



**NORGE**

**[NO]**

**STYRET  
FOR DET INDUSTRIELLE  
RETTSVERN**

**[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 131946**

(51) Int. Cl.<sup>2</sup>

D 06 M 15/68, D 06 M 13/28

(21) Patentsøknad nr. 2932/69

(22) Inngitt 14.07.69

(23) Løpedag 14.07.69

(41) Alment tilgjengelig fra 16.01.70

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 20.05.75

(30) Prioritet begjært 15.07.68, 19.06.69, Storbritannia, nr. 33687/68

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte for å gjøre keratinholdig fiber-  
materiale eller tekstiler krympebestandige og  
pressbibeholdende.

(71)(73) Søker/Patenthaver  
NOMINEE COMPANY LIMITED, I.W.S.,  
Wool House, Carlton Gardens,  
London S.W. 1, England og  
CIBA LIMITED,  
Basel, Sveits.

(72) Oppfinner  
BROWN, Thomas Desmond, Keighley, Yorkshire,  
RUSHFORTH, Michael, Raistrick, Brighouse, Yorkshire,  
WILSON, Walter, Cambridge, Cambridgeshire,  
WINTERBOTTOM, Kenneth, Whittlesford, Cambridgeshire,  
DOBINSON, Bryan, Duxford, Cambridgeshire,  
England.

(74) Fullmektig Siv.ing. Erling Quande.

(56) Anførte publikasjoner  
Britisk patent nr. 1101628 (D 06 m 15/30)  
US patent nr. 3258495 (260-609), 3351622 (260-89.7),  
3361723 (260-79)

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for å gjøre keratinholdig fibermateriale eller tekstiler krympebestandige og gi disse varig pressbibeholdelse.

En rekke fremgangsmåter til å gjøre keratinholdige materialer krympefrie er kjent, og noen av disse innebærer påføring av en harpiks på materialet, som kan foreligge i form av et stoff eller tøy, eller i form av fibre. Prosesser som avstedkommer krympefrihet, stabiliserer de keratinholdige materialers dimensjoner mot krympning som følge av filting.

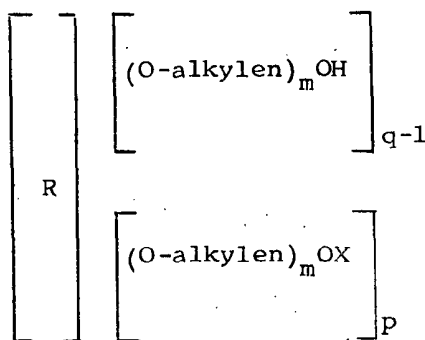
Prosesser som bibringer keratinholdige materialer varig press, er likeledes kjent, og ved flere av dem gjøres der bruk av de samme harpikser eller av lignende harpikser. I visse prosesser for å bibringe materialene varig press gis det keratinholdige materiale den ønskede fasong før harpiksen herdes, hvorefter herdingen tillates å finne sted mens materialet holdes i den ønskede fasong, f.eks. med folder eller plisséer. I andre prosesser påføres harpiksen etter at materialet er gitt den ønskede fasong. Prosesser for bibringingelse av varig press til et materiale stabiliserer materialets fasong og overflatemykhet, slik at disse egenskaper ikke går tapt i nærvær av vandige oppløsninger. Materialet kan gis den ønskede fasong før eller etter harpiksbehandlingen ved hjelp av velkjente metoder som innebærer anvendelse av fikseringsmidler såsom vann, reduksjonsmidler og baser.

Et ønskelig om enn ikke absolutt nødvendig trekk ved prosesser for bibringingelse av krympefrihet og varig press er at det således behandlede keratinholdige materiale bør være vaskbart i husholdningsvaskemaskiner. For å være maskinvaskbar må det behandlede materiales appretur kunne tåle kraftig omrøring i lunkent eller varmt vann inneholdende vaskemidler, og denne fordring setter behandlingene for å oppnå varig press og krympefrihet på en streng prøve.

En av fordelene ved keratinholdige fibre, og spesielt ull, er deres utmerkede grep, og en vesentlig ulempe som knytter seg til mange av de harpikser som er blitt benyttet i prosesser for bibringingelse av krympefrihet og varig press, er det rue grep som bibringes fibrene og stoffer som inneholder fibre. Det har vært forsøkt å overkomme denne ulempe ved å benytte mykningsmidler, men dette har ikke vist seg å gi tilfredsstillende resultater, da mykningsmidlene reduserer virkningen av harpiksen.

Det er nu funnet en klasse harpikser, omfattende visse poly-(oxyalkylen)-harpikser med thiol-endeogrupper, som med godt resultat kan anvendes i prosesser for bibringelse av varig press og krympefrihet, og som ikke gir det behandlede materiale et utiltalende grep. Disse harpikser herdes, dvs. undergår reaksjon, på de keratinholdige fibre, og det har videre vist seg at herdningshastigheten i stor utstrekning kan reguleres ved valg av passende katalysator.

Foreliggende oppfinnelse angår således en fremgangsmåte for å gjøre keratinholdig fibermateriale eller tekstiler krympebestandige og gi disse varig pressbibeholdelse, idet en polythiolharpiks anbringes på fiberen eller tekstilet og herdes på dette, og fremgangsmåten er karakterisert ved at der anvendes en polythiolharpiks som inneholder 3 - 6 thiolgrupper pr. molekyl og har en molekylvekt mellom 400 og 10.000, og har formelen:



hvor m, p og q hver betegner et helt tall,

m er minst 1,

p er 2 - 6,

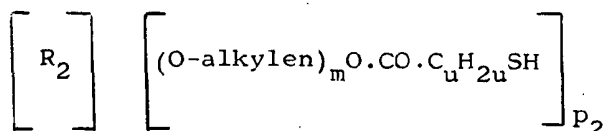
(p + q) = 3 - 7,

idet hver "alkylen"-gruppe inneholder en kjede med 2 - 6 carbonatomer mellom på hverandre følgende oxygenatomer og de kan være substituert med fenyl- eller klormethylgrupper,

R er en alifatisk gruppe med minst 2 carbonatomer, og

X er en alkyl- eller alkanoylgruppe som inneholder minst én thiolgruppe.

