



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤1 Int. Cl.³: D 06 M 15/30
D 06 M 15/38

Patentgesuch für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ AUSLEGESCHRIFT A3

⑪

618 564 G

②1 Gesuchsnummer: 12335/76

②2 Anmeldungsdatum: 29.09.1976

③0 Priorität(en): 30.09.1975 JP 50-117164

④2 Gesuch
bekanntgemacht: 15.08.1980

④4 Auslegeschrift
veröffentlicht: 15.08.1980

⑦1 Patentbewerber:
Daido-Maruta Finishing Co., Ltd., Kyoto (JP)

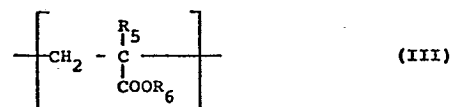
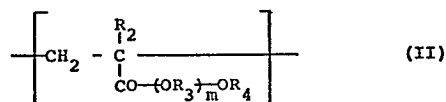
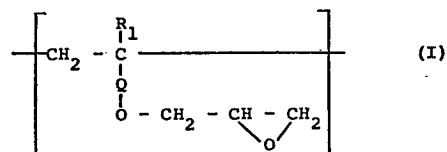
⑦2 Erfinder:
Kazuhide Yamamoto, Uji-shi/Kyoto-fu (JP)

⑦4 Vertreter:
Bovard & Cie., Bern

⑤6 Recherchenbericht siehe Rückseite

⑤4 Verfahren zur Hochveredlung von Cellulosefasern enthaltendem Textilmaterial.

⑤7 Das Textilmaterial wird mit einer Lösung oder Dispersion eines ein Glycidyl enthaltenden Copolymers imprägniert, getrocknet und in Gegenwart eines sauren Katalysators bei einer zur Aufspaltung der Oxiranbindung der Glycidylgruppe genügenden Temperatur hitzebehandelt. Das Copolymer enthält Struktureinheiten der nebenstehenden Formel (I), (II) und (III), wobei die Bedeutung der Symbole im Anspruch 1 angegeben wird. Die Lösung oder Dispersion kann ausserdem Imidazolidinon-Derivate enthalten. Das Verfahren ergibt hochveredeltes Textilmaterial mit hervorragender Entfernbarekeit von Verschmutzung, Beständigkeit gegen Schmutz-Redeposition, Wasseraufnahme, Hygroskopizität und Wasserdurchlässigkeit ohne Benachteiligung der natürlichen Eigenschaften des Textilmaterials und ohne Verkleisterungserscheinungen.





Bundesamt für geistiges Eigentum
Office fédéral de la propriété intellectuelle
Ufficio federale della proprietà intellettuale

RAPPORT DE RECHERCHE RECHERCHENBERICHT

Demande de brevet No.:
Patentgesuch Nr.:

12335/76

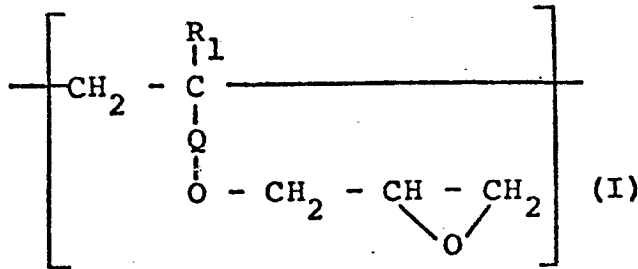
I.I.B. Nr.:

Documents considérés comme pertinents Einschlägige Dokumente		
Catégorie Kategorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes. Kennzeichnung des Dokuments, mit Angabe, soweit erforderlich, der massgeblichen Teile	Revendications con- cernées Betrifft Anspruch Nr.
A	<u>GB-A- 964698</u> (Rohm & Haas) Seite 1 Zeile 11-17, 28-64 *****	I
A	<u>BE-A- 656821</u> (du Pont) Patentanspruch 1, Seite 4 Zeile 21-22 *****	I
Domaines techniques recherchés Recherchierte Sachgebiete (INT. CL.²) D 06 M 15/38 D 06 M 13/34 C 08 L 33/04 C 08 L 33/06 C 08 L 33/08 C 08 L 33/14		
Catégorie des documents cités Kategorie der genannten Dokumente: X: particulièrement pertinent von besonderer Bedeutung A: arrière-plan technologique technologischer Hintergrund O: divulgation non-écrite nichtschriftliche Offenbarung P: document intercalaire Zwischenliteratur T: théorie ou principe à la base de l'invention der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: demande faisant interférence kollidierende Anmeldung L: document cité pour d'autres raisons aus andern Gründen angeführtes Dokument &: membre de la même famille, document correspondant Mitglied der gleichen Patentfamilie; übereinstimmendes Dokument		
Etendue de la recherche/Umfang der Recherche		
Revendications ayant fait l'objet de recherches Recherchierte Patentansprüche: I, 1-18 Revendications n'ayant pas fait l'objet de recherches Nicht recherchierte Patentansprüche: Raison: Grund:		
Date d'achèvement de la recherche/Abschlussdatum der Recherche 11. Oktober 1977		Examineur I.I.B./I.I.B. Prüfer

PATENTANSPRÜCHE

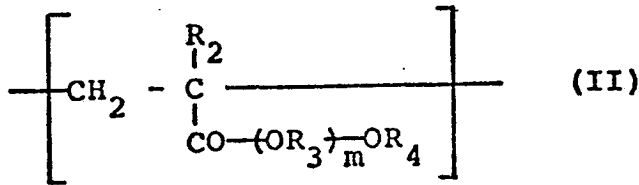
1. Verfahren zur Hochveredelung von Cellulosefasern enthaltendem Textilmaterial, dadurch gekennzeichnet, dass man das Textilmaterial mit einer Lösung oder Dispersion imprägniert, die ein Glycidyl enthaltendes Copolymer enthält, das im wesentlichen

a) 1–55 Mol% mindestens einer Struktureinheit der Formel



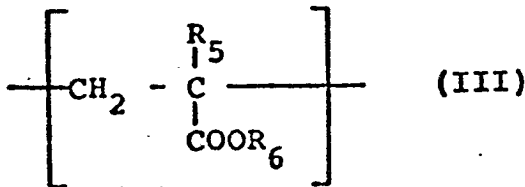
worin R_1 Wasserstoff oder Methyl und Q CO oder CH_2 bedeuten,

b) 0,5–25 Mol% mindestens einer Struktureinheit der Formel



worin R_2 Wasserstoff oder Methyl, R_3 Alkyl, R_4 Wasserstoff, Alkyl oder eine Acryloyl- oder Methacryloyl-Gruppe und m eine ganze Zahl von mindestens 1 mit der Massgabe bedeuten, dass, wenn m für die Zahl 1 steht, R_4 nicht Wasserstoff ist, und

c) 98,5–20 Mol% mindestens einer Struktureinheit der Formel



worin R_5 Wasserstoff oder Methyl und R_6 Alkyl, Cyclohexyl oder Hydroxyalkyl bedeuten, aufweist, und dass man das imprägnierte Textilmaterial trocknet und in Gegenwart eines sauren Katalysators bei einer zur Aufspaltung der Oxiranbindung der Glycidylgruppe genügenden Temperatur hitzebehandelt.

2. Nach dem Verfahren nach Anspruch 1 hochveredeltes Textilmaterial.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Glycidyl enthaltende Copolymer im wesentlichen aus

a) 5–35, vorzugsweise 10–25 Mol% mindestens einer Struktureinheit der Formel I,

b) 2–20, vorzugsweise 5–15 Mol% mindestens einer Struktureinheit der Formel II und

c) 93–45, vorzugsweise 85–60 Mol% mindestens einer Struktureinheit der Formel III aufgebaut ist.

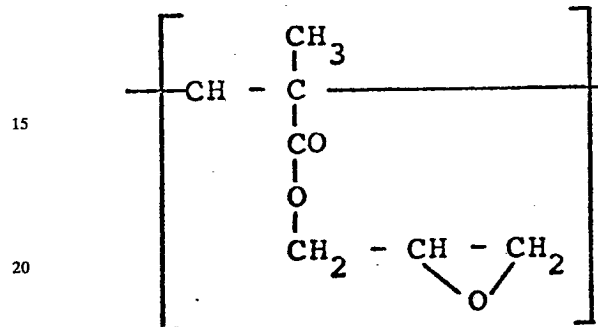
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Glycidyl enthaltende Copolymer nur Struktureinheiten der Formeln I, II und III aufweist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Glycidyl enthaltende Copolymer eine Glasübergangstemperatur von nicht mehr als 50°C, vorzugsweise nicht mehr als 30°C, aufweist.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Glycidyl enthaltende Copolymer ein Epoxyäquivalent von 17 000–250, vorzugsweise 5000–400, aufweist.

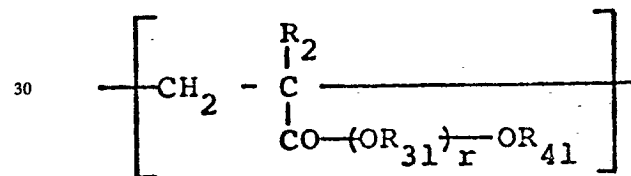
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Glycidyl enthaltende Copolymer ein Molekulargewicht von mindestens 7000, vorzugsweise mindestens 30 000 aufweist.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Glycidyl enthaltende Copolymer als Komponente a) Struktureinheiten der Formel



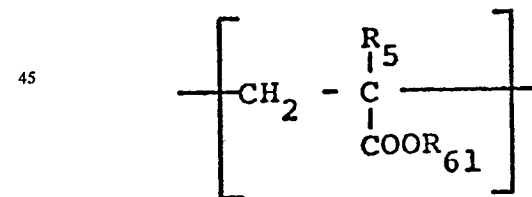
aufweist.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Glycidyl enthaltende Copolymer als Komponente b) Struktureinheiten der Formel



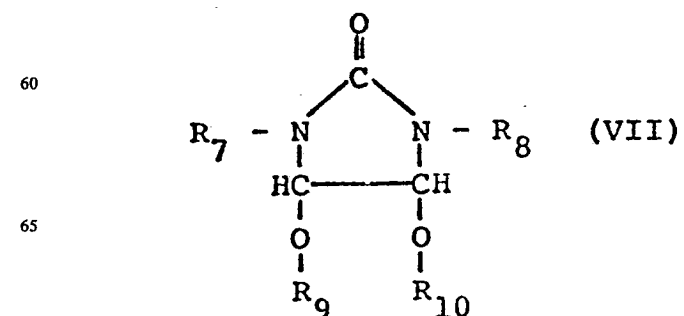
worin R_{31} Alkyl mit nicht mehr als 3 C-Atomen, R_{41} Alkyl mit nicht mehr als 10, vorzugsweise nicht mehr als 5 C-Atomen und r eine ganze Zahl von 5–25, insbesondere 9 bis 23, bedeuten, aufweist.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Glycidyl enthaltende Copolymer als Komponente c) Struktureinheiten der Formel



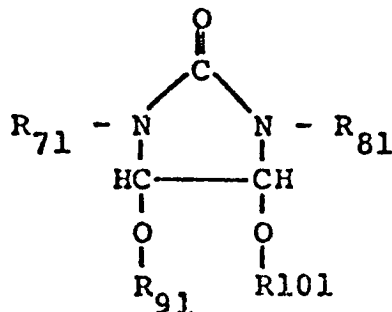
worin R_{61} Alkyl mit nicht mehr als 18, vorzugsweise 1–9 C-Atomen oder Hydroxyalkyl mit bis zu 6, vorzugsweise 2–4 C-Atomen bedeutet, aufweist.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung oder Dispersion ausserdem ein Imidazolidinon-Derivat der Formel



worin R_7 und R_8 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Alkyl, oder mit Hydroxyl, Cyano, Carboxy, Niederalcoxycarbonyl oder Carbamoyl substituiertes Alkyl und R_9 und R_{10} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Alkyl oder Acyl bedeuten, enthält.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Imidazolidinon-Derivat die Formel



worin R_{71} und R_{81} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Alkyl mit 1–5 C-Atomen oder Hydroxyalkyl mit 1 bis 5 C-Atomen und R_{91} und R_{101} , die gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Alkyl mit 1–5 C-Atomen, oder Alkanoyle mit 1–5 C-Atomen bedeuten, entspricht.

