecznie są czasami utwardzania żywicy. Wskazują one jedynie wielkość okresu między zastosowaniem żywicy i przeprowadzeniem wzorcowego prania. W wielu przypadkach rzeczywiste czasy utwardzania są krótsze niż podany okres.

Przykłady XV—XXV. Przykłady te są podobne do wyliczonych pod VI—XIV, z wyjątkiem tego, że zastosowano różne żywice. Żywice nanoszono na próbki tkanin jak w poprzednich przykładach VI—XIV z tym, że w niektórych przypadkach użyto następujących układów katalizatorów:

1% DETA + 5% nadtlenku dwulaurylowego (DP)

1% CaN + 5% nadtlenku dwulaurylowego (DP).

Obrobione próbki poddano wzorcowym badaniom.

Wyniki podano w tabelicy 3.

Tablica 3

Przykład	Żywica tiolo-wa	Katalizator	Czas (dni)	Skurcz powierzchniowy %	Wskaźnik gładkości	Trwałość kantu %
XV	J	1% DETA/ 5% DP	14	1,5	4	89
XVI	J	1% CaN/ 5% DP	14	0,5	4—5	100
XVII	K	1% CaN	14	0,5	4—5	88
XVIII	K	1% CaN/ 5% DP	14	1,5	4—5	89
XIX	L	1% CaN	14	0,0	4—5	75
XX	L	1% CaN/ 5% DP	14	3,0	4—5	80
XXI	A	1% DETA	7	0,0	4—5	94
XXII	A	1% DETA/ 5% DP	7	0,5	4—5	88
XXIII	M	1% CaN	21	0,0	3—4	76
XXIV	N	1% DETA	21	1,0	4—5	90
XXV	N	1% CaN	21	0,5	5	81
Próbka nie obrobiona			—	14,5	1	15

Wyniki wskazują, że obróbka sposobem według wynalazku pozwala na produkowanie odzieży o zadawalających właściwościach podatnych na pranie mechaniczne. Ponadto chwyt był uderzająco dobry, szczególnie u tkanin obrabianych żywicą tiolową A.

Przykłady XXVI—XXXVII. Przykłady te ilustrują stosowanie innych żywic w różnych warunkach.

Jako tkaninę użyto flaneli wełnianej o gramaturze około 170 g na metr kwadratowy, pH wodnego ekstraktu wynosiła 3,1. Flanelę nasycono roztworem żywicy tiolowej w czterochloroetylenie, zawierającej 100% wagowych monoetanoloaminy w stosunku do ciężaru żywicy tiolowej, tak, że pobranie żywicy tiolowej wynosiło 8%. Następnie flanelę suszono do jej wymiarów początkowych w ciągu 2,5 minuty w temperaturze 50°C w piecu z podmuchem i przechowywano w temperaturze pokojowej przez okresy czasu podane w tablicy 4. Obrobione próbki prano w maszynie pralniczej Hoovermatic w temperaturze 50°C w roztworze wodnym, zawierającym 5 g na liter płatków mydlanych, 2 g na liter bezwodnego węgla wapnia, spłukano w zimnej wodzie, wyjęto w domowej suszarce wirówkowej i w końcu wysuszono w temperaturze 50°C. Otrzymane wyniki podano w tablicy 4.

Tablica 4

Przykład	Żywica tiolowa	Czas (dni)	Kurczliwość powierzchniowa (%)
XXVI	B	1	12,3
		9	8,7
XXVII	C	1	12,2
		9	5,5
XXVIII	P	1	11,7
		5	10,5
XXIX	Q	1	11,3
		8	7,0
XXX	R	8	12,5
XXXI	S	6	12,3
XXXII	T	1	12,5
		6	11,5
XXXIII	U	9	8,7
XXXIV	V	1	7
		8	7
XXXV	W	1	9,3
		5	8,5
XXXVI		18	5,5
	X	1	6,5
		8	5
XXXVII	Y	1	5,5
		8	4,5
nieobrobiona	—	—	23,5