Fortrinnssvis anvendes der ifølge oppfinnelsen en polythiolharpiks med formelen:



hvor  $R_2$  er en alifatisk hydrocarbongruppe med 3 - 6 carbonatomer, "alkylen" og  $m$  er som ovenfor angitt,  $p_2$  er et helt tall fra 3 - 6, og  $u$  er 1 eller 2.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, enten denne utføres for å oppnå krympefrihet eller for å oppnå varig press, gir fibre eller klesplagg som vil kunne vaskes i vaskemaskin og like fullt bibeholde de opprinnelige dimensjoner og den opprinnelige fasong. I tillegg til det utmerkede grep hos materialer som er behandlet ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, vil det behandlede materiale også være fritt for rynker og skrukker, hvilket er en vesentlig fordel for stoffer som anvendes i benklær, hvilke har en sterk tendens til å skrukes i området ved knærne og bak knærne. Selvsagt er krøllfrihet en egenskap som ønskes hos mange klesplagg.

Betegnelsen "keratinholdig materiale" som her er brukt, innbefatter alle former av keratinholdige fibre eller tøyser og klesplagg fremstilt av disse, såsom fôrvarer, tops, kardeband, noils, garn, tråder, loede tekstiler, ikke-vevede tekstiler, vevede tekstiler og strekkevarer. I de fleste tilfeller vil behandlingen utføres på stoffer eller ferdiglagede klesplagg, ennskjønt det også er gjørlig, og under visse omstendigheter ønskelig, å gjøre fibre krympefrie, f.eks. fibre i form av tops. Materialet som behandles, kan bestå enten utelukkende av keratinholdige fibre eller av blandinger av disse fibre med fibre eller filamenter av syntetiske materialer såsom polyamider, polyestere og polyacrylnitril, og av materialer på basis av cellulose og regenerert cellulose. Vanligvis bør imidlertid materialet inneholde minst 30 vekt% keratinholdige fibre, og de beste resultater oppnåes med materialer av 100% keratinholdige fibre.

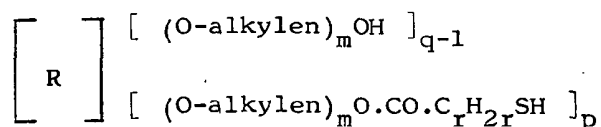
Det keratinholdige materiale kan være et naturlig forekommende materiale eller et regenerert materiale. Fortrinnsvis benyttes saueull. Det kan imidlertid også anvendes alpaka, kashmir, mohair, vicunja, guanako, kamelhår, silke og lama eller blandinger av disse materialer med saueull.

Polythiolharpiksen som benyttes ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, inneholder 3 - 6 thiolgrupper pr. molekyl. Særlig gode resultater er blitt oppnådd med harpikser som inneholder 3 eller 4 thiolgrupper pr. molekyl.

Oxyalkylenenhetene i de enkelte poly(oxyalkylen)-kjeder kan

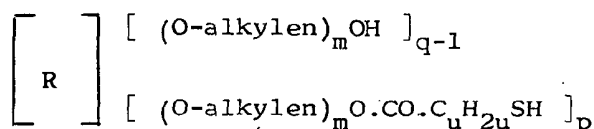
være forskjellige. De kan om ønskes være substituert f.eks. med fenyl- eller klormethylgrupper.

Man kan således anvende de partielt eller fullstendig foretrede forbindelser av formelen:



hvor R, "alkylen", m, p og q har de ovenfor angitte betydninger, og r er et helt tall som kan være så høyt som 18 eller sågar 24.

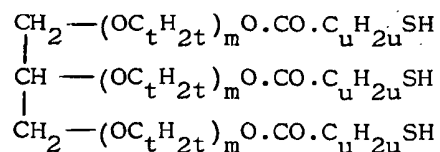
Andre foretrukne forbindelser er estere av formelen:



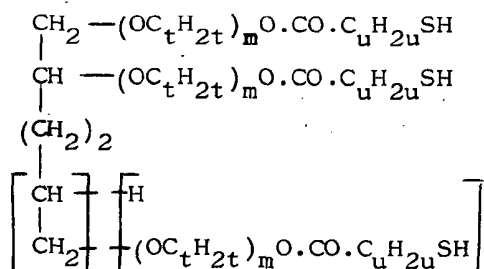
hvor "alkylen", m, u, p, q og (p + q) har de ovenfor angitte betydninger, og

R<sub>1</sub> betegner en alifatisk gruppe med 2 - 6 carbonatomer.

Andre forbindelser som også er foretrukne, er estere på basis av glycerol, hexan-1,2,5-triol, eller hexan-1,2,6-triol og ethylenoxyd og/eller propylenoxyd, dvs. forbindelser av formelene:



og



hvor m og u har de ovenfor angitte betydninger, og t er 2 eller 3.

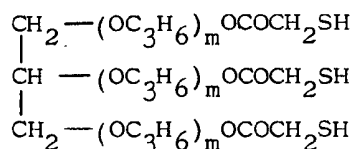
Disse poly(alkylenoxyd)esterharpikser med thiol-endegrupper kan lett omsettes ved omsetning av en flerverdig alkohol med et alkylenoxyd med påfølgende forestring av hydroxyl-endegruppene med en

mercaptocarboxylsyre.

Egnede flerverdige alkoholer innbefatter ethylenglycol, poly(oxyethylen)glycoler, propylenglycol, poly(oxypropylen)glycoler, propan-1,3-diol, poly(epiklorhydrin)er, butan-1,2-diol, butan-1,3-diol, butan-1,4-diol, butan-2,3-diol, poly(oxy-1,1-dimethylethylen)glycoler, poly(tetrahydrofuran)er, glycerol, 1,1,1-trimethylolethan, 1,1,1-trimethylolpropan, hexan-1,2,5-triol, hexan-1,2,6-triol, pentaerythritol, dipentaerythritol, mannitol, sorbitol og addukter av alkylenoxyder med ammoniakk eller aminer, såsom diethanolamin og tetrakis-(2-hydroxyethyl)-ethylendiamin. Egnede alkylenoxyder innbefatter ethylenoxyd, propylenoxyd og, med mindre fordel, butylenoxydene, epiklorhydrin og tetrahydrofuran. Om ønskes, kan den flerverdige alkohol behandles med 1 mol alkylenoxyd, f.eks. propylenoxyd, og derefter påsettes et annet alkylenoxyd, såsom ethylenoxyd.