13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Imidazolidinon-Derivat 4,5-Dihydroxy-2-, 1,3-Dimethyl-4,5-dihydroxy-2-, 1,3-Dimethyl-4,5-diacetoxy-2-, 1,3-Dimethyl-4,5-diisopropoxy-2- oder 1,3-Di-(β -hydroxyäthyl)-4,5-dihydroxy-2-imidazolidinon ist.

14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung oder Dispersion 0,1–70, vorzugsweise 1 bis 50 Gew. %, des Glycidyl enthaltenden Copolymers, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung oder Dispersion, enthält.

15. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung oder Dispersion 1–30 Gew. %, vorzugsweise 5–20 Gew. %, des Imidazolidinon-Derivats, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung oder Dispersion, enthält.

16. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der saure Katalysator ein Metallsalz von Salpeter-, Schwefel- oder Phosphorsäure, ein Metallchlorid oder -borfluorid, vorzugsweise von Zink, Magnesium oder Aluminium, ist und dass dessen Konzentration 0,05–30 Gew. %, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung oder Dispersion, beträgt.

17. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der saure Katalysator eine Fluorcarbonsäure der Formel



worin n eine ganze Zahl von 1–5, p eine ganze Zahl von 2 bis 10 und q Null oder 1 mit der Massgabe bedeuten, dass die Summe von p und q $2n + 1$ entspricht, vorzugsweise Trifluoressigsäure, ist, und dass deren Konzentration 0,01–1,5, vorzugsweise 0,05–0,5 Gew. %, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung oder Dispersion, beträgt.

18. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine wässrige Lösung oder Dispersion verwendet wird.

19. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Textilmaterial mit einem Abquetscheffekt von 30 bis 300, vorzugsweise 50–150% imprägniert wird.

20. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Hitzebehandlung bei einer Temperatur von mindestens 120, vorzugsweise 130–180°C, während einer Zeitdauer von 30 s bis 15 min ausgeführt wird.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Hochveredlung von Cellulosefasern enthaltendem Textilmaterial und auf das nach dem Verfahren hochveredelte Textilmaterial.

Unter der Bezeichnung «Hochveredlung» wird eine Permanentausrüstung von Cellulosefasern enthaltendem Textilmaterial verstanden, wobei die Nass- und Trockenknitterechtheit erhöht, die Schrumpfung vermindert, die Wasch- und Tragechtheiten, die Entfernbarekeit von Schmutz, die Beständigkeit gegen Schmutz-Redeposition, gegen Wasseraufnahme und Wasserdurchlässigkeit erhöht werden unter weitgehender Beibehaltung der mechanischen Eigenschaften, wie Reiss- und Weiterreissfestigkeit, Abriebbeständigkeit, und ohne jegliche Entwicklung von Formaldehyd, der zu Schwierigkeiten in bezug auf die Hautverträglichkeit führen könnte.

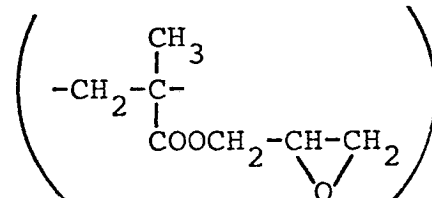
Cellulosefasern enthaltende Textilmaterialien zeigen gute mechanische Eigenschaften, wie Reiss- und Weiterreissfestigkeit, Abriebbeständigkeit, zeigen jedoch den Nachteil, dass sie beim Waschen in Kett- und Schussrichtung beträchtlich schrumpfen, und ausserdem zeigen sie geringe Nass- und Trockenknitterbeständigkeit und geringe Wasch- und Tragechtheiten.

Zur Behebung dieser Nachteile wurden bereits verschiedene Methoden vorgeschlagen, wobei jedoch die einzige industriell annehmbare Methode auf der Ausrüstung mit Aminoplastharzen beruht, wobei das Textilmaterial mit einer N-Methylolverbindung oder einem funktionellen Derivat davon, wie Dimethylolglyoxal-monoureid, in Gegenwart eines sauren Katalysators imprägniert und danach hitzebehandelt wird.

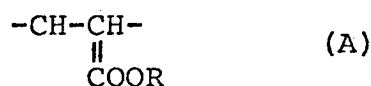
Diese konventionelle Behandlung ergibt eine beträchtliche Verbesserung der Schrumpfbeständigkeit und Nass- und Trockenknitterechtheit, zeigt jedoch den ernsthaften Nachteil, dass diese Harzausrüstung andererseits zu einer deutlichen Verminderung der mechanischen Eigenschaften, wie Reiss- und Weiterreissfestigkeit und Abriebbeständigkeit, gegenüber den unbehandelten Cellulosefasern führt. Ausserdem wird bei der beschriebenen konventionellen Ausrüstung während der Behandlung Formaldehyd freigesetzt, der nicht nur die Umgebungsatmosphäre während der Ausrüstungsbehandlung verschmutzt, sondern auch in bezug auf die Hautverträglichkeit zu Schwierigkeiten führt, beispielsweise zu Reizungen, Ausschlägen und Blasen, und im behandelten Textilmaterial einen unangenehmen Geruch erzeugt. Dies hat zum Problem der Umweltverschmutzung durch Kleidungsstücke geführt, und in Japan besteht bereits eine behördliche Vorschrift, das Gesuch Nr. 112 in bezug auf die Reglementierung von Haushaltgegenständen, die gefährliche Substanzen enthalten. Es ist zu erwarten, dass die Harzausrüstung von Textilien mit Formaldehyd enthaltenden Behandlungsmitteln in naher Zukunft ebenfalls behördlich verboten werden wird.

Die Harzausrüstung von Cellulosefasern enthaltenden Textilmaterialien ist wesentlich in bezug auf Einsparung des Bügelns und Schaffung von Textilmaterial, insbesondere für Bekleidungszwecke, die während langer Zeitdauer knitterbeständig sind.

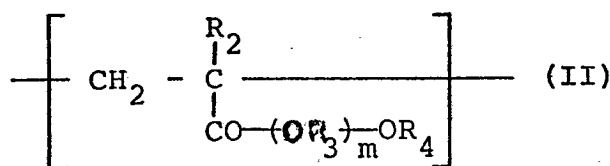
In der GB-PS 964 698 ist eine lösungsmittelbeständige Beschichtung für flexibles Fasermaterial, insbesondere Textilmaterial, für dessen Wasserdichtausrüstung beschrieben. Die Beschichtung enthält vor der Aushärtung ein aus copolymerisierbaren, monoäthylenisch ungesättigten Monomeren abgeleitetes Copolymer, das Glycidyl-methacrylateinheiten der Formel



und Acrylateinheiten der Formel

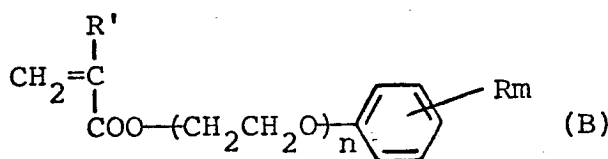


worin R Alkyl bedeutet, aufweist. Die unter Verwendung dieses Copolymers erhältlichen Beschichtungen auf Cellulosefasern enthaltendem Textilmaterial zeigen nach der Aushärtung wohl eine gute, gegen Lösungsmittelbehandlung in der chemischen Reinigung beständige Wasserdichtigkeit, ergeben jedoch kaum eine Verbesserung der Entfernbarekeit von Verschmutzung und der Beständigkeit gegen Schmutz-Redeposition. Ausserdem wurde gefunden, dass durch den Ersatz der vorstehenden Acrylateinheiten (A) durch Struktureinheiten der Formel



worin R₂ Wasserstoff oder Methyl, R₃ Alkylen, R₄ Wasserstoff, Alkyl oder eine Acryloyl- oder Methacryloyl-Gruppe und m eine ganze Zahl von mindestens 1 mit der Massgabe bedeuten, dass, wenn m für die Zahl 1 steht, R₄ nicht Wasserstoff ist, auch die Entfernbarekeit von Verschmutzung und Beständigkeit gegen Schmutz-Redeposition von mit solchen Copolymeren ausgerüsteten Cellulosefasermaterialien noch in einem gewissen Ausmass verbessert werden könnten. Die genannte Patentschrift enthält jedoch keinerlei Hinweis auf diese Möglichkeit.

In der BE-PS 656 821 wird eine antistatische Beschichtung von Textilfasern, insbesondere solchen aus synthetischen Polymeren oder Proteinfasern mit einem Copolymer beschrieben, das als Monomerkomponenten ein äthylenisch ungesättigtes Monomer mit einem Epoxidrest, in welchem ein Sauerstoffatom an zwei benachbarte C-Atome oder einen Methylolrest gebunden ist, ein damit copolymerisierbares Ester-Monomer der Formel



worin m 1 oder 2, n eine ganze Zahl von 4–40, R Alkyl mit 6–20 C-Atomen und R' Halogen oder Methyl bedeuten, und gegebenenfalls eine copolymerisierbare, äthylenisch ungesättigte Säure mit 3–5 C-Atomen enthält. Das Ester-Monomer der Formel (B) entspricht der vorstehenden Struktureinheit der Formel (II), wobei aus dem Vergleich ersichtlich ist, dass R₄ in der Formel II auf Wasserstoff, Alkyl, Acryloyl oder Methacryloyl eingeschränkt ist, während der entsprechende Teil in der Formel B durch eine oder zwei Alkylgruppen mit 6–20 C-Atomen substituiertes Phenyl bedeutet. Die Ausrüstung von Cellulosefasern enthaltendem Textilmaterial mit dem in der genannten Patentschrift offenbarten Copolymer ergibt, selbst wenn im Monomer der Formel B eine Polyoxyäthylengruppe vorhanden ist, keine Verbesserung der Entfernbarekeit von Verschmutzung, Beständigkeit gegen Schmutz-Redeposition, Wasseraufnahme, Hygroskopizität und Wasserdurchlässigkeit.

Aus dem Bestreben, die beschriebenen Nachteile durch ein formalinfrees Ausrüstungsverfahren zu beheben, ergab sich

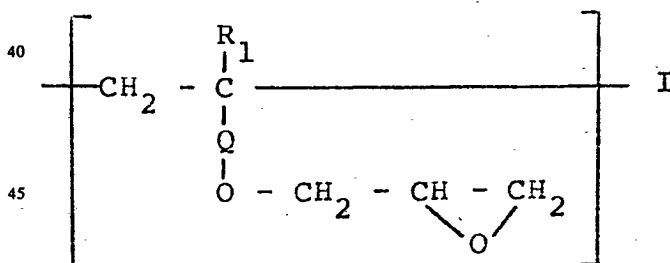
die JA-OS 40897/76, worin die Behandlung von Cellulosefasern enthaltendem Textilmaterial mit einer Lösung oder Dispersion eines Glycidyl enthaltenden Copolymers aus 99 bis 45 Mol% mindestens einer aus einem Acryl- oder Methacrylmonomer abgeleiteten Struktureinheit und 1–55 Mol% mindestens einer aus Glycidylacrylat oder -methacrylat abgeleiteten Struktureinheit beschrieben wird.