Podobne wyniki otrzymano, gdy flanela była wstępnie zredukowana lub wstępnie utleniona. W celu redukcji flaneli nasycono ją do 50% pobrania roztworem wodnym, zawierającym w litrze 10 g metadwusiarczynu sodowego ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) i 4 g Emulsifiera I (addukt nonylofenolu i 9 proporcji molarnych tlenu etylenu) i wysuszono w temperaturze 50°C w piecu z podmuchem w ciągu 2,5 minuty. W celu utlenienia tkaniny nasycono ją do 140% pobrania roztworem wodnym, zawierającym w litrze 20 ml nadtlenu wodoru (30% wagowych na objętość), 1,2 ml kwasu mrówkowego (85%)

i 1 g Emulsifiera I. pH roztworu doprowadzono do 3,7 za pomocą wodnego roztworu węgla sodowego, przetrzymano 4 godziny w worku polietylenowym, po czym wysuszono jak poprzednio.

Przykład XXXVIII—XLVI. Ta grupa przykładów ilustruje, w jakim stopniu żywice według wynalazku nadają wełnianym wyrobom dzianym odporność na pranie mechaniczne.

Żywice politiolowe stosowano w roztworze czterochloroetylenie, przez naniesienie do uzyskania 4% żywicy na materiale. Próbkę materiału stanowiły prosta dzianina z wełny botany o współczynniku krycia 4/1. Pobranie materiału skorygowano na 200% i po naniesieniu próbki suszono w suszarce bębnowej (obrotowej) w temperaturze 60°C.

Jako próbne badanie odporności na pranie mechaniczne dla wyrobów dzianych zaproponowano pranie wyrobów w 25 l łuğu piorącego w ciągu 30 minut w pralnicy mechanicznej Cubex, po czym w ciągu 60 minut w 12,5 litrach łuğu piorącego w tej samej maszynie. Obrobione próbki zostały poddane tej próbie prania, które przeprowadzono po całkowitym utwardzeniu żywicy. Jako katalizator stosowano dwuetylenotrójamienę w ilości 2% wagowych na ciężar użytej żywicy. Wyniki podano w tablicy 5.

Tablica 5

Przykład	Żywica	Czas (dni)	Kurczliwość powierzchniowa (%)
XXXVIII	D	22	4
XXXIX	E	22	3
XL	H	5	-3
40 XLI	J	2	1
XLII	K	25	5
XLIII	A	7	-1
XLIV	M	10	2
XLV	N	2	1
XLVI	O	24	1
nieobrobiona	—	—	72

Pralnica mechaniczna Cubex jest urządzeniem do przeprowadzania prób podatności na pranie mechaniczne i zawiera sześcienną naczynię o pojemności wewnętrznej 50 l, podtrzymywane na nóżkach przeciwległych po przekątnej i obracające się prędkością 60 obrotów na minutę, przy czym kierunek obrotu ulega odwróceniu co 5 minut z 5 sekundową przerwą w czasie zmiany kierunku obrotu.

Przykład XLVII. Przygotowano emulsję żywicy tiolowej A zawierającą następujące składniki:

Żywica tiolowa A	3,00%
Emulsifier I	0,30%
monoetanoloamina	0,15%
woda	do 100%

Emulsję tę naniesiono przez maglowanie na kawalek szarej tkaniny diagonalowej, która uprzednio była utrwalona na płasko sposobem opisanym w przykładzie IV, z wyjątkiem tego, że jako czynnik utrwalający użyto roztworu monoetanoloaminy. Tkanina zatrzymała emulsję w ilości 100%

swego ciężaru. Nasyconą tkaninę wysuszono bez naprężenia i pozostawiono do zahartowania żywicy. Z tkaniny tej sprzedano parę spodni i ustalano kanty spodni sposobem opisanym w przykładzie IV. Po wypraniu po siedmiu dniach sposobem wzorcowym spodnie skurczyły się 0,7% w szerokości i 0,8% w długości. Miały współczynnik gładkości 5 i trwałość kantu 85%.