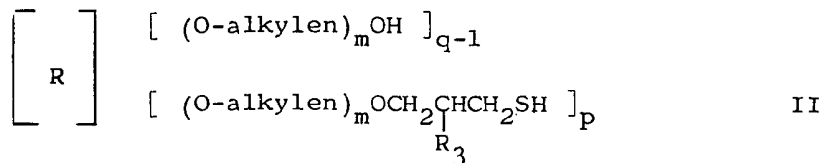
De foretrukne mercaptocarboxylsyrer for forestringsreaksjonen er thioglycolsyre (2-mercaptoeddiksyre) og 2-mercaptopropionsyre, men også andre mercaptomonocarboxylsyrer kan anvendes, såsom mercapto-undecylsyre og mercaptostearinsyre.

De polythiolester som foretrekkes ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, er de som fåes fra glycerol, propylenoxyd og thioglycolsyre, dvs. de av formelen:



hvor m har den ovenfor angitte betydning, idet esterne har en molekylvekt mellom 1000 og 5000. Slike harpikser fåes i handelen.

Den annen klasse av poly(alkylenoxyder) med thiol-endegrupper innbefatter etherne av formelen:



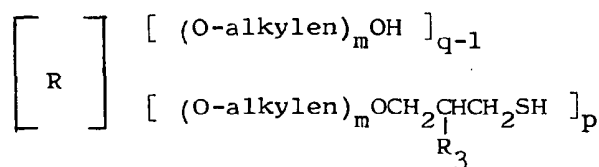
hvor

$\text{R}_3$  betegner  $-\text{OH}$ ,  $-(\text{O-alkylen})_v \text{OH}$ ,  $-\text{O.CO.C}_u\text{H}_{2u}\text{SH}$  eller  $-(\text{O-alkylen})_v \text{O.CO.C}_u\text{H}_{2u}\text{SH}$ ,

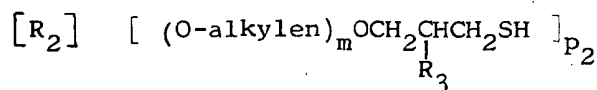
R, "alkylen", m, p, q og u har de ovenfor angitte betydninger og v er et helt tall som minst er 1, og som kan ha forskjellige verdier i hver av p-kjedene.

Oxyalkylenenhetene i de individuelle poly(oxyalkylen)-kjedene kan likeledes være ulike, men er fortrinnsvis like, og de kan om ønskes være substituert f.eks. med fenyl- eller klormethylgrupper.

Foretrukne blant slike ethere er de som også svarer til formelen:

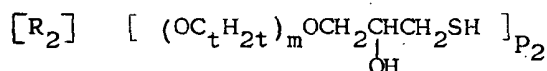


hvor "alkylen",  $R_1$ , m,  $R_3$ , p og q har de ovenfor angitte betydninger, og spesielt foretrukne ethere er de av formelen:



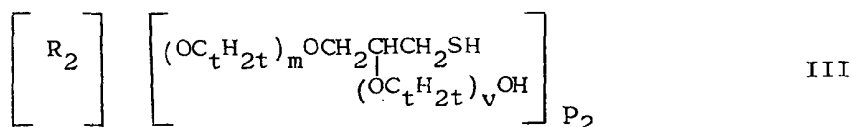
hvor  $R_2$  og  $p_2$  har de ovenfor angitte betydninger.

De spesielt foretrukne ethere av formelen:



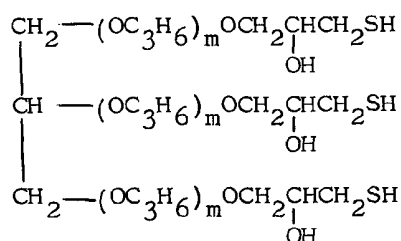
hvor  $R_2$ , t, m og  $p_2$  har de ovenfor angitte betydninger, fåes i handelen. Etherne av formel II, i hvilke  $R_3$  betegner hydroxyl, kan fremstilles på kjent måte ved omsetning av et alkylenoxyd med en flerverdige alkohol, forestring av produktets hydroxylgrupper med epiklorhydrin og behandling av det erholdte produkt med natriumhydrosulfid for å erstatte klorret med en sulfhydrylgruppe (se US patentskrift nr. 3.258.495 og britisk patentskrift nr. 1.076.625 og nr. 1.144.761). I mange tilfeller er det midlere antall thiolgrupper pr. molekyl ikke et helt tall, men f.eks. 2,6. Dette skyldes delvis at erstatningen av kloratomet med gruppen -SH ikke skjer fullstendig, og delvis som følge av sidereaksjoner. Eksempelvis kan klorhydrinetheren som fåes ved omsetningen med epiklorhydrin, også reagere med epiklorhydrin, hvorved der dannes en ether som inneholder to utskiftbare kloratomer pr. hydroxylgruppe som opprinnelig var tilstede i den flerverdige alkohol.

Ethere av formelen:



hvor  $R_2$ ,  $t$ ,  $m$ ,  $v$  og  $P_2$  har de ovenfor angitte betydninger, er likeledes særlig foretrukne. Etherer av formel II i hvilke  $R_3$  betegner  $-(O\text{-alkylen})_v OH$ , kan fremstilles ved behandling av produktet som fåes ut fra epiklorhydrin, alkylenoxydet og den flerverdige alkohol, først med et alkylenoxyd og derefter med natriumhydrosulfid (se britisk patentskrift nr. 1.144.761).