Es zeigte sich, dass durch diese Behandlung die Trocken- und Nassknitterechtheit, Schrumpfbeständigkeit und Wasch- und Tragechtheiten des Textilmaterials ohne nennenswerte Verminderung der mechanischen Eigenschaften verbessert werden konnten, jedoch einige natürliche Eigenschaften der Cellulosefasern, wie die Entfernbarekeit von öligen Verschmutzungen, Beständigkeit gegen Schmutz-Redeposition, Wasseraufnahme und antistatische Eigenschaften, verschlechtert wurden. Es wurde ebenfalls beobachtet, dass bei Behandlung von grossen Mengen Textilmaterial nach diesem Verfahren auf Kalandervalzen und anderen Walzen bis zur Trocknungsstufe ein gewisser Mengenanteil einer wasserlöslichen, gummiähnlichen Substanz haftete, was in der Fachwelt als unerwünschtes «Verkleistern» bezeichnet wird.

Bei weiterer Forschung im Bestreben zur Schaffung eines Verfahrens zur Hochveredlung von Cellulosefasern enthaltendem Textilmaterial ohne Benachteiligung von dessen natürlichen Eigenschaften wurde gefunden, dass die Verwendung eines durch Einführung von Alkylenglykol-Seitenketten in das vorstehend genannte Glycidyl enthaltende Copolymer erhaltenen Polymers die Behebung der unerwünschten Verkleisterungserscheinungen ermöglichte und zu Textilmaterial mit überlegener Entfernbarekeit von Verschmutzung, Beständigkeit gegen Schmutz-Redeposition, Wasseraufnahme, Hygroskopizität und Wasserdurchlässigkeit führte.

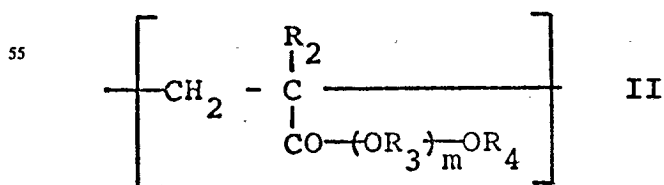
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren, bei welchem man das Textilmaterial mit einer Lösung oder Dispersion imprägniert, die ein Glycidyl enthaltendes Copolymer enthält, das im wesentlichen

a) 1–55 Mol% mindestens einer Struktureinheit der Formel



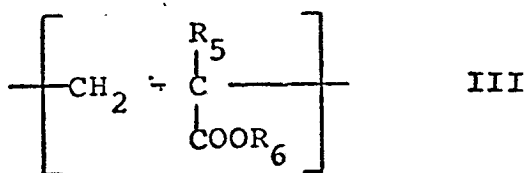
worin R₁ Wasserstoff oder Methyl und Q CO oder CH₂ bedeuten,

b) 0,5–25 Mol% mindestens einer Struktureinheit der Formel



worin R₂ Wasserstoff oder Methyl, R₃ Alkylen, R₄ Wasserstoff, Alkyl oder eine Acryloyl- oder Methacryloyl-Gruppe und m eine ganze Zahl von mindestens 1 mit der Massgabe bedeuten, dass wenn m für die Zahl 1 steht, R₄ nicht Wasserstoff ist, und

c) 98,5–20 Mol% mindestens einer Struktureinheit der Formel



worin R_5 Wasserstoff oder Methyl und R_6 Alkyl oder Hydroxyalkyl bedeuten, aufweist, wobei man das imprägnierte Textilmaterial trocknet und in Gegenwart eines sauren Katalysators bei einer zur Aufspaltung der Oxiranbindung der Glycidylgruppe genügenden Temperatur hitzebehandelt.

Das im erfindungsgemässen Verfahren verwendete Glycidyl enthaltende Copolymer ist ein neues, filmbildendes Acryl- oder Methacryl-Copolymer, das sowohl eine Seitenkette mit einer Glycidylgruppe der Formel $-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_2$ und eine

solche mit einem Alkylenglykolrest enthält und zu einer Lösung oder Dispersion, insbesondere einer Emulsion, verarbeitet werden kann.

Ein bevorzugtes derartiges Copolymer besteht beispielsweise im wesentlichen aus

- a) 5–35, vorzugsweise 10–25 Mol%, mindestens einer Struktureinheit der Formel I,
- b) 2–20, vorzugsweise 5–15 Mol%, mindestens einer Struktureinheit der Formel II, und
- c) 93–45 Mol%, vorzugsweise 85–60 Mol%, mindestens einer Struktureinheit der Formel III.

Die Struktureinheiten der Formeln I, II und III müssen im Molekül des beschriebenen Copolymers nicht regulär oder in Blöcken angeordnet sein und liegen bevorzugt in regelloser Anordnung vor.

Wenn in der Struktureinheit der Formel II R_4 eine Acryloyl- oder Methacryloyl-Gruppe bedeutet, zeigt das Glycidyl enthaltende Copolymer manchmal eine teilweise, intramolekuläre Vernetzung, kann jedoch im erfindungsgemässen Verfahren auch in dieser Form zum Einsatz gelangen.

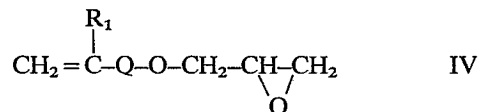
Zweckmässig enthält das beschriebene Copolymer nur Struktureinheiten der Formeln I, II und III, kann jedoch gewünschtenfalls auch bis zu 10 Mol%, vorzugsweise nicht mehr als 5 Mol%, einer anderen Struktureinheit vom Vinyltyp, die zweckmässigerweise aus einem anderen copolymerisierbaren Vinylmonomer abgeleitet ist, enthalten. Derartige Vinylmonomere sind beispielsweise äthylenisch ungesättigte Carbonsäuren, wie Acryl-, Methacryl-, Itacon-, Croton-, Maleinsäure; äthylenisch ungesättigte Carbonsäureamide, wie Acryl-, Methacryl-, N,N-Dimethylacryl- oder -Diäthyl-methacrylamid; ungesättigte Nitrile, wie Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Vinyltoluol, -acetat und -chlorid, wobei eine aus Itacon-, Crotonsäure, Acryl- oder Methacrylamid oder Acrylnitril abgeleitete Einheit besonders bevorzugt wird. Das beschriebene zum Einsatz gelangende Copolymer zeigt vorzugsweise eine Glasübergangstemperatur von nicht mehr als 50°C, vorzugsweise nicht mehr als 30°C, insbesondere von 0 bis -70°C. Die hier verwendete Bezeichnung «Glasübergangstemperatur» bezieht sich auf die Temperatur, bei welcher das Polymer aus dem Zustand eines flexiblen Kautschuks in den Zustand von sprödem Glas übergeht oder umgekehrt und die eine Beugung in einer Youngmodul-Temperaturkurve einer Folie aus dem Polymer darstellt.

Das beschriebene Copolymer besteht aus einer praktisch linearen, filmbildenden, polymeren Substanz, in welcher die Glycidylgruppe als Seitenkette vorhanden ist. Die Anzahl Glycidylgruppen, ausgedrückt als Epoxyäquivalent, beträgt im allgemeinen 17 000–250, vorzugsweise 5000–400, insbesondere 4000–500.

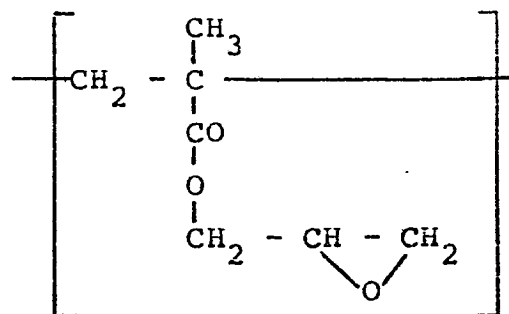
Die hier verwendete Bezeichnung «Epoxyäquivalent» bedeutet das Gewicht in g des Copolymers/Grammäquivalent Epoxygruppen.

Das Molekulargewicht des beschriebenen Copolymers beträgt vorteilhaft mindestens 7000, vorzugsweise mindestens 30 000, insbesondere mindestens 50 000, ermittelt nach der nachstehend beschriebenen Methode. Für das Molekulargewicht gibt es keine besondere obere Grenze, so lange das Copolymer filmbildend ist. Für das erfindungsgemässe Verfahren kann jedes der vorstehenden Definition entsprechende, Glycidyl enthaltende Copolymer mit hohem Molekulargewicht, das in emulgiertem Zustand erhalten werden kann, zum Einsatz gelangen.

Das beschriebene, Glycidyl enthaltende Copolymer kann durch Polymerisation von Monomeren, welche die Struktureinheiten der Formeln I, II und III bilden, nach verschiedenen bekannten Verfahren, beispielsweise Emulsions-, Lösungs-, Masse- oder Suspensions-Polymerisation, hergestellt werden, wobei Emulsionspolymerisation bevorzugt wird, da sie die Herstellung von Copolymeren mit hohem Molekulargewicht ermöglicht und die erhaltene Copolymer-Emulsion tel quel im erfindungsgemässen Verfahren eingesetzt werden kann. Die Emulsions-Polymerisation kann beispielsweise erfolgen durch Vermischen eines Katalysators, wie Kaliumpersulfat, eines Emulgators, wie Polyoxyäthylennonylphenyläther oder -lauryläther, und der Monomere mit entionisiertem Wasser unter Rühren zur Bildung einer Emulsion des Monomergemisches, Erwärmen eines Teils der Emulsion in einer Inertatmosphäre auf mindestens oberhalb 50°C und gleichzeitige tropfenweise Zugabe der restlichen Emulsion zur kontinuierlichen Polymerisation. Monomere, die die Glycidyl enthaltende Struktureinheit ergeben, umfassen beispielsweise Verbindungen der Formel

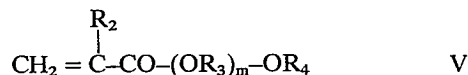


d. h. Glycidylacrylat und -methacrylat und Allyl-glycidyläther, wobei Glycidylmethacrylat besonders bevorzugt ist. Eine bevorzugte, aus dem vorstehend genannten Glycidyl enthaltenden Monomer ableitbare Struktureinheit der Formel I entspricht somit der Formel



Derartige Glycidyl enthaltende Monomere können entweder allein oder im Gemisch von zwei oder mehreren verwendet werden.

Bevorzugte Monomere, die zu Struktureinheiten der Formel II mit einer Alkylenglykol-Seitenkette führen, sind Mono- oder Di-acryl- oder -methacrylsäureester von Alkylenglykolen der Formel

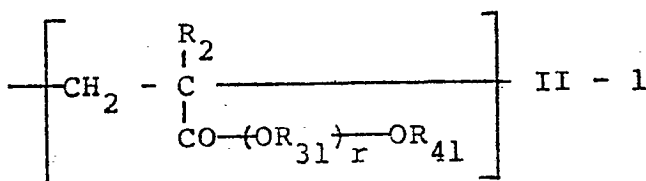


In den Formeln II und V ist die Alkylengruppe R_3 eine solche mit nicht mehr als 3, insbesondere 2, C-Atomen, d. h.

Äthylen, mit gerader oder verzweigter Kette. Die Alkylgruppe R_4 kann gerad- oder verzweigt kettig sein und vorzugsweise bis zu 10 C-Atome, insbesondere bis zu 5 C-Atome aufweisen, beispielsweise Methyl, Äthyl, n- oder Iso-propyl, n-, sec.- oder tert.-Butanol, n-, sec.- oder neo-Pentyl, wobei Methyl und Äthyl besonders bevorzugt werden. In den Formeln II und V bedeutet m eine ganze Zahl von mindestens 1, vorzugsweise 5 bis 25, insbesondere 9–23, und R_4 vorteilhaft Wasserstoff.