W innych doświadczeniach przygotowano wodną emulsję żywicy tiolowej A przez zmieszanie 320 g tego politiolu z 144 g wody i 16 g Emulsifieru II (adduktu z mieszaniny pierwszorzędowych amin alifatycznych (1 mol) zawierających 16—18 atomów węgla w cząsteczce i tlenku etylenu (70 mol)). Zmieszano 110 g porcję tej emulsji z 7,5 g monoetanoloaminy i 882,5 g wody. Flanelę wełnianą zaimpregnowano powstałym roztworem do 110% pobrania, wysuszono w temperaturze 50°C w piecu z podmuchem i pozostawiono na 16 dni w temperaturze 20°C. Tak obróbianą tkaninę prano w ciągu 1 godziny w pralnicy mechanicznej Hoovermatic w temperaturze 50°C z ługiem piorącym, zawierającym 5 g płatków mydlanych i 2 g bezwodnego węgla sodowego na litr. Kurczliwość powierzchniowa wynosiła 6,5%, podczas gdy flanela nie obrabiana skurczyła się o 29,7% w tych samych warunkach prania.

Przykład XLVIII. Sztuka tkaniny koszulowej zawierającej 50% wełny i 50% bawełny została utrwalona na płasko za pomocą półtorasilarszyny monoetanoloaminy sposobem opisanym w przykładzie IV. Połowę tej sztuki tkaniny i sztukę poprzednio nie obrabianą tkaninę obróbiło w maszynie do chemicznego czyszczenia żywica tiolowa A, katalizowaną dodatkiem 2% dwuetylenotrójaminy (licząc na ciężar żywicy), tak, że tkanina

zawierała 2,5% żywicy w odniesieniu do swego ciężaru. Po pozostawieniu żywicy do utwardzenia w ciągu 7 dni wykonano z tych dwóch sztuk tkaniny obróbianą żywica dwie koszule, trzecią koszulę z tkaniny nieobrabianej.

Te cztery koszule uprano i wyżęto w wirówce wzorcową metodą i po wyschnięciu uzyskano następującą charakterystykę gładkości suszenia.

Tablica 6

Obróbka tkaniny	Wskaźnik gładkości suszenia
nie obrabiana	3
tylko utrwalana na płasko	2—3
żywica A tylko utrwalana na płasko i żywica tiolowa A	4
	4—5

Wyniki wykazują polepszenie gładkości suszenia tkanin wełniano-bawełnianych przy użyciu tiolowej A zarówno z utrwalaniem na płasko i bez.

Przykłady IL i L. Przykłady te ilustrują zdolność do prania mechanicznego swetrów z wełny jagnięcej i szetlandzkiej.

Swetry najpierw wymyło w rozpuszczalniku, po czym zaimpregnowano mieszaniną żywicy tiolowej A (4425 g), dwuetylenotrójaminy (88,5 g) i czterochloretylenu (54,6 litra). Po zaimpregnowaniu w ciągu 3 minut wyroby wyżęto do 60% pobrania, wirowano w ciągu 3 minut na zimno, po czym suszono w temperaturze 65—70°C w ciągu 10 minut. Po praniu trzy dni później w domowej pralce mechanicznej stwierdzono, że obróbił swetry mają doskonałe właściwości przeciwspłsniające. Wyniki są następujące:

Tablica 7

Przykład	Sweter	% żywicy	% powierzchni kurczenia relaksacyjnego	% powierzchni kurczenia spłsnienia	% całkowitego skurczenia suche/suche
IL	Wełna jagnięca	3,08	—2,0	—3,7	—0,7
L	Shetland	2,85	—3,2	—6,9	—3,2

Próba prania 2 razy po 10 minut prania w pralnicy Hoovermatic.

Przykłady LI i LII. Przykłady te ilustrują stosowanie żywicy tiolowej A do utrwalenia podwójnego jerseyu wełnianego w praniu i zapobieganiu kurczliwości spowodowanej spłsnieniem.