De mest foretrukne etherer er de av formelen:



spesielt de etherer av den formel som har en molekylvekt mellom 700 og 3500.

Ether-esterne av formel II i hvilke  $R_3$  betegner  $-O.CO.C_uH_{2u}SH$  eller  $-(O\text{-alkylen})_v O.CO.C_uH_{2u}SH$ , kan fåes ved forestring av den tilsvarende alkohol med en mercaptocarboxylsyre  $HOOC.C_uH_{2u}SH$ .

Polythiolharpiksene kan anvendes alene eller sammen med andre harpikser eller harpiksdannende materialer, såsom aminoplaster og fortrinnsvis epoxyharpikser (dvs. materialer som gjennomsnittlig inneholder mer enn én 1,2-epoxygruppe pr. molekyl) eller polyisocyanater. Særlig gode resultater er blitt oppnådd med blandinger av polythiolharpiksene og forpolymerisater av en polymer polyhydroxyforbindelse og polyisocyanat. Eksempler på harpikser av sistnevnte type er forpolymerisater av en polyoxyalkylenglycol og et aromatisk diisocyanat eller av en poly(oxyalkylen)triol og et alifatisk diisocyanat. Særlig gode resultater er blitt oppnådd med en blanding av

- thiolharpiks A, som beskrives inngående nedenfor, og
- "Synthappret" LKF, som beskrives som en polyisocyanatforpolymer.

Mange av disse polythiolharpikser er uoppløselige i vann, men kan anvendes i form av vandige dispersjoner eller emulsjoner. Fortrinnsvis påføres harpiksene på stoffene og plaggene fra organiske oppløsningsmidler, f.eks. lavere alkanoler såsom ethylalkohol, lavere ketoner såsom ethylmethylketon, benzen og halogenerte hydrocarbon-oppløsningsmidler, spesielt klorerte og/eller fluorerte hydrocarboner inneholdende ikke mer enn 3 carbonatomer, såsom tørrensingsoppløsningsmidlene, carbontetraklorid, triklorethylen og perklorethylen.

Mengden av polythiolharpiks som benyttes, avhenger av den ønskede virkning. For de fleste formål foretrekkes det å anvende fra 0,5 til 15 vekt%, beregnet på vekten av det behandlede materiale. Stabilisering av strikkevarer krever vanligvis fra 1 - 10 vekt% av harpiksen. God krympefrihet, gode presseegenskaper og en vesentlig krøllfrihet kan oppnåes for vevede tekstiler med temmelig små mengder, spesielt med mengder fra 1 - 5 vekt%. Grepet av det behandlede materiale vil selvfølgelig avhenge av mengden av harpiks som benyttes, og ved enkle forsøk kan den minste mengde harpiks som kreves for å gi den ønskede effekt, lett bestemmes. Dessuten vil tekstilvarens struktur også ha innvirkning på harpiksmengden som kreves.

De ønskede virkninger oppnåes ikke fullt ut før hovedsakelig all polythiolharpiks på materialet er blitt herdet. Ved vanlige temperaturer kan dette ta fra 5 - 10 dager eller endog lengre tid. Herdningsreaksjonen kan imidlertid akselereres sterkt ved anvendelse av en katalysator, og vanligvis foretrekkes det å sette katalysatoren til materialet som behandles, samtidig med at harpiksen påføres, ennskjønt katalysatoren også kan tilsettes før eller etter påføringen av harpiksen, om så måtte ønskes. Herdetiden kan reguleres ved valg av passende katalysator, og valget av herdetid vil avhenge av hvordan fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen utføres. Katalysatorene kan være organiske eller uorganiske baser, oxyderende herdemidler og katalysatorer som danner frie radikaler, såsom azodi-isobutyronitril, peroxyder og hydroperoxyder, eller kombinasjoner av disse. Som organiske baser kan der anvendes primære eller sekundære aminer, såsom de lavere alkanolaminer, f.eks. mono- og diethanolamin, og polyaminer, såsom f.eks. ethylendiamin, diethylentriamin, triethylen-tetramin, tetraethylenpentamin og hexamethylendiamin. Som uorganiske baser kan man anvende de vannoppløselige oxyder og hydroxyder, såsom f.eks. natriumhydroxyd og ammoniakk. Eksempler på sikkativer er

calcium-, kobber-, jern-, bly-, cerium- og koboltnafthenater. Eks-  
empler på egnede peroxyder og hydroperoxyder er cumenhydroperoxyd,  
tert.butylhydroperoxyd, dicumylperoxyd, dilaurylperoxyd, methyl-  
ethylketonperoxyd, di-isopropylperoxyddicarbonat og klorbenzoyl-  
peroxyd.

Fibrene og stoffene behandles fortrinnsvis ved en pH-verdi som  
er større enn 7, og som i typiske tilfeller er mellom 7,5 og 12. I  
surt miljø har harpiksene tendens til å herdes langsommere.

Mengden av katalysator kan varieres innenfor vide grenser.  
Vanligvis kreves der imidlertid fra 0,1 - 20 vekt%, fortrinnsvis fra  
1 - 10 vekt%, beregnet på vekten av harpiksen, men også meget større  
mengder kan benyttes.

Herdningen av polythiolharpiksen fremmes også ved anvendelse av  
forhøyede temperaturer, og dersom særlig hurtige resultater ønskes,  
kan temperaturer i området mellom 30° og 180°C anvendes. Høy fuk-  
tighet har også tendens til å akselerere herdningen i nærvær av kata-  
lysatorer.

Harpiksen, og en katalysator om så ønskes, kan påføres det  
keratinholdige materiale på konvensjonelle måter. Når eksempelvis  
tops av ull eller stoffer skal behandles, kan impregneringen av  
materialet med harpiksen utføres ved foulard-behandling eller ved  
neddykking av materialet i et harpiksbad. Dersom klesplagg eller  
deler av klesplagg skal behandles, er det hensiktsmessig å besprøyte  
dem med harpiksen og enda mer bekvemt å behandle klesplaggene i en  
trommel i nærvær av harpiksen oppløst i et organisk oppløsnings-  
middel. For utførelse av den sistnevnte metode er en tørrensemaskin  
hvor der gjøres bruk av et tørrenseoppløsningsmiddel, et særlig an-  
vendelig apparat.