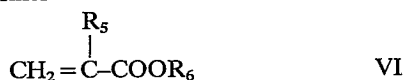
Verbindungen der Formel V sind beispielsweise Äthylen-glykol-, Diäthylenglykol-, Triäthylenglykol-, Tetraäthylenglykol-, Nonaäthylenglykol-, Tetradecaäthylenglykol-, Tricosa-äthylenglykol-diacrylat, Methoxyäthylenglykol-, Methoxydiäthylenglykol-, Methoxytriäthylenglykol-, Methoxytetra-äthylenglykol-, Methoxynonaäthylenglykol-, Methoxytetra-decaäthylenglykol-, Methoxytricosaäthylenglykol-, Äthoxy-äthylenglykol-, Propoxydiäthylenglykol-monoacrylat, Propy-lenglykol-diacrylat, Methoxypropylenglykol-monoacrylat, und die entsprechenden Di- und Monomethacrylate. Diese Acry-late und Methacrylate können entweder allein oder im Ge-misch von zwei oder mehreren verwendet werden.

Besonders bevorzugte, aus Monomeren der Formel V er-hältliche Struktureinheiten der Formel II entsprechen der Formel



worin R_{31} Alkylen mit nicht mehr als 3 C-Atomen, R_{41} Al- kyl mit nicht mehr als 10, insbesondere nicht mehr als 5, C-Atomen, und r eine ganze Zahl von 5–25, insbesondere 9 bis 23, bedeuten.

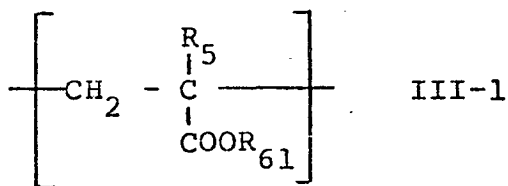
Das Monomer, aus welchem die Struktureinheit der For- mel III erhältlich ist, kann vorzugsweise ein Acryl- oder Meth- acrylsäureester der Formel



sein, worin die Alkylgruppe R_6 gerade- oder verzweigt kettig ist und bis zu 18 C-Atome, insbesondere 1–9 C-Atome, ent- hält, wie Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl, Heptyl, Hexyl, Octyl, 2-Äthylhexyl, Decyl, Dodecyl, Pentadecyl, Octadecyl. Eine Hydroxyalkylgruppe R_6 enthält bis zu 6 C-Atome, insbeson- dere 2–4 C-Atome, wie Hydroxyäthyl-, -propyl-, -butyl. Be- sonders geeignete Substituenten R_6 sind Alkylgruppen.

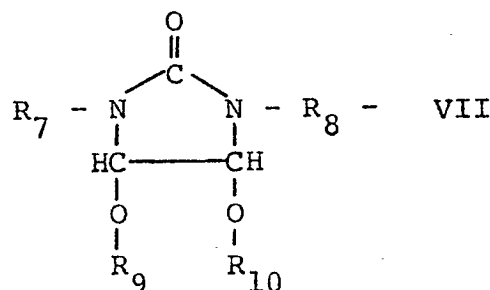
Geeignete Verbindungen der Formel VI sind beispiels- weise Methyl-, Äthyl-, Isopropyl-, Butyl-, Octyl-, 2-Äthyl- hexyl-, Lauryl-, 2-Hydroxyäthyl-acrylat; Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, 2-Äthylhexyl-, Hydroxyäthyl-, Tridecyl-, Stearyl-, Cyclohexylmethacrylat.

Diese Verbindungen der Formel VI können entweder allein oder im Gemisch von zwei oder mehreren verwendet werden. Geeignete, aus Monomeren der Formel VI erhältliche Struktureinheiten der Formel III entsprechen somit der Formel



worin R_{61} Alkyl mit bis zu 18 C-Atomen, insbesondere 1 bis 9 C-Atomen, Hydroxyalkyl mit bis zu 6 C-Atomen, insbeson- dere 2–4 C-Atomen, bedeutet.

Nach dem erfindungsgemässen Verfahren kann die er- wünschte Wirkung in vollem Ausmass durch Behandlung des Cellulosefaser enthaltenden Textilmaterials mit dem Glycidyl enthaltenden Copolymer allein erzielt werden. Es wurde je- doch gefunden, dass durch zusätzliche Mitverwendung eines Imidazolidinon-Derivats der Formel



worin R_7 und R_8 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Hydroxyalkyl und R_9 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Acyl bedeuten, sämtliche vorstehend beschriebenen erwünschten Eigenschaf- ten des Textilmaterials noch weiter verbessert werden können.

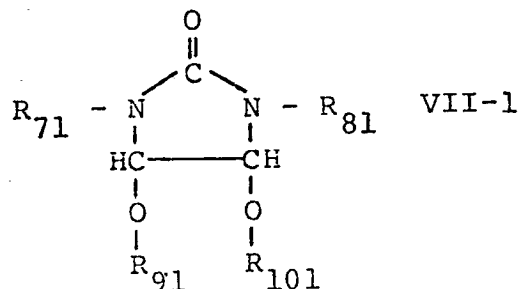
In der Formel VII können Alkylgruppen R_7 – R_{10} gerade- oder verzweigt kettig sein und beispielsweise Methyl, Äthyl, n- oder iso-Propyl, n-, iso-, sec.- oder tert.-Butyl, n- oder neo- Pentyl oder n-Hexyl bedeuten. Vorzugsweise sind sie Nieder- alkyl mit 1–5 C-Atomen, und Alkyl für R_7 und R_8 ist vorzugs- weise Methyl und für R_9 und R_{10} vorzugsweise Isopropyl. Alkyl für R_7 und R_8 kann mit Hydroxyl, Cyano, Carboxyl, 30 Niederalcoxycarbonyl oder Carbamoyl mit vorzugsweise 1 bis 5 C-Atomen, wie Hydroxymethyl, 1- oder 2-Hydroxyäthyl, 1-, 2- oder 3-Hydroxypropyl, 4-Hydroxybutyl, 2-Cyanoäthyl, 2-Carboxyäthyl, Äthoxycarbonyläthyl, 2-Carbamoyläthyl sub- stituiert sein, wobei Hydroxyalkyl mit 1–5 C-Atomen beson- ders bevorzugt wird.

Imidazolidinon-Derivate der Formel VII, in denen R_7 und/oder R_8 Hydroxymethyl ist bzw. sind, neigen dazu, bei der Ausrüstung aus der N-Methylolgruppe Formaldehyd ab- zuspalten, so dass es empfehlenswert ist, derartige Verbindun- gen zu vermeiden; wenn eine formalinfreie Ausrüstung ange- strebt wird. Bei der zusätzlichen Mitverwendung von Verbin- dungen der Formel VII im erfindungsgemässen Verfahren kann jedoch deren Anwendungskonzentration weitgehend herabgesetzt werden, so dass selbst die Verwendung von Form- 45 aldehyd absplittenden Derivaten die freigesetzte Formal- dehydmenge im Vergleich zu konventionellen Verfahren deut- lich vermindert ist.

Für formalinfreie Ausrüstung ist die Verwendung einer Verbindung der Formel VII, in welcher R_7 und/oder R_8 Hy- droxyäthyl ist bzw. sind, empfehlenswert.

Acyl für R_9 und R_{10} in der Formel VII bedeutet einen Carbonsäurerest der Formel $R_{11}\text{CO}-$, worin R_{11} Alkyl oder Aralkyl, wie Acetyl, Propionyl, Phenylacetyl, bedeutet, wobei Alkanoyl mit 1–5 C-Atomen, insbesondere Acetyl, bevorzugt 55 wird.

Für die Mitverwendung im erfindungsgemässen Verfahren zweckmässige Imidazolidinon-Derivate entsprechen der Formel



worin R_{71} und R_{81} unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl mit 1–5 C-Atomen, Hydroxyalkyl mit 1–5 C-Atomen, R_{91} und R_{101} unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl mit 1–5 C-Atomen oder Alkanoyl mit 1–5 C-Atomen bedeuten.

Geeignete Verbindungen der Formel VII bzw. VII-1 sind beispielsweise 4,5-Dihydroxy-2-, 1,3-Dimethyl-4,5-dihydroxy-2-, 1,3-Diäthyl-4,5-dihydroxy-2-, 1,3-n-Propyl-4,5-dihydroxy-2-, 1,3-Di-(α -hydroxyäthyl)-4,5-dihydroxy-2-, 1,3-Di-(β -hydroxyäthyl)-4,5-dihydroxy-2-, 1,3-Dimethyl-4,5-dimethoxy-2-, 1,3-Dimethyl-4,5-diäthoxy-2-, 1,3-Dimethyl-4,5-diisopropoxy-2-, 1,3-Dimethyl-4,5-diacetoxy-2-, 1,3-Di-(β -cyanoäthyl)-4,5-dihydroxy-2-, 1,3-Di-(β -cyanoäthyl)-4,5-dimethoxy-2-, 1,3-Di-(β -carbamoyläthyl)-4,5-dihydroxy-2-, 1,3-Di-(β -carbamoyläthyl)-4,5-dimethoxy-2-, 1,3-Di-(β -carboxyäthyl)-4,5-dihydroxy-2-, 1,3-Di-(β -carboxyäthyl)-4,5-dimethoxy-2-, 1,3-Di-(β -äthoxycarbonyläthyl)-4,5-dihydroxy-2-, 1,3-Di-(β -äthoxycarbonyläthyl)-4,5-dimethoxy-2-imidazolidinon, wobei für das erfindungsgemäße Verfahren 4,5-Dihydroxy-2-, 1,3-Dimethyl-4,5-dihydroxy-2-, 1,3-Dimethyl-4,5-diacetoxy-2-, 1,3-Dimethyl-4,5-diisopropoxy-2- und 1,3-Di-(β -hydroxyäthyl)-4,5-dihydroxy-2-imidazolidinon besonders bevorzugt werden.

Bei Anwendung des erfindungsgemässen Verfahrens wird das Cellulosefasern enthaltende Textilmaterial mit der Behandlungsflotte in Form einer Lösung oder Dispersion des Glycidyl enthaltenden Copolymers und gegebenenfalls des Imidazolidinon-Derivats in einem flüssigen Medium imprägniert. Bei Einsatz von beiden genannten Verbindungen ist es vorteilhaft, die Lösung oder Dispersion von beiden Verbindungen gleichzeitig herzustellen. Gewünschtenfalls können die beiden Komponenten jedoch separat gelöst oder dispergiert und nacheinander auf das Textilmaterial aufgebracht werden. Im nachstehenden wird die Erfindung unter Bezugnahme auf eine Lösung oder Dispersion erläutert, die beide genannten Komponenten enthält, wobei jedoch zu beachten ist, dass das erfindungsgemäße Verfahren nicht auf diese Ausführungsform eingeschränkt ist.

Mit zunehmendem Molekulargewicht wird das Glycidyl enthaltende Copolymer zunehmend schwieriger vollständig löslich in Lösungsmitteln. Demzufolge können Copolymere mit relativ niedrigem Molekulargewicht von beispielsweise 10 000–35 000 in Form einer Lösung in einem Lösungsmittel, wie Tetrahydrofuran, Methylisobutylketon, Dimethylformamid, zum Einsatz gelangen, wobei es jedoch im allgemeinen vorteilhaft ist, die Copolymere in Form einer Dispersion einzusetzen. Das zweckmässigste Lösungsmittel oder Dispersionsmedium ist Wasser, wobei jedoch auch organische Lösungsmittel, beispielsweise Alkohole, wie Methanol, Äthanol, Isopropanol; Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon; Amide, wie Dimethylformamid, Formamid; Äther, wie Dioxan, Tetrahydrofuran; und Mischungen von Wasser mit damit mischbaren organischen Lösungsmitteln, verwendet werden können.