Podwójny jersey wełniany zaimpregnowano w maszynie do prania chemicznego roztworem żywicy tiolowej A (9,65 kg) i dwuetylenotrójaminy (195 g) w czterochloretylenie (159 litrów). Kawalki podwójnego jerseyu wirowano w roztworze żywicy w ciągu 3 minut, ciecz spuszczone do zbiornika, kawałki odwirowano przy dużej szybkości w ciągu 7 sekund do otrzymania 84,5% pobrania, po czym wysuszono w temperaturze 50°C w ciągu 12 minut. Po praniu trzy dni później stwierdzono, że obróbił jersey miał przyjemny miękki chwyt i wykazywał dobre utrwalenie na kurczliwość re-

laksacyjną oraz doskonałe właściwości przeciwspłsnieniu.

Próba prania: relaksacja — 15 minut statycznego moczenia z następującymi 5 minutami w Cubex'ie;

pranie — 1 godzina w Cubex'ie z 12,5 litrami roztworu piorącego.

Tablica 8

Przykład	% żywicy	% kurczliwości relaksacyjnej	% powierzchni kurczliwości spłsnienia
LI	3,2	5,4	1,5
LII	2,8	5,6	1,6
nieobrobiona	0,0	13,2	16,3

Przykład LIII. Przykład ten ilustruje zastosowanie roztworu wodnego żywicy tiolowej A do odzieży dzianej w celu produkcji wyrobów odpornych na skurczenie.

Żywicę tiolową A (150 g) i Emulsifier I (22,5 g) mieszało za pomocą mieszadła o dużej szybkości, po czym dodano powoli 327,5 g wody w celu wytworzenia trwałej emulsji. Tę 30% emulsję rozcieńczono następnie do 3% i jako katalizator do-

dano 5% dwuetylenotrójaminy w przeliczeniu na ciężar żywicy. Emulsją nasycono materiał z wełny botany (współczynnik pokrycia 1,1) i wysuszone w bębnie obrotowym w temperaturze 60°C. Obrobiony materiał pozostawiono do utwardzenia w temperaturze pokojowej. Próba prania wykonana po 14 dniach wykazała, że obróbka dała doskonałą apreturę, odporną na kurczliwość.

Tablica 9

Przykład	% żywicy	% powierzchni kurczliwości spłisnienia	
		30 min. Cubex (25 litrów roztworu piorącego)	30 min. Cubex (25 litrów roztworu piorącego) + 1 godz. Cubex (12,5 litrów roztworu piorącego)
LIII	3,0	0,4	2,1
nieobrobiona	0,0	38,3	72,0

Przykład LIV. Kawałek szarej tkaniny czesankowej diagonalowej, który był utrwalony na płasko półtorastarczynem monoetanoloaminy (MEAS) sposobem opisanym w przykładzie IV, zakantowano w kierunku osnowy przez natryskanie tkaniny 5% roztworem MEAS, tak, że zatrzymała ona 40% roztworu w okolicy zamierzonego kantu, załamano i prasowano na prasie Hoffmana, stosując cykl: 20 sekund pary (głowica zamknięta), 20 sekund prasowania bez pary (głowica zamknięta) i 10 sekund próżni do ochłodzenia (głowica otwarta).

Próbkę obrobiono roztworem równych ilości żywicy tiolowej A i „Synthappret LKF” w czterochloretylenie. Próbkę obrobiono w ten sposób, że zatrzymała ona 0,75% żywicy tiolowej A i 0,75% „Synthappret LKF”. Niezwłocznie po odparowaniu rozpuszczalnika tkaninę wyprano w normalnych warunkach i poddano wzorcowym badaniom. Kurczliwość powierzchniowa = 0,5%. Wskaźnik gładkości suszenia = 5, trwałość = 100%.

Chwyt obrobionej tkaniny był lepszy niż chwyt tkaniny obrobionej wyłącznie „Synthappret'em LKF” do 1,5% pobrania. Żywica utwardzała się natychmiast i jeszcze po 7 dniach kąpiel żywicy nadawała się do użycia, dając podobne wyniki.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób modyfikowania keratynowych materiałów włókienniczych polegający na obróbce tych materiałów żywicą i następnym utwardzeniu żywicy na materiale, **znamienny tym**, że jako żywicę stosuje się żywicę politiolową mającą co najmniej dwie grupy tiolowej w cząsteczce i zawierającą rodnik alkoholu wielowodorotlenowego, co najmniej dwa łańcuchy poli(oksyalikilene) przyłączone do tego rodnika oraz związane przez atomy tlenu z atomami węgla w łańcuchach poli(oksyalikilene) co najmniej dwie reszty stanowiące rodnik acylowy alifatycznego kwasu karboksylo-