Dersom behandlinger tar sikte på å oppnå krympefrihet, er det  
vanligvis hensiktsmessig å påføre harpiksen på stoffet, ennskjønt  
den som tidligere nevnt, kan påføres på fibrene når disse foreligger  
i form av tops eller kardeband. Stoffet kan "flat-fikseres" før  
eller etter harpiksbehandlingen, hvilket vil si at stoffet, i tillegg  
til at det hovedsakelig bibeholder dets opprinnelige dimensjoner,  
også bibeholder dets flate, myke utseende under bruk og etter vask-  
ning. Det er imidlertid å merke at flat-fikseringen eller utflatingen  
ikke alltid er nødvendig eller sågar ønskelig for visse stofftypers  
vedkommende. Utflating utføres vanligvis enten ved behandling av

stoffet med vanndamp ved overatmosfærisk trykk eller ved behandling av stoffet med vanndamp ved atmosfæretrykk i nærvær av et fikseringsmiddel og fuktighet, idet stoffet holdes utflatet. Flatning kan også utføres ved påføring av høye konsentrasjoner av et reduksjonsmiddel og et svellemiddel, idet stoffet holdes utflatet under utvaskingen av overskuddet av reagenser. Ved en annen metode kan utflatning utføres ved å impregnere materialet med et svellemiddel og et alkanolamincarbonat, f.eks. urea og diethanolamincarbonat og deretter tørre materialet og semi-dekatere det tørrede materiale.

Dersom det ønskes utført en behandling som tar sikte på å oppnå varig press, kan en rekke metoder benyttes. En metode består i å behandle materialet med polythiolharpiks, opparbeide materialet til klesplagg eller deler av klesplagg og legge inn folder eller plisséer i disse, under anvendelse av reduksjonsmidler, baser eller overopphetet vanndamp som fikseringsmidler. Harpiksen kan påføres fibrene på et hvilket som helst trinn under fremstillingen av stoffet, f.eks. når de foreligger i form av tops, i form av et garn eller i form av et stoff. Om ønskes, kan midler som blokkerer ullens thiolgrupper, f.eks. formaldehyd eller høyere aldehyder, påføres på de med folder eller plisséer forsynte klesplagg etter herdningen av polythiolharpiksen.

En foretrukken metode til å påføre polythiolharpiksen for å oppnå varig press omfatter behandling av det ferdig tilvirkede klesplagg eller klesplaggstykke, som allerede er forsynt med de ønskede folder eller plisséer, med polythiolharpiksen oppløst i et organisk oppløsningsmiddel. Ved denne metode er det av vesentlig betydning at harpiksen påføres i et organisk oppløsningsmiddel, fordi behandling med vandige systemer ville medføre fjerning av foldene eller plisséene som allerede er fiksert i stoffet.

En alternativ metode, som først og fremst tar sikte på å oppnå varige folder eller plisséer, går ut på å impregnere stoffet i det område hvor en fold ønskes, og legge inn folden og å holde folden på plass mens varme og trykk påsettes.

Fikseringen av stoffet, enten denne utføres før eller etter harpiksbehandlingen, kan utføres under anvendelse av kjente metoder, f.eks. ved hjelp av fikseringsmidler såsom reduksjonsmidler, baser, vann og overopphetet vanndamp. Det hyppigst anvendte fikseringsmiddel er monoethanolamin-seskvisulfitt, hvilket kan anvendes sammen

med et svellemiddel, f.eks. urea.

Oppfinnelsen skal i det nedenstående illustreres ved eksempler. Dersom ikke annet er angitt, er deler og prosentvise mengder regnet på vektbasis. Det er referert til diverse standardtester, som det redegjøres for nedenfor.

#### Standard vaskning

Før overflatemykheten og graden av bibeholdelse av folder ble målt, ble, såfremt ikke annet er angitt, alle plaggprøver vasket i 1 time i en "Bendix" MRE husholdningsvaskemaskin med roterende trommel i en fosfatpuffer av pH 7 og temperatur 40°C under anvendelse av et vektforhold på 22:1 mellom vaskevæskene og prøvestykkene. Prøvestykkene ble tatt ut og avvannet i ett minutt i en sentrifugetørker av husholdningstypen. Etter at de var tatt ut fra sentrifugetørkeren ble prøvestykkene ristet kraftig tre ganger og derefter hengt opp til tørk ved romtemperatur. Klesplagg med folder ble hengt opp slik at foldene hang rett ned.

#### Krympning

Krympningen ble målt som forskjellen i stoffets dimensjoner før og etter vask. Flatekrympningen ble beregnet ut fra målinger av den lineære krympning.

#### Indeks for overflateglatthet etter tørring

Plaggets overflateglatthet etter standard-vaskeoperasjonen ble vurdert ved sammenligning med Monsanto's tredimensjonale "Wash-'n-Wear" plaststandarder. Disse utgjøres av en serie av fem graderte plastplater med en overflateglatthet som varierer etter en skala som strekker seg mellom 1 og 5. Testplatene belyses under skrått innfallende overlys (innfallsvinkel = 16°). En prøve av materialet hvis overflateglatthet skal bestemmes, belyses under de samme betingelser, og overflateglattheten sammenlignes med overflateglattheten av testplatene. Verdien 5 på skalaen svarer til ubetydelig eller ingen forandring av prøvens utseende etter vaskningen.

#### Fikseringsgrad

Plaggets grad av bibeholdelse av folder etter standard-vaskeoperasjonen måles på et apparat som beskrives i Journal of the Textile Institute, 1962, 53, 143. I dette apparat anbringes den med folder forsynte prøve i rotasjonssenteret for en lyskilde som har

form av en spalte, idet rotasjonsplanet danner rette vinkler med folden og spalten er parallell med folden. Lyskilden dreies inntil skyggen folden kaster, såvidt forsvinner, og lysets innfallsvinkel under disse betingelser måles. Stoffprøven dreies derefter inntil også skyggen som dannes på den annen side av folden såvidt forsvinner, og innfallsvinkelen måles. Graden av fikseringen av folder beregnes derefter som:

$$\text{fikseringsgrad i \%} = \frac{\text{midlere innfallsvinkel}}{90} \times 100$$

Dess skarpere folden er, dess høyere vil den på basis av målingene beregnede fikseringsgrad være.