Zur Erzielung einer stabilen Dispersion kann ein Emulgator eingesetzt werden. Geeignete Emulgatoren sind beispielsweise nichtionogene, anion- oder kationaktive oberflächenaktive Mittel, wie Sulfatester von Alkalimetallsalzen, quaternäre Ammoniumsalze von Polyoxyalkylenalkyläthern, Polyoxyalkylenalkylphenoläther und -alkyläther.

Bei Herstellung des Copolymers durch Emulsionspolymerisation kann die erhaltene Polymeremulsion verdünnt und ohne Abtrennung des Copolymers direkt verwendet werden.

Die Imidazolidinon-Derivate sind im allgemeinen in Wasser oder organischen Lösungsmitteln, wie Methanol oder Äthanol, löslich und werden im allgemeinen in Form einer Lösung eingesetzt.

Obwohl Wasser als Lösungs- oder Dispersionsmedium bestens geeignet ist, kann es auch im Gemisch mit einem damit mischbaren organischen Lösungsmittel zum Einsatz gelangen, beispielsweise mit Dioxan, Diäthylenglykol-diäthyläther, Dimethylformamid und -sulfoxid, Methanol, Äthanol, Aceton, Methyläthylketon.

Die Anwendungskonzentration des Glycidyl enthaltenden Copolymers und des Imidazolidinon-Derivats in der Lösung oder Dispersion kann in Abhängigkeit des eingesetzten Copolymers und Imidazolidinon-Derivats, der Art und Form des zu behandelnden Textilmaterials und der Behandlungsbedingungen in weitem Bereich variieren. Im allgemeinen beträgt die Anwendungskonzentration des Copolymers, stets bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung oder Dispersion, 0,1 bis 70, vorzugsweise 1–50 Gew.%, für die Behandlung von Geweben oder Gewirken insbesondere 0,5–10, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.% und für die Behandlung von Nonwovens 5–70, vorzugsweise 10–50 Gew.%.
 10
 15

Eine zweckmässige Anwendungskonzentration für das Imidazolidinon-Derivat im Gemisch mit dem Copolymer beträgt 1–30, vorzugsweise 5–20, insbesondere 7–15 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung oder Dispersion.

Im erfindungsgemässen Verfahren erfolgt die Hitzebehandlung in Gegenwart eines sauren Katalysators zur Anregung der Aufspaltung der Oxiranbindung des Glycidyl enthaltenden Copolymers, einer Vernetzungsreaktion des Glycidyl enthaltenden Copolymers oder zwischen diesem und den Hydroxylgruppen der Cellulosefasern, einer Vernetzung zwischen dem Imidazolidinon-Derivat und den Hydroxylgruppen der Cellulosefasern, und einer Reaktion zwischen dem Imidazolidinon-Derivat und dem Glycidyl enthaltenden Copolymer.

Vorzugsweise kann der saure Katalysator der Lösung oder Dispersion zugesetzt werden. Gewünschtenfalls kann er jedoch auch in Form einer Lösung oder Dispersion vor der Hitzebehandlung getrennt von der Behandlungslösung oder -dispersion vor oder nach dem Trocknen des Textilmaterials auf dieses aufgebracht werden.

Geeignet sind alle bisher in der Harzausrüstung von Cellulosetextilien verwendeten Katalysatoren, wie Magnesium-, Zink-, Aluminiumchlorid, Aluminiumhydroxychlorid, Zink- und Magnesiumnitrat, Magnesiumbiphosphat, Ammoniumphosphat, Zink- und Magnesiumborfluorid, Ammoniumchlorid und -nitrat, Mono- und Diäthylaminhydrochlorid, Essigsäure, Trichloressigsäure, Zinkstearat, wovon Chloride, Borfluoride, Nitrate, Sulfate, Phosphate und Biphosphate von Metallen, insbesondere Metallchloride, -borfluoride und -nitrate, bevorzugt werden, wobei geeignete Metalle Zink, Magnesium und Aluminium sind. Diese sauren Katalysatoren können allein oder im Gemisch von zwei oder mehreren zum Einsatz gelangen.

Die Anwendungskonzentration des sauren Katalysators ist nichtkritisch und kann im allgemeinen ein katalytischer Mengenteil sein, beispielsweise 0,05–30 Gew.%, vorzugsweise 0,5–10 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Behandlungslösung oder -dispersion.

Es wurde gefunden, dass eine Fluorcarbonsäure der Formel



worin n eine ganze Zahl von 1–5, p eine ganze Zahl von 2 bis 10 und q Null oder 1 mit der Massgabe bedeuten, dass die Summe von p und q $2n+1$ entspricht, als saurer Katalysator für die Verwendung im erfindungsgemässen Verfahren sehr geeignet ist und dass durch dessen Verwendung die mit den vorstehend angeführten sauren Katalysatoren auftretenden Schwierigkeiten, wie Entwicklung von unangenehmen und reizenden Gerüchen und Verminderung der mechanischen Festigkeiten des Textilmaterials, vermieden werden können.

Geeignete derartige Fluorcarbonsäuren sind beispielsweise CF_3COOH , CF_2HCOOH , $\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}$, $\text{C}_2\text{F}_4\text{HCOOH}$, $\text{C}_3\text{F}_7\text{COOH}$, $\text{C}_3\text{F}_6\text{HCOOH}$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{COOH}$, $\text{C}_4\text{F}_8\text{HCOOH}$, $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{COOH}$ und $\text{C}_5\text{F}_{10}\text{HCOOH}$, wovon Trifluoressigsäure besonders bevorzugt wird. Diese Fluorcarbonsäuren können entweder allein oder im Gemisch mit zwei oder mehreren oder auch zusammen mit den vorstehend genannten sauren Katalysatoren, wie Zink-borfluorid, Magnesiumchlorid, -nitrat und -borfluorid, Zinkchlorid und -nitrat, zum Einsatz gelangen.

Die Anwendungskonzentration der Fluorcarbonsäure der Formel VIII ist nichtkritisch und kann in Abhängigkeit von den vorstehend bereits angeführten Bedingungen in weitem Bereich variieren. Die Anwendungskonzentration beträgt im allgemeinen 0,01–1,5, vorzugsweise 0,05–0,5 Gew. %, bezogen auf das Gesamtgewicht der Behandlungslösung oder -dispersion, und 0,05–15, vorzugsweise 0,1–10 Gew. %, bezogen auf das Gewicht des eingesetzten Copolymers.

Der pH-Wert der Behandlungslösung oder -dispersion beträgt im allgemeinen vorzugsweise nicht mehr als 7, üblicherweise 1–6,5, bevorzugt 1,5–5, insbesondere 3–4,5 und kann durch Zusatz eines pH-Wertstellmittels und/oder einer Pufferlösung reguliert werden. Derartige Stellmittel und Pufferlösungen sind beispielsweise in japanischer Sprache beschrieben in «Manual of Chemistry», S. 1096–1099, 1958 veröffentlicht von der «Japanese Chemical Society», Herausgeber Maruzen Co., Ltd.

Gewünschtenfalls kann die im erfindungsgemässen Verfahren eingesetzte Behandlungsflüssigkeit zusätzlich konventionelle Textilhilfsmittel, beispielsweise Weichmacher, wasser- und ölabstossende Mittel, Netzmittel, Stabilisatoren für die Behandlungsflüssigkeit und Füllmittel, enthalten.

Die Imprägnierung des Textilmaterials mit der Behandlungslösung oder -dispersion kann auf jede beliebige der bekannten Arten erfolgen, beispielsweise durch Eintauchen, Klotzen, Besprühen oder Aufstreichen.

Der Abquetscheffekt der Behandlungsflüssigkeit kann in Abhängigkeit der Konzentration der Flüssigkeit und der Art und Form des Textilmaterials frei über einen weiten Bereich variiert werden und liegt im allgemeinen vorteilhaft bei 30 bis 300, vorzugsweise 50–150%.

Der Abquetscheffekt, im nachstehenden mit «AE» bezeichnet, wird nach der folgenden Formel errechnet:

$$\% \text{ AE} = \frac{A-B}{B} \times 100$$

worin A das Gewicht des Textilmaterials nach der Imprägnierung in g und B das Trockengewicht des Textilmaterials vor der Imprägnierung in g bedeuten.

Nach der Imprägnierung mit der Behandlungsflüssigkeit wird das Textilmaterial zwecks Entfernung des Lösungs- oder Dispersionsmediums vorgetrocknet und dann bei einer zur Aufspaltung der Oxiranbindung des Glycidyl enthaltenden Copolymers genügenden Temperatur hitzebehandelt, wobei das Vortrocknen und die Hitzebehandlung auf gleiche Art erfolgen können wie bei konventionellen Harzausrüstungen.

Die Vortrocknung erfolgt zweckmässig bei einer Temperatur von 80–120° C bis zur praktisch vollständigen Entfernung des Lösungs- oder Dispersionsmediums, d. h. bis zur praktischen Trocknung. Diese Vortrocknung kann separat von der nachstehend beschriebenen Hitzebehandlung oder als unmittelbar vorangehende Stufe erfolgen.

Die Hitzebehandlungsbedingungen können in Abhängigkeit von der Art des Glycidyl enthaltenden Copolymers, der allfälligen zusätzlichen Mitverwendung eines Imidazolidinon-Derivats, der Art des verwendeten Katalysators und der Art des zu behandelnden Textilmaterials über einen weiten Bereich variiert werden. Es ist jedoch unerlässlich, die Funktion

von Behandlungsdauer und -temperatur so abzustimmen, dass mindestens ein Teil, vorzugsweise ein wesentlicher Anteil, der Oxiranbindung der Glycidylgruppe aufgespalten wird.

Die Temperatur der Hitzebehandlung soll zweckmässig mindestens 120° C betragen, und die oberste Grenze ist die Temperatur, die ohne Schädigung der Textilfasern eingesetzt werden kann, üblicherweise 190° C. Vorteilhaft ist ein Temperaturbereich von 130–180° C.

Die Dauer der Hitzebehandlung ist abhängig von der Behandlungstemperatur und ist im allgemeinen bei hoher Temperatur kurz und bei niedriger Temperatur länger, wobei im allgemeinen eine Behandlungsdauer von 30 s bis zu 15 min ausreichend ist.

Das Textilmaterial kann nach der Hitzebehandlung verschiedenen Verwendungszwecken zugeführt und üblichen Nachbehandlungen der Textilmaterialien, beispielsweise mit einem Weichmacher oder Griffverbesserer oder einer wasser- oder ölabstossenden Ausrüstung, unterzogen werden.

Für die Behandlung nach dem erfindungsgemässen Verfahren sind nicht nur Textilmaterialien aus Cellulosefasern, wie Baumwolle, Flachs, regenerierter Cellulose, wie Kunstseide, sondern auch Mischgarne und Mischgewebe und -gewirke und Nonwovens aus natürlichen oder regenerierten Cellulosefasern und verschiedenen synthetischen Fasern, wie Polyester-, Polyamid-, Acryl-, Vinyl-, Benzoat-Fasern, poly-nosische Fasern, Celluloseester- und -ätherfasern, geeignet.

Die hier verwendete Bezeichnung «Textilmaterial» bezieht sich somit nicht nur auf Gewebe und Gewirke, sondern auch auf Garne und Nonwovens, die nur aus Cellulosefasern oder einem Gemisch davon wie vorstehend beschrieben bestehen können.

Nach dem erfindungsgemässen Verfahren sind somit Cellulosefasern enthaltende Textilmaterialien erhältlich, die deutlich verbesserte Schrumpfbeständigkeit, Trocken- und Nassknitterechtheit und Wasch- und Tragechtheiten aufweisen und gegenüber nach konventionellen Verfahren mit N-Methylolverbindungen ausgerüstetem Textilmaterial ihre mechanischen Eigenschaften, wie Reiss- und Weiterreissfestigkeit und Abriebbeständigkeit, in weit überlegenem Ausmass beibehalten haben.