puszczalnika organicznym i ewentualnie w obecności katalizatora.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się żywicę politiolową o wzorze 1, w którym m, p, i i q oznaczają całkowite liczby dodatnie, m jest równe co najmniej 1, p jest równe 2—6, p + q równa się 3—7, każda z grup alkilenowych zawiera łańcuch złożony z 2—6 atomów węgla między kolejnymi atomami tlenu, R oznacza rodnik alifatyczny zawierający co najmniej 2 atomy węgla a X oznacza rodnik alkilowy lub acylowy zawierający co najmniej jedną grupę tiolową.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się żywicę politiolową o wzorze 4, w którym R₂ oznacza alifatyczny rodnik węglowodorowy o 3—6 atomach węgla, każda z grup alkilenowych zawiera 2—6 atomów węgla między atomami tlenu, m oznacza całkowitą liczbę dodatnią, p₂ oznacza liczbę całkowitą równą 3—6, a u jest równe 1 lub 2.

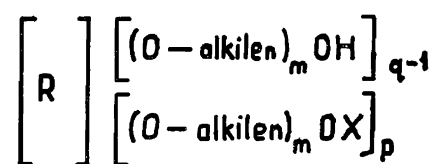
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się żywicę politiolową zawierającą 3—6 grup tiolowych w cząsteczce, posiadającą ciężar cząsteczkowy 400—10000.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że żywicę politiolową stosuje się w obecności zasadowego wolnorodnikowego lub sykatywnego katalizatora.

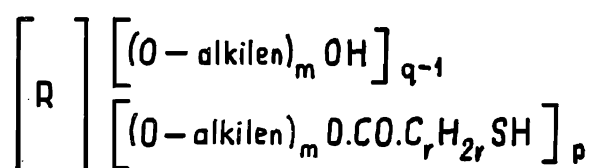
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że żywicę politiolową stosuje się w postaci roztworu w chlorowanych, fluorowanych lub chloro-fluorowanych węglowodorach, zawierających nie więcej niż 3 atomy węgla.

7. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że do obróbki wełny stosuje się żywicę politiolową zawierającą rodnik gliceryny, powiązany z trzema łańcuchami tlenu polipropylenu oraz powiązane poprzez atomy tlenu z atomami węgla w łańcuchu tlenu propylenu trzy rodniki acylowe kwasu tioglikolowego.

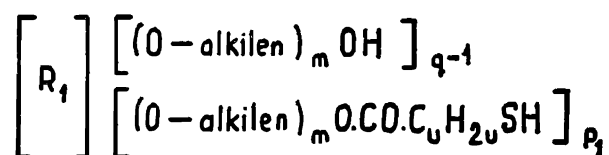
8. Sposób według zastrz. 6 albo 7, **znamienny tym**, że żywicę politiolową stosuje się w środowisku czterochlorku węgla, trójchloroetyleny lub czterochloroetyleny.