De anvendte polythiolharpikser ble fremstilt på følgende måte.

#### Thiolharpiks A

En blanding av 800 g (0,2 mol) av en triol med midlere molekylvekt 4000 fremstilt ut fra glycerol og propylenoxyd, 55,2 g (0,6 mol) thioglycolsyre, 5 g toluen-p-sulfonsyre og 350 ml toluen ble kokt med tilbakeløpskjøling og under omrøring i nitrogenatmosfære. 10,8 ml (0,6 mol) vann som ble dannet under reaksjonen, ble fjernet i form av dets azeotrop med toluen. Blandingen ble kjølt og vasket med vann, og det organiske skikt ble fraskilt. Etter fjerning av oppløsningsmidlet fra det organiske skikt under vakuum ble det tilbake 793 g (94% av det teoretiske utbytte) av det ønskede tris-(thioglycolat) (thiolharpiks A) med et mercaptaninnhold på 0,59 ekvivalenter pr. kg.

#### Thiolharpikser B og C

Disse betegner poly-(2-hydroxy-3-mercaptopropyl)-ethere fremstilt ut fra glycerol-propylenoxyd-addukter med midlere molekylvekt hhv. 600 og 4800, epiklorhydrin og natriumsulfid. Produktene hadde et mercaptaninnhold på hhv. 3,7 ekvivalenter pr. kg og 0,32 ekvivalenter pr. kg.

#### Thiolharpikser D - S

Disse polymercaptanestere ble fremstilt som beskrevet for thiolharpiks A, bortsett fra at man ved fremstillingen av harpiksene J - S benyttet perklorethylen istedenfor toluen, og at man ved fremstillingen av harpiksene D - I ikke vasket reaksjonsblandingen med vann. Eventuell uomsatt mercaptosyre ble fjernet sammen med det gjenværende toluen (eller perklorethylen) ved stripping av produktet under vakuum i en roterende inndamper. Ved fremstillingen av harpiksen P ble

ingen katalysator benyttet.

Materialene som ble anvendt ved fremstillingen av disse estere, er oppført i tabell I.

#### Thiolharpikser T og U

Disse betegner poly-(2-hydroxy-3-mercaptopropyl)-ethere av lignende art som thiolharpikser B og C.

Thiolharpiks T inneholdt 2 - 3 grupper -SH pr. molekyl, dens thiolinnhold var 1,4 ekvivalenter pr. kg, og dens molekylvekt var 1500 - 2000. Thiolharpiks U inneholdt omtrent tre grupper -SH pr. molekyl, og dens thiolinnhold var 0,54 ekvivalent pr. kg og dens midlere molekylvekt ca. 3000 (jfr. den generelle formel II).

#### Thiolharpiks V

En blanding av 500 g thiolharpiks B, 218 g (2,37 ekvivalenter) thioglycolsyre, 1,5 g toluen-p-sulfonsyre og 500 ml perklorethylen ble kokt med tilbakeløpskjøling i 8 timer under nitrogenatmosfære, mens 44 ml vann som ble dannet under reaksjonen, ble fjernet ved medrivning. Etter vaskning av blandingen med vann til pH 5 - 6 ble oppløsningsmidlet avstrippet i vakuum. Residuet, som ble erholdt i en mengde av 640 g, hadde et thiolinnhold på 5,7 ekvivalenter pr. kg og inneholdt 5 - 6 thiolgrupper pr. molekyl.

#### Thiolharpiks W

En blanding av 529 g thiolharpiks C, 19,5 g (0,212 ekvivalent) thioglycolsyre, 1 g toluen-p-sulfonsyre og 350 ml perklorethylen ble oppvarmet som ovenfor angitt, under utvikling av 4 ml vann. Blandingen ble omrørt med en oppslemning av 5 g bicarbonat i 2,5 ml vann, filtrert og strippet i vakuum. Residuet, som ble erholdt i en mengde av 532 g, hadde et thiolinnhold på 0,58 ekvivalent pr. kg, og inneholdt 5 - 6 thiolgrupper pr. molekyl.

#### Thiolharpiks X

Denne ble fremstilt som beskrevet for thiolharpiks V ut fra 500 g thiolharpiks T, 89 g thioglycolsyre, 4 g toluen-p-sulfonsyre og 500 ml perklorethylen, under avdrivning av 23 ml vann. Residuet hadde et thiolinnhold på 1,78 ekvivalenter pr. kg og inneholdt 5 - 6 thiolgrupper pr. molekyl.

#### Thiolharpiks Y

Denne ble fremstilt som beskrevet for thiolharpiks X, idet der imidlertid ble anvendt 500 g thiolharpiks U og 36,4 g thioglycolsyre.

Residuet hadde et thiolinnhold på 0,75 ekvivalent pr. kg og inneholdt 5 - 6 thiolgrupper pr. molekyl.