Ausserdem ermöglicht das erfindungsgemässe Verfahren die Ausrüstung von Textilmaterial mit weiter verbesserter Schmutzabweisung, Beständigkeit gegen Schmutz-Redeposition, Wasseraufnahme und -durchlässigkeit und antistatischen Eigenschaften.

Da im erfindungsgemässen Verfahren im allgemeinen keine Verbindungen zum Einsatz gelangen, die Formaldehyd freisetzen, der gewöhnliche Cellulosefasern angreift, besteht keine Gefahr der Umweltverschmutzung des Ausrüstungs-betriebs oder von Störungen in bezug auf die Hautverträglichkeit, so dass das erfindungsgemässe Verfahren industriell und kommerziell wesentliche Vorteile bietet.

In den nachstehenden Beispielen werden Ausführungsformen des erfindungsgemässen Verfahrens erläutert, wobei die Teilangaben (T) und die prozentualen Konzentrationsangaben, dort wo nichts anderes vermerkt ist, gewichtsmässig sind. Die mit «JIS» bezeichneten Prüfnormen beziehen sich auf Japanese Industry Standard.

Da die in den Beispielen angeführten Copolymere in gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht löslich sind, wurden deren Molekulargewichte auf die nachstehende Art bestimmt. Aus einem Monomergemisch in entsprechendem Molverhältnis wurde jeweils unter Verwendung eines Kettenübertragungsmittels ein Vergleichs-Copolymer mit niedrigem Molekulargewicht hergestellt und dessen Molekulargewicht mittels Gel-durchdringungs-Chromatographie unter Verwendung von Polymethylmethacrylat mit bekanntem Molekulargewicht als Referenz ermittelt. Danach wurde das Molekulargewicht des

jeweiligen Copolymers der Beispiele durch Extrapolation bestimmt.

Mittels einer Oxiransauerstoff-Analysenmethode wurde festgestellt, ob die Glycidylgruppe im jeweiligen Copolymer unzersetzt erhalten war. In allen Copolymeren der Beispiele war die Glycidylgruppe in einem Anteil von mehr als 90% der Theorie intakt.

Die in den Beispielen angeführten Echtheitswerte wurden auf folgende Art ermittelt:

1. Schrumpfung beim Waschen für Gewirke gemäss JIS L-1042 F-1 und für Gewebe gemäss JIS L-1042 D.

2. Trockenknitterechtheit nach der Monsanto-Methode und gemäss JIS L-1041-1960.

3. Nassknitterechtheit: Ein Prüfmuster wird während 15 min in eine wässrige Lösung von 40° C, enthaltend 0,2% eines nichtionogenen oberflächenaktiven Mittels, eingetaucht, danach herausgenommen und überschüssige wässrige Lösung unter Verwendung von Filterpapier leicht entfernt. Danach wird der Nassknitterwinkel nach der Monsanto-Methode ermittelt.

4. Streifenreissfestigkeit gemäss JIS L-1004 im Falle von Gewirke mit Streifen von 2,5 cm Breite und 10 cm Länge.

5. Weiterreissfestigkeit nach der Pendelmethode gemäss JIS L-1004.

6. Flexabriebbeständigkeit nach der Universalmethode gemäss JIS L-1004, 1005.

7. Oberflächenabrieb nach der Universalmethode gemäss JIS L-1004, 1005 unter Verwendung von Schleifpapier Nr. 800 und einer Belastung von 907 g.

8. Wasch- und Tragechtheit gemäss AATCC-88 A-94 T-III C-2.

9. Formaldehydgehalt nach der Acetylaceton-Methode, beschrieben in «Japanese Ministry of Welfare and Health Ordinance Nr. 34» gründend auf dem japanischen Gesetz Nr. 112.

10. Schmutz-Redeposition nach der «Aquadage»-Methode: 100 ml einer wässrigen Beschmutzungsflüssigkeit, enthaltend 0,1 g/l «Aquadage» (Handelsprodukt der ICI Limited, enthaltend als Hauptbestandteil kolloidalen Graphit als Festkörpergehalt von 22%) und 1 g/l «New Beads», ein Waschmittel von Kao Soap Co., Ltd., werden zusammen mit 2 g eines weissen Prüfmusters in einen Behälter eingefüllt und dieser in einem «Lauderometer» bei 50° C automatisch während 20 min bewegt. Danach wird das Prüfmuster zuerst mit warmem und dann mit kaltem Wasser gespült und luftgetrocknet und anschliessend die Schutzablagerung auf dem weissen Prüfmuster visuell beurteilt.

11. Schmutz-Entfernbarkeit:

Je zwei Tropfen einer öligen Verschmutzung in Form von Maschinenöl und einer wässrigen Verschmutzung in Form von Sauce werden mittels eines Tropfröhrchens auf ein weisses Prüfmuster gebracht und dieses nach einer Einwirkungsdauer leicht mit einem Filterpapier abgetupft und danach durch Aufhängen in einem Raum während 15–30 min getrocknet. Dann wird das Prüfmuster einmal in einer automatisch reversierenden Haushalt-Waschmaschine während 10 min im Flottenverhältnis 1:50 bei 40 ± 2° C unter Verwendung von 0,1% «New Beads» als Waschmittel gewaschen, dann gespült und luftgetrocknet, wonach die Schmutzentfernung visuell beurteilt wird.

12. Wasserdurchlässigkeit:

Ein Tropfen in bestimmter Menge dest. Wasser wird mittels einer Bürette auf ein Prüfgewebe aufgetropft und die Zeitdauer in s gemessen, bis das Wasser vollständig absorbiert ist.

13. Wasseraufnahme:

Ein Prüfmuster wird während 24 h in Wasser getaucht und dann während 10 min bei 3000 min zentrifugiert und danach gewogen. Die prozentuale Wasserabsorption wird aus der Ge-

wichtszunahme gegenüber dem vollständig getrockneten Prüfmuster errechnet.

14. Hygroskopizität (Feuchtigkeitsaufnahme):

Ein Prüfmuster wird in einem Vakuumofen während 24 h bei 50° C getrocknet und dann gewogen. Danach wird das Prüfmuster während 7 Tagen in einem Desiccator bei 20° C und 65% rel. Feuchtigkeit eingelagert und dann die absorbierte Flüssigkeit ausgewogen. Die prozentuale Feuchtigkeitsaufnahme wird aus der Gewichtsdiﬀerenz des getrockneten und des feuchten Prüfmusters errechnet.

Beispiel 1

Je ein Abschnitt eines Baumwoll-Popelin-Gewebes mit je 16 Kett- und Schussfäden pro cm wurde in eine der nachstehenden Behandlungsflüssigkeiten I–VIII getaucht, herausgenommen, auf 70% AE abgequetscht, während 3,5 min bei 120° C vorgetrocknet und dann während 3 min bei 155° C hitzebehandelt.

20 Behandlungsflüssigkeit I, erfindungsgemäss

	Gew. %
Emulsion Copolymer A, 50% Festkörpergehalt	7
saurer Katalysator «Accelerator» X-90 der Sumitomo Chemical Co., Ltd, Hauptbestandteil	
Zink-borfluorid	1
Polyäthylenemulsion «MeikateX» PEN der Meisei	
Kagaku Kabushiki Kaisha	2
Wasser	auf 100

30 Behandlungsflüssigkeit II, erfindungsgemäss

	Gew. %
Emulsion Copolymer A mit 50% Festkörpergehalt	7
saurer Katalysator, 12,5%ige wässrige Lösung von Trifluoressigsäure	2
Polyäthylenemulsion «MeikateX» PEN der Meisei	
Kagaku Kabushiki Kaisha	2
Wasser	auf 100

40 Behandlungsflüssigkeit III, Vergleichsversuch I

	Gew. %
Emulsion Copolymer B mit 50% Festkörpergehalt	7
«Accelerator» X-90	1
«MeikateX» PEN	2
Wasser	auf 100

45 Behandlungsflüssigkeit IV, erfindungsgemäss

	Gew. %
50%ige wässrige Lösung von 1,3-Dimethyl-4,5-dihydroxy-2-imidazolidinon	20
«Accelerator» X-90	2,5
Emulsion Copolymer A	5
«MeikateX» PEN	2
Wasser	auf 100

55 Behandlungsflüssigkeit V, erfindungsgemäss

	Gew. %
50%ige wässrige Lösung von 1,3-Dimethyl-4,5-dihydroxy-2-imidazolidinon	20
saurer Katalysator, 12,5%ige wässrige Lösung von Trifluoressigsäure	2,5
Emulsion Copolymer A	5
«MeikateX» PEN	2
Wasser	auf 100

65 Behandlungsflüssigkeit VI, Vergleichsversuch 2

	Gew. %
50%ige wässrige Lösung von 1,3-Dimethyl-4,5-dihydroxy-2-imidazolidinon	20

«Accelerator» X-90	2,5
Emulsion von Copolymer B	5
«MeikateX» PEN	2
Wasser	auf 100

Behandlungsflüssigkeit VII, Vergleichsversuch 3

	Gew. %
50%ige wässrige Lösung von 1,3-Dimethyl-4,5-dihydroxy-2-imidazolidinon	20
«Accelerator» X-90	2
«MeikateX» PEN	2
Wasser	auf 100

Behandlungsflüssigkeit VIII, Vergleichsversuch 4

	Gew. %
Partiell methoxysubstituierter Methylol-4,5-dihydroxy-äthylenharnstoff «Sumitex Harz» NS-11 der Sumitomo Chemical Co., Ltd.	5
saurer Katalysator «Accelerator» MX der Sumitomo Chemical Co., Ltd.; Hauptbestandteil Magnesiumchlorid	1,5
«MeikateX» PEN	2
Wasser	auf 100

Die an den behandelten Gewebeabschnitten ermittelten Prüfergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Die für die Herstellung der Behandlungsflüssigkeiten I, II, IV und V verwendete Emulsion von Copolymer A wurde nach dem nachstehenden Rezept A hergestellt:

Rezept A

	T
Glycidylmethacrylat	5
Tetradecaäthylenglykol-dimethacrylat	15
2-Äthylhexylacrylat	25
Polyäthylen-alkylphenoläther «Nonion» NS-230 der Nippon Oils and Fats Co., Ltd.	1,5
Polyoxyäthylen-alkylphenoläther «Emulsit» 9 der Daiichi Kogyo Seiyaku Kabushiki Kaisha	1,5
Polyäthylenglykol-lauryläther «Noigen» YX-500 der Daiichi Kogyo Seiyaku Kabushiki Kaisha	1,5
Natriumsalz des Schwefelsäureesters von Polyoxyäthylen-lauryläther «Trax» K-300 der Nippon Oils and Fats Co., Ltd.	1,0
Kaliumpersulfat	0,1
entionisiertes Wasser	49,4

0,2 T Kaliumpersulfat, je 3 T Polyäthylenalkyl-phenoläther, Polyoxyäthylen-alkylphenoläther, Polyäthylenglykol-lauryläther und 2 T Polyoxyäthylen-lauryläthersulfat als Natriumsalz wurden in 49,4 T entionisiertem Wasser unter Rühren gelöst und tropfenweise zwecks Bildung einer Monomer-

emulsion innert 20–30 min mit einem Gemisch von 50 T 2-Äthylhexylacrylat, 10 T Glycidyl-methacrylat und 30 T Tetradecaäthylenglykol-dimethacrylat versetzt. Ein Drittel der erhaltenen Monomeremulsion wurde mit 49,4 T entionisiertem Wasser vermischt und das Gemisch unter gleichzeitiger Einleitung von Stickstoff in einen Reaktionsbehälter eingeleitet und unter Rühren erhitzt. Die Polymerisation des Gemisches setzte bei 80° C ein, und 10 min nach Beginn der Polymerisation wurden die restlichen zwei Drittel der Monomeremulsion tropfenweise innert 1 h zugegeben. Nach Abschluss der Zugabe wurde das Gemisch zur Vervollständigung der Polymerisation während weiteren 3 h bei 80–85° C gerührt. Das erhaltene Copolymer ergab eine Emulsion mit einem Festkörpergehalt von ungefähr 50% bei einer Polymerisationsumsetzung von 99,8% und zeigte die folgenden Merkmale:

Glycidyl-methacrylat-Einheit	18,5 Mol%
2-Äthylhexyl-acrylat-Einheit	71,3 Mol%
Tetradecaäthylenglykol-dimethacrylat-Einheit	10,2 Mol%
Oxiransauerstoff in der Emulsion:	
gefunden: 0,535 %	
berechnet: 0,563 %	
Epoxyäquivalent 1346	
durchschnittliches Molekulargewicht	10 000–30 000
Glasübergangstemperatur (Tg)	ungefähr –45° C.