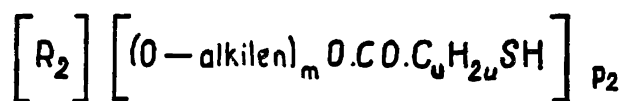
WZÓR 1



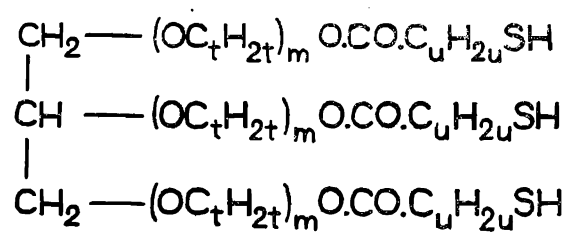
WZÓR 2



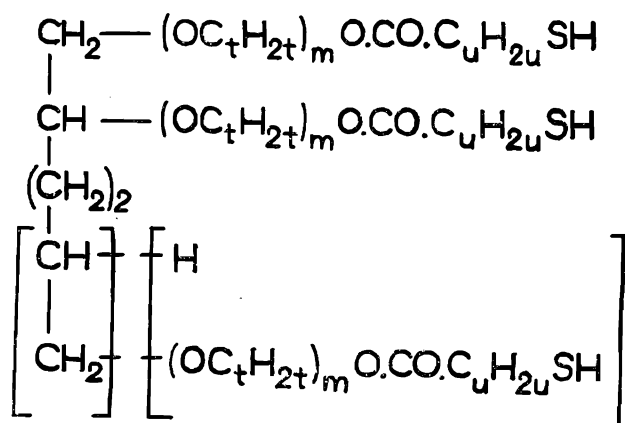
WZÓR 3



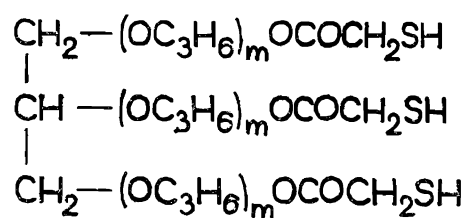
WZÓR 4



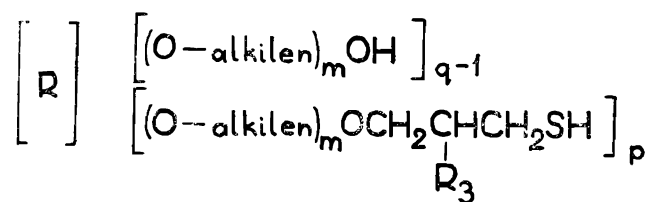
WZÓR 5



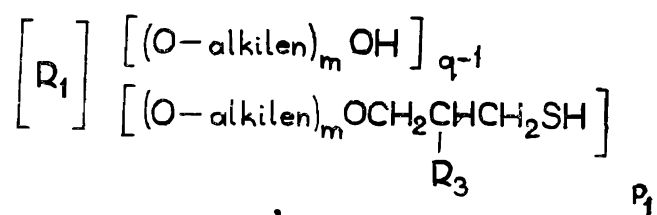
WZÓR 6



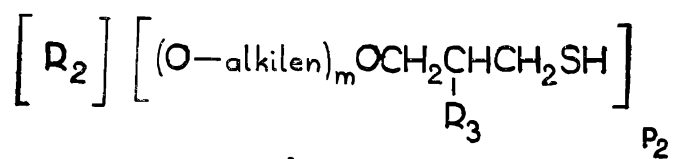
WZÓR 7



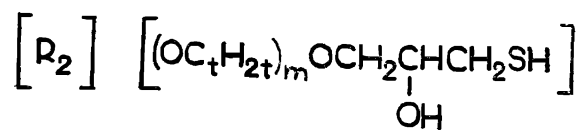
WZÓR 8



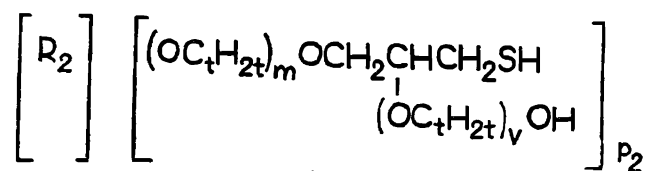
WZÓR 9



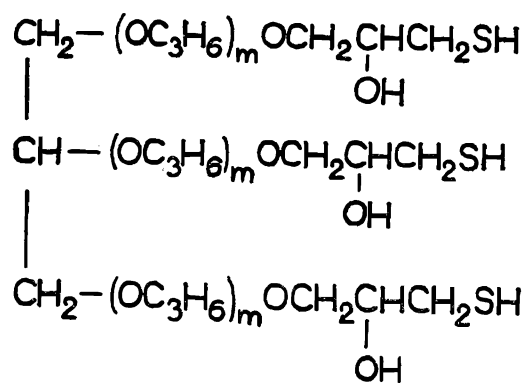
WZÓR 10



WZÓR 11



WZÓR 12



WZÓR 13