TABELL I

| Poly-thiol | Polyol-addukt      |                 |                          |                    | Forestrende syre       |
|------------|--------------------|-----------------|--------------------------|--------------------|------------------------|
|            | Varebetegnelse     | Midlere molvekt | Fremstilt av alkylenoxyd | alkohol eller amin |                        |
| D          | "Caradol" 3000     | 3000            | PO                       | Glycerol           | Thioglycol-syre        |
| E          | "Caradol" 5001     | 5000            | PO med EO                | "                  | "                      |
| F          | "Polyurax" G 1000  | 1000            | PO                       | "                  | "                      |
| G          | "Polyurax" G 3000  | 3000            | PO                       | "                  | "                      |
| H          | "Polyurax" G 3521  | 3000 - 4000     | EO/PO(10:90)             | "                  | "                      |
| I          | "Polyurax" G 1000  | 1000            | PO                       | "                  | 2-mercapto-propionsyre |
| J          | "Caradol" 5001     | 5000            | PO med EO                | "                  | Thioglycol-syre        |
| K          | "Polyurax" G 1000  | 1000            | PO                       | "                  | "                      |
| L          | "Voranol" CP 700   | 700             | PO                       | "                  | "                      |
| M          | "Caradol" 3000     | 3000            | PO                       | "                  | "                      |
| N          | "Niax" LHT 112     | 1500            | PO                       | Hexan-1,2-6-triol  | "                      |
| O          | "Polyurax" G 4000  | 4000            | PO                       | Glycerol           | 2-mercapto-propionsyre |
| P          | "Pluracol" EDP 500 | 500             | PO                       | Ethylen-diamin     | Thioglycol-syre        |
| Q          | -                  | 2200            | PO                       | Penta-erythritol   | "                      |
| R          | "Pluracol" TP 4040 | 4040            | PO                       | Trimethyl-olpropan | "                      |
| S          | "Polymeg" 1000     | 1000            | Tetrahydrofuran          | Butan-1,4-diol     | "                      |

EO = Ethylenoxyd

PO = Propylenoxyd

Polyolen som ble benyttet for fremstilling av thiolharpiks Q, ble fremstilt på kjent måte ved omsetning i nærvær av natriumhydroxyd.

Eksempel 1

Dette eksempel illustrerer de forbedrede resultater som oppnåes ved anvendelse av en ikke-katalysert poly(oxyalkylen)harpiks med thiol-endegrupper for å gjøre ulltekstiler krympefrie.

Oppløsninger av thiolharpiks A i perklorethylen, inneholdende 2%, 5% og 8% thiolharpiks A, ble tilberedt. Prøver av strikkevarer fremstilt av 1,8 ml botanygarn til en dekkfaktor på 1,1 ble impregnert med disse oppløsninger under anvendelse i hvert tilfelle av en foulardrulle innstilt på 100% væskeopptak. Prøvene ble derefter tørret ved 50°C. Etter oppbevaring i 12 dager ved romtemperatur ble prøvene vasket i en vaskemaskin i 30 minutter med et væskeforhold på 25:1, og den prosentvise flatekrympning ved filting målt.

De følgende resultater ble oppnådd:

| <u>% thiolharpiks A</u> | <u>% flatekrympning ved filting</u> |
|-------------------------|-------------------------------------|
| 0                       | 40                                  |
| 2                       | 3                                   |
| 5                       | 0                                   |
| 8                       | 0                                   |

En langt strengere test ble også utført, under anvendelse av et forhold på 12,5:1 mellom væsken og tøyprøvene og en vasketid på 60 minutter. De følgende resultater ble oppnådd:

| <u>% thiolharpiks A</u> | <u>% flatekrympning ved filting</u> |
|-------------------------|-------------------------------------|
| 0                       | 66                                  |
| 2                       | 29                                  |
| 5                       | 3                                   |
| 8                       | 0                                   |

Disse resultater viser den høye grad av krympefrihet som kan oppnåes, og som er avhengig av mengden av harpiks som avsettes på stoffet. Den utmerkede krympefrihet oppnåes uten at strikkevarens myke grep går tapt.

Behandlingen for å bibringe stoffet krympefrihet har også vist seg å kunne motstå virkningen av tørrensningssoppløsningsmidler og gjentatt vaskning i vandige vaskemiddelopløsninger.

Eksempel 2

Dette eksempel illustrerer hvordan en kombinasjon av en poly(oxyalkylen)harpiks med thiol-endegrupper og en harpiks med reaktive

grupper med evne til å reagere med tioler, såsom en epoxyharpiks, kan gi ullstoffer en appretur som gir den en utmerket grad av krympefrihet.

20 g thiolharpiks B ble oppløst i 300 ml trikllorethylen. 10 g av en flytende epoxyharpiks, nemlig en diglycidylether av 2,2-bis-(4-hydroxyfenyl)-propan som hadde et 1,2-epoxyinnhold på ca. 5,2 ekvivalenter pr. kg, ble likeledes oppløst i 363 ml trikllorethylen, og de to oppløsninger ble blandet sammen. Den totale harpikskonsentrasjon var 3%. Den i eksempel 1 beskrevne strikkevare ble impregnert med denne oppløsning under anvendelse av en foulard-rulle innstilt på 143% væskeopptak, og prøven ble tørret ved 50°C og derefter holdt i ro i 24 timer ved romtemperatur for herdning av harpiksen. Prøven ble derefter vasket i 30 minutter i en vaskemaskin med et mengdeforhold mellom væske og stoff på 25:1.

Den ubehandlede strikkevare viste seg å krympe 40% under disse vaskebetingelser, mens den behandlede prøve med 4,3% av harpiks-blandingen ikke krympet i det hele tatt.

#### Eksempel 3

Et stykke grov kamgarnflanell ble behandlet i en tørrensemaskin med en oppløsning av thiolharpiks A i perklorethylen, idet stoffet ble behandlet i denne oppløsning i 5 minutter. Stoffet ble derefter sentrifugetørret til et restvanninnhold på ca. 30%, hvilket er ekvivalent med 3% harpiks, beregnet på stoffets vekt. Stoffet ble derefter tørket i en trommel og herdet ved å oppbevares i 10 dager ved 20°C og 85% relativ fuktighet. Stoffet ble forarbeidet til et skjørt som derefter ble forsynt med folder i vanndamp av 1,4 kg/cm<sup>2</sup>, hvilken atmosfære ble opprettholdt i 10 minutter. Skjørtet ble deretter vasket i 1 time under standard betingelser og hengt opp til tørk etter sentrifugetørring.

Skjørtets og foldenes utseende ble derefter vurdert og funnet å oppvise en fiksering på 83% og en indeks for overflateglatthet etter tørring på 4 - 5. Et ubehandlet stoff som ble underkastet en tilsvarende vaskebehandling, var sterkt filtet og bibeholdt ikke foldene.