Die für die Herstellung der Behandlungsflüssigkeiten III und VI verwendete Emulsion von Copolymer B wurde auf gleiche Art, wie vorstehend für die Herstellung der Emulsion von Copolymer A beschrieben, jedoch nach dem nachstehenden Rezept B hergestellt.

Rezept B

	T
2-Äthylhexylacrylat	35
Glycidylmethacrylat	10
«Nonion» NS-230	1,7
«Emulsit» 9	1,7
«Noigen» YX-500	1,7
Kaliumpersulfat	0,1
entionisiertes Wasser	49,8

Das erhaltene Copolymer zeigte die folgenden Merkmale:

Glycidylmethacrylat-Einheit	27 Mol%
2-Äthylhexyl-acrylat-Einheit	73 Mol%
Oxiransauerstoff in der Emulsion:	
gefunden: 1,06 %	
berechnet: 1,12 %	
Epoxyäquivalent 679	
durchschnittliches Molekulargewicht ungef.	50 000–100 000
Glasübergangstemperatur (Tg)	ungefähr –51° C

Tabelle 1

Eigenschaften Be- handlungs- flüssigkeit	Knitterechtheit (Kette u. Schuss)		Reissfestig- keit, Schuss- richtung kg/5 cm	Wasch- und Tragechtheit Note	Wasser- aufnahme %	Feuchtigkeits- aufnahme %
	trocken	nass				
unbehandelt	165	163	31,5	1–1,5	34,8	6,75
I (erfindungsgemäss)	236	230	27,5	3	33,9	7,29
II (erfindungsgemäss)	244	232	28,7	3	34,0	7,31
III (Vergleichsvers. 1)	231	230	27,3	2,5–3	28,8	5,97
IV (erfindungsgemäss)	278	269	23,4	4–4,5	32,0	6,82

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Be- handlungs- flüssigkeit	Eigenschaften	Knitterechtheit (Kette u. Schuss)		Reissfestig- keit, Schuss- richtung kg/5 cm	Wasch- und Tragechtheit Note	Wasser- aufnahme %	Feuchtigkeits- aufnahme %
		trocken	nass				
V (erfindungsgemäss)		285	276	24,6	4,5–5	32,7	6,84
VI (Vergleichsvers. 2)		267	254	23,0	3,5–4	27,5	5,35
VII (Vergleichsvers. 3)		237	212	19,8	2,5–3	25,3	5,33
VIII (Vergleichsvers. 4)		245	214	18,1	3	23,5	5,10

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Be- handlungs- flüssigkeit	Eigenschaften	Schmutz-Redeposition	Schmutzentfernung ölige Verschmutzung	wässrige Verschmutzung	rückständiger Formaldehyd ppm*
unbehandelt		etwas Anschmutzung, fleckenförmig	beträchtlich entfernt	beträchtlich verblieben	nicht fest- stellbar
I (erfindungsgemäss)		Beschmutzung kaum feststellbar	etwas mehr Schmutz- rückstand als unbe- handelt	Schmutz praktisch vollständig entfernt	nicht fest- stellbar
II (erfindungsgemäss)		Beschmutzung kaum feststellbar	etwas mehr Schmutz- rückstand als unbe- handelt	Schmutz praktisch vollständig entfernt	nicht fest- stellbar
III (Vergleichsvers. 1)		mehr fleckenförmige Beschmutzung als unbehandelt	kein Schmutz ent- fernt	Schmutz praktisch vollständig entfernt	nicht fest- stellbar
IV (erfindungsgemäss)		Beschmutzung kaum feststellbar	etwas mehr Schmutz- rückstand als unbe- handelt	Schmutz praktisch vollständig entfernt	nicht fest- stellbar
V (erfindungsgemäss)		Beschmutzung kaum feststellbar	etwas mehr Schmutz- rückstand als unbe- handelt	Schmutz praktisch vollständig entfernt	nicht fest- stellbar
VI (Vergleichsvers. 2)		mehr fleckenförmige Beschmutzung als unbehandelt	kein Schmutz ent- fernt	Schmutz praktisch vollständig entfernt	nicht fest- stellbar
VII (Vergleichsvers. 3)		etwas fleckenförmige Anschmutzung	beträchtlich ent- fernt	etwas Anschmutzung	nicht fest- stellbar
VIII (Vergleichsvers. 4)		etwas fleckenförmige Anschmutzung	etwas Anschmutzung	etwas Anschmutzung	358

* ppm = Teil(e) pro Mio Teile gewichtsmässig.

Die Resultate in Tabelle 1 ermöglichen die folgenden Rückschlüsse: Die erfindungsgemäss mit den Behandlungsflüssigkeiten I und II behandelten Gewebeabschnitte zeigen bessere Wasser- und Feuchtigkeitsaufnahme als der im Vergleichsversuch 1 mit der Behandlungsflüssigkeit III behandelte Gewebeabschnitt und gegenüber diesem ausgesprochen verbesserte Beständigkeit gegen Schmutz-Redeposition und Entfernbarekeit von öliger Verschmutzung. Der mit der Behandlungsflüssigkeit II erfindungsgemäss unter Verwendung von Trifluoressigsäure als Katalysator ausgerüstete Gewebeabschnitt zeigt bessere Trocken- und Nassknitterechtheit und Festigkeitseigenschaften als der mit der Behandlungsflüssigkeit I erfindungsgemäss behandelte Gewebeabschnitt.

Die Verwendung der Behandlungsflüssigkeiten IV, V und VI, die alle sowohl Copolymeremulsion wie auch Imidazolidinon-Derivat enthielten, ermöglichen folgende Vergleiche: Die mit den Behandlungsflüssigkeiten IV und V erfindungs-

gemäss behandelten Gewebeabschnitte zeigen bessere Wasser- und Feuchtigkeitsaufnahme als der im Vergleichsversuch 2 mit der Behandlungsflüssigkeit VI behandelte Gewebeabschnitt und diesem gegenüber ausgesprochen verbesserte Beständigkeit gegen Schmutz-Redeposition und Entfernbarekeit von öliger Verschmutzung. Der unter Verwendung von Trifluoressigsäure als Katalysator mit der Behandlungsflüssigkeit V erfindungsgemäss ausgerüstete Gewebeabschnitt zeigte im Vergleich zu dem erfindungsgemäss mit der Behandlungsflüssigkeit IV ausgerüsteten Gewebeabschnitt weitere Verbesserung der Trocken- und Nassknitterechtheit sowie Erhaltung der Festigkeitseigenschaften.

Die in den Vergleichsversuchen 3 und 4 mit dem Imidazolidinon-Derivat allein mit der Behandlungsflüssigkeit VII und mit einer N-Methylolverbindung mit der Behandlungsflüssigkeit VIII behandelten Gewebeabschnitte zeigen schlechten Ausgleich zwischen Knitterechtheit und Festigkeitseigen-

schaften und insbesondere im Vergleichsversuch 4 einen sehr hohen Gehalt von rückständigem Formaldehyd.

Beispiel 2

Abschnitte von gleichem Baumwoll-Popelingewebe wurden gleich behandelt, wie in Beispiel 1 beschrieben, mit der Ausnahme, dass in der Behandlungsflüssigkeit VI gemäss Beispiel 1 anstelle der Emulsion von Copolymer A die Copoly-

meremulsionen C-1 bis C-10 gemäss Tabelle 2 zum Einsatz gelangten. Die Copolymeremulsionen C-1 bis C-10 mit einem Festkörpergehalt von ungefähr 50% wurden auf gleiche Art hergestellt wie in Beispiel 1 beschrieben, wobei die Regulierung des durchschnittlichen Molekulargewichts durch Veränderung des zugesetzten Mengenanteils Laurylmercaptan erfolgte. Die Eigenschaften der erhaltenen Gewebeabschnitte sind ebenfalls in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2

Copolymeremulsion	durchschnittl. Molekulargewicht ($\times 10^4$)	Glycidylmethacrylateinheit Mol%	Methoxytricosäthylenglykolmonomethacrylateinheit Mol%	2-Äthylhexylacrylateinheit Mol%	Epoxyäquivalent	Knitterechtheit (Kette und Schuss) trocken	Knitterechtheit (Kette und Schuss) nass	Reissfestigkeit kg/5 cm	Schmutz-Redeposition
C-1	ungefähr 5–10	1,4	0	98,6	13 582	269	260	22,8	starke, fleckige Anschmutzung
C-2	5–10	1,2	0,6	98,2	16 754	272	262	23,0	geringfügige, fleckige Anschmutzung
C-3	3–5	6,2	8,6	85,2	4 587	274	267	24,1	kaum angeschmutzt
C-4	5–10	31,6	12,7	55,7	961	289	272	23,7	kaum angeschmutzt
C-5	3–5	31,4	24,9	43,7	1 346	290	263	23,1	keinerlei Anschmutzung
C-6	weniger als 10	54,5	0,5	45	308	273	268	22,6	kaum angeschmutzt
C-7	3–5	49,4	31,6	19,0	973	265	262	18,3	keinerlei Anschmutzung
C-8	5–10	60,2	14,8	38	541	261	258	19,7	kaum angeschmutzt
C-9	weniger als 0,3	31,4	24,9	43,7	1 600	247	231	18,6	keinerlei Anschmutzung
C-10	0,7–1,5	31,4	24,9	43,7	1 420	274	258	22,4	keinerlei Anschmutzung
unbehandelt	–	–	–	–	–	165	163	31,5	geringfügige, fleckige Anschmutzung

Die Prüfergebnisse in Tabelle 2 erlauben die folgenden Rückschlüsse: Erfindungsgemäss unter Verwendung der Copolymeremulsionen C-2 bis C-6 und C-10 ausgerüstete Gewebeabschnitte zeigen einen sehr guten Ausgleich zwischen Trocken- und Nassknitterechtheit und Festigkeitseigenschaften sowie sehr geringe Schmutz-Redeposition. Andererseits zeigt der unter Verwendung der Copolymeremulsion C-1 ausgerüstete Gewebeabschnitt sehr guten Ausgleich zwischen Knitterechtheit und Festigkeitseigenschaften, jedoch geringe Beständigkeit gegen Schmutz-Redeposition. Bei Verwendung der Copolymeremulsionen C-7 bis C-10 wurde die Beständigkeit gegen Schmutz-Redeposition sehr stark verbessert, jedoch wurden die Festigkeitseigenschaften stark vermindert.

Beispiel 3

Abschnitte eines auf übliche Art gewaschenen, gebleichten und mercerisierten glatten Baumwollgewirkes wurden je in die vorstehend beschriebenen Behandlungsflüssigkeiten I, II, IV bzw. V getaucht, auf 75% AE abgequetscht und spannungslos auf einem Zylindertrockner getrocknet, danach wurden die Gewirkeabschnitte unter einer Dehnung in Richtung der Maschenreihen von 15% während 1 min bei 180°C hitzebehan-

delt und danach geprüft. Die erhaltenen Prüfergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

50

Tabelle 3

Behandlungsflüssigkeit	Eigenschaften	Schrumpfung, %		Reissfestigkeit, Maschenrichtung kg/2,5 cm	Oberflächenabrieb Zyklen
	Stäbchenrichtung	Stäbchenrichtung	Maschenrichtung		
unbehandelt	9,3	13,5	17,2	70–75	
I	3,5	6,8	18,8	150–155	
II	3,2	6,4	20,5	165–170	
IV	1,7	3,4	18,3	150	
V	1,1	2,5	19,6	150–155	

55

60

65

Aus Tabelle 3 geht hervor, dass die nach dem erfindungsgemässen Verfahren mit den Behandlungsflüssigkeiten I bis V behandelten Abschnitte des Gewirkes gegenüber dem unbehandelten Vergleichsabschnitt deutlich verbesserte Schrumpf- und Abriebbeständigkeit sowie Reissfestigkeiten aufweisen. Die behandelten Gewirkeabschnitte zeigen auch überlegene

Beständigkeit gegen Schmutz-Redeposition und Entfernbarekeit von wässriger und ölicher Verschmutzung.

Beispiel 4

Abschnitte eines 65/35 «Tetoron» Polyesterfasern/Baumwolle-Mischgewebes wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, erfindungsgemäss mit Behandlungsflüssigkeiten IV und V behandelt. Die Trockenknitterwinkel der behandelten Gewebeabschnitte betrugen in Kett- und Schussrichtung 308 bzw. 315°, wogegen in einem unbehandelten Vergleichsabschnitt 250°. Die Schmutz-Redeposition auf den behandelten Gewebeabschnitten war sehr stark vermindert.

Beispiel 5

Abschnitte eines Kunstseidegewebes wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, erfindungsgemäss mit den Behandlungsflüssigkeiten IV und V ausgerüstet und nachbehandelt. Die Nassknitterwinkel der behandelten Gewebeabschnitte betrugen in Kett- und Schussrichtung 250 bzw. 265 gegenüber 163° eines unbehandelten Vergleichsabschnittes. Die Schmutz-Redeposition auf den behandelten Gewebeabschnitten war stark vermindert.

Beispiel 6

Ein Nonwoven aus 100% Kunstseidefasern mit einem Flächengewicht von 60 g/m² wurde auf einem Drahtgaze-Transportband in die Behandlungsflüssigkeit IX der nachstehenden Zusammensetzung eingetaucht, auf 150% AE abgequetscht, während 4 min bei 120° C vorgetrocknet und dann während 3,5 min bei 155° C hitzebehandelt. Danach betrugen die Trockenknitterwinkel in Längs- und Querrichtung 310° C.

Die Waschbeständigkeit des Nonwovens wurde geprüft durch Waschen während 15 min bei 40° C in einer Haushalt-Waschmaschine unter Verwendung von 0,2% des Haushalt-Waschmittels «Zabu» der Kao Soap Co., Ltd. Es ergab sich keine Formveränderung, und die Trockenknitterwinkel in Längs- und Querrichtung betrugen nach dem Waschen 305° C. Im behandelten Nonwoven konnte kein Formaldehyd festgestellt werden, und die Beständigkeit gegen Schmutz-Redeposition war sehr stark vermindert.

Behandlungsflüssigkeit IX, erfindungsgemäss

	Gew. %
50%ige wässrige Lösung von 1,3-Dimethyl-4,5-dihydroxy-2-imidazolidinon	15
Emulsion von Copolymer A, 50% Festkörpergehalt	60
saurer Katalysator, 12,5%ige wässrige Lösung von Trifluoressigsäure	2
25%ige wässrige Lösung von Zinkchlorid als saurer Katalysator	1
Wasser	auf 100

Beispiel 7

Nach den in Beispiel 1 zur Herstellung der Behandlungsflüssigkeit V enthaltenen Angaben wurde eine Behandlungsflüssigkeit mit der Ausnahme hergestellt, dass anstelle der 2,5 0,5% der wässrigen Lösung von Trifluoressigsäure und zusätzlich 1,5% einer 25%igen wässrigen Lösung von Zinkchlorid als Katalysator eingesetzt wurden. Mit der erhaltenen Behandlungsflüssigkeit wurde ein Baumwoll/Satingewebe behandelt, wie in Beispiel 1 beschrieben. Das behandelte Gewebe zeigte Trockenknitterwinkel in Kett- und Schussrichtung von 293 gegenüber 169° eines unbehandelten Vergleichsmusters. Die Schmutz-Redeposition des behandelten Gewebes war sehr stark vermindert.

Beispiel 8

Der Behandlungsflüssigkeit gemäss Beispiel 7 wurde zusätzlich Diammoniumphosphat zugesetzt und deren pH-Wert auf 5,5 gestellt. Mit der erhaltenen Behandlungsflüssigkeit

wurde ein mit Reaktivfarbstoff gefärbtes Baumwoll-Drilchgewebe ausgerüstet, wie in Beispiel 1 beschrieben. Das behandelte Gewebe zeigte Trockenknitterwinkel in Kett- und Schussrichtung von 278 gegenüber 175° eines unbehandelten Vergleichsmusters. Die Färbung des Gewebes zeigte keinerlei Nuancenveränderung.

Beispiel 9

Abschnitte eines gleichen Baumwoll-Popelingewebes wurden mit den nachstehend angeführten Behandlungsflüssigkeiten X bis XIII gleich ausgerüstet, nachbehandelt und geprüft, wie in Beispiel 1 beschrieben. Die erhaltenen Prüfergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Behandlungsflüssigkeit X, erfindungsgemäss

	Gew. %
Emulsion von Copolymer D mit 50% Festkörpergehalt	10
saurer Katalysator «Accelerator» X-80 der Sumitomo Chemical Co., Ltd., Hauptbestandteil Magnesiumchlorid	2
Wasser	auf 100

Behandlungsflüssigkeit XI, erfindungsgemäss

	Gew. %
20%ige wässrige Lösung von 4,5-Dihydroxy-2-imidazolidinon	30
Emulsion von Copolymer D	5
«Accelerator» X-80	3,5
Wasser	auf 100

Behandlungsflüssigkeit XII, Vergleichsversuch 5

	Gew. %
Emulsion von Copolymer B	10
«Accelerator» X-80	2
Wasser	auf 100

Behandlungsflüssigkeit XIII, Vergleichsversuch 6

	Gew. %
20%ige wässrige Lösung von 4,5-Dihydroxy-2-imidazolidinon	5
«Accelerator» X-80	3,5
Wasser	auf 100

Die zur Herstellung der Behandlungsflüssigkeiten X und XI verwendete Emulsion von Copolymer D wurde nach dem nachstehenden Rezept D auf gleiche Art hergestellt, wie vorstehend in bezug auf die Herstellung der Emulsion von Copolymer A beschrieben.

Rezept D

	T
Methoxynonaäthylenglykol-monomethacrylat	18
Glycidylmethacrylat	7
2-Äthylhexylacrylat	20
«Nonion» NS-230	1,7
«Emulsit» 9	1,7
«Noigen» YX-500	1,7
«Trax» K-300	1,3
Kaliumpersulfat	0,1
entionisiertes Wasser	48,8
Das erhaltene Copolymer zeigte die folgenden Merkmale:	
Glycidyl-methacrylat-Einheit	25,4 Mol%
Methoxynonaäthylenglykol-monomethacrylat-Einheit	18,7 Mol%
2-Äthylhexyl-acrylat-Einheit	55,9 Mol%
Oxiransauerstoff in der Emulsion:	
gefunden:	0,749%
berechnet:	0,788%

Epoxyäquivalent: 962
durchschnittliches Molekulargewicht ungef. 50 000–100 000
Glasübergangstemperatur ungefähr –32° C

Tabelle 4

Behandlungs- flüssigkeit	Eigen- schaften	Knitterechtheit (Kette u. Schuss)		Weiterreiss- festigkeit g	Flex-Abrieb- beständigkeit Zyklen	Schrumpfung, %	
		trocken	nass			Kette	Schuss
unbehandelt		165	163	520	1100	2,7	3,4
X							
(erfindungsgemäss)		233	235	600	1985	0,2	0,7
XI		298	272	560	1970	0	0
(erfindungsgemäss)							
XII							
(Vergleichsvers. 5)		229	231	570	1940	0,3	0,9
XIII							
(Vergleichsvers. 6)		286	267	550	1830	0	0,1

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Behandlungs- flüssigkeit	Eigen- schaften	Wasch- und Trageechtheit Note	Wasserdurch- lässigkeit s	Schmutz-Entfernbarkeit wässrig	Schmutz-Redeposition
unbehandelt		1–1,5	unterhalb 1	etwas Schmutz zurück- geblieben	etwas fleckenförmige Anschmutzung
X		3	2–3	Schmutz vollständig entfernt	kaum Anschmutzung feststellbar
(erfindungsgemäss)					
XI		5	3–4	Schmutz vollständig entfernt	kaum Anschmutzung feststellbar
(erfindungsgemäss)					
XII		2,5–3	oberhalb 300	beträchtliche An- schmutzung verblieben	mehr flockenförmige Anschmutzung als unbehandelt
(Vergleichsvers. 5)					
XIII		4,5–5	oberhalb 300	beträchtliche An- schmutzung verblieben	mehr fleckenförmige Anschmutzung als unbehandelt
(Vergleichsvers. 6)					

Aus den Resultaten der Tabelle 4 können folgende Schlüsse gezogen werden: Die erfindungsgemäss mit den Behandlungsflüssigkeiten X und XI behandelten Gewebeabschnitte zeigen häufige Verbesserung der Trocken- und Nassknitterechtheit, der Wasch- und Trageechtheiten und der Schrumpfung gegenüber dem unbehandelten Vergleichsgewebe wie auch eine höhere Flex-Abriebbeständigkeit als diese. Andererseits zeigen die in den Vergleichsversuchen 5 und 6 mit den Behandlungsflüssigkeiten XII und XIII ausgerüsteten Gewebeabschnitte gegenüber dem unbehandelten Vergleichsgewebe ausgesprochene Verbesserung der Knitterechtheiten, Wasch- und Trageechtheiten und Festigkeitseigenschaften, jedoch beträchtlich verschlechterte Wasserdurchlässigkeit, Schmutz-Entfernbarkeit und Beständigkeit gegen Schmutz-Redeposition. Demzufolge zeigen nach dem erfindungsgemässen Verfahren ausgerüstete Gewebe deutliche

Verbesserung der Knitterechtheiten, Festigkeitseigenschaften und Schrumpfung bei sehr guter Wasserdurchlässigkeit, Schmutz-Entfernbarkeit und Beständigkeit gegen Schmutz-Redeposition. Unter Verwendung der mit jeder der vorstehend beschriebenen Behandlungsflüssigkeiten ausgerüsteten Gewebe und Gewirke wurden Kleidungsstücke hergestellt und einer Tragprüfung unterzogen. Die in den Vergleichsversuchen ausgerüsteten Gewebe und Gewirke zeigten elektrostatische Aufladung, wobei beim Tragen und Ausziehen der Kleidungsstücke Knistern auftrat. Andererseits zeigten die aus erfindungsgemäss ausgerüsteten Geweben und Gewirken hergestellten Kleidungsstücke keinerlei elektrostatische Aufladung und ergaben ein gleich angenehmes Traggefühl wie Kleidungsstücke aus Baumwolle. Hieraus ist zu entnehmen, dass nach dem erfindungsgemässen Verfahren ausgerüstete Textilmaterialien überlegene antistatische Eigenschaften aufweisen.