#### Eksempel 4

Et stykke grå kamgarn-serge ble flatfiksert ved å ledes gjennom et foulard-bad inneholdende en oppløsning av monoethanolamin-sesкви-

sulfitt (MEAS) som inneholdt 1 g pr. liter av et ikke-ionisk fuktemiddel, således at stoffet tilbakeholdt 2% MEAS og 60% vann, beregnet på dets vekt. Stoffet ble halv-dekatert (dvs. behandlet med vanndamp ved atmosfæretrykk etter opprullingen) i 5 minutter i våt tilstand og til slutt tørret uten å strekkes. Stoffet ble forarbeidet til et par benklær, og pressen i benklærne ble fiksert ved påsprøyting på benklærne av en 5%-ig oppløsning av MEAS i områdene ved pressene, slik at stoffet i disse områder opptok ca. 2% MEAS og 40% vann, beregnet på dets vekt. Buksebenene ble derefter presset i en Hoffman-presse under anvendelse av en pressesyklus omfattende 20 sekunders behandling med vanndamp (med lokket igjen), 20 sekunders pressing uten vanndamp (lokket igjen) og vakuumbehandling inntil benklærne er avkjølt (lokket åpent). Benklærne ble derefter behandlet i en tørrensemaskin med en oppløsning av thiolharpiks A i perklorethylen inneholdende 2% (beregnet på harpiksens vekt) diethylentriamin, slik at de tilbakeholdt 2,5% harpiks, beregnet på deres vekt.

Seks dager senere ble benklærne vasket etter standardmetoden. De oppviste utmerket bibeholdelse av pressen, utmerket glatthet og mykhet etter tørring og krympet ikke.

#### Eksempel 5

Et stykke ullstoff med et gjenkjenningssmønster ble impregnert med en oppløsning av monoethanolamin-sesvisulfitt (MEAS) ved å føre det gjennom et polar-bad inneholdende oppløsningen, således at stoffet tilbakeholdt 3% MEAS, beregnet på dets vekt. Det impregnerte stoff ble tørket i en plantørkemaskin uten å strekkes og klippet opp i stykker for tilvirkning av et foldeskjørt. Stykkene ble besprøytet med en mengde vann svarende til 30% av deres egen vekt, forsynt med folder ved hjelp av foldedannere av papir og fiksert ved dampebehandling i 10 minutter i en autoklav ved  $0,56 \text{ kg/cm}^2$  damptrykk. Etter tørring og fjerning av foldedannerne ble skjørtstykkene satt sammen til et skjørt. Skjørtet ble derefter behandlet med thiolharpiks A i en tørrensemaskin på følgende måte.

En oppløsning av perklorethylen inneholdende 4% thiolharpiks A, 0,08% diethylentriamin og 0,20% cumenhydroperoxyd ("Trigonox" K-70) ble tilberedt i tørrensemaskinen. Skjørtet ble neddykket i væsken og eltet i denne oppløsning, hvorefter oppløsningen fikk renne av skjørtet og overskudd av harpiksoppløsning ble fjernet ved sentrifugering inntil skjørtet tilbakeholdt 60% harpiksoppløsning, beregnet

på dets vekt, dvs. 2,4% harpiks og andre behanddeler, i samme mengdeforhold som i oppløsningen. Skjørtet ble derefter trommel-tørket i tørrensemaskinen. Da skjørtet ble tatt ut av maskinen, var det ikke nødvendig med noen ny pressing.

Harpiksen på skjørtet ble tillatt å herde. 7 dager senere, og etter å være vasket i 1 time etter standardmetoden, hadde skjørtet krympet 1% i lengderetningen og intet i bredden. Foldene oppviste en midlere fiksering på 89%, og indeksen for overflateglatthet etter tørring for de flate partier av skjørtet viste seg å være 4 - 5.

#### Eksempler 6 - 14

Disse eksempler viser graden av krympefrihet og varig press som oppnåes med andre polythiolharpikser ifølge oppfinnelsen.

Stoffet som ble benyttet i disse eksempler, var en grå, blandet kamgarnserge av vekt 270 g pr. m<sup>2</sup>, og pH-verdien av den vandige ekstrakt var 7,8. Stoffet ble flat-fiksert under anvendelse av 1,5% monoethanolamin-seskvissulfitt (MEAS), beregnet på stoffets vekt, og ble halv-dekatert i 4 minutter. Stoffet ble klippet opp i prøvestykker, og folder ble fiksert i disse prøvestykker ved at områdene hvor foldene var ønsket, ble påsprøytet en 5%-ig MEAS-oppløsning til 40% væskeopptak, hvorefter foldene ble dannet ved pressing i en Hoffman-pressen under anvendelse av den følgende pressesyklus: 30 sekunders dampbehandling (lokket igjen), 30 sekunders press uten damp (lokket igjen) og vakuumavkjøling (lokket åpent).

På disse pressede, flat-fikserte prøvestykker ble det påført polythiolharpikser fra en perklorethylenoppløsning under anvendelse av polar-ruller som var innstilt således at prøvestykkene opptok 3% harpiks beregnet på deres vekt. Katalysatorene var diethylentriamin (DETA) eller kalsiumnafthenat (CaN), og disse ble benyttet i mengder svarende til 1 - 5 vekt% av den benyttede harpiks. De behandlede prøvestykker ble tillatt å herde ved 20°C og 65% relativ fuktighet og ble underkastet standard-vaskemetoden. Flatekrympningen, indeksen for overflateglatthet etter tørring og den prosentvise fiksering av pressen ble derefter målt. Resultatene er gitt i tabell II.

TABELL II

| Eksempel               | Harpiks | Katalysatorsystem | Tid (dager) | Flatekrympning % | Indeks for overflateglatthet etter tørring | Fiksering av pressen % |
|------------------------|---------|-------------------|-------------|------------------|--------------------------------------------|------------------------|
| 6                      | D       | 5% DETA           | 8           | 0,0              | 4-5                                        | 99                     |
| 7                      | E       | 1% DETA           | 28          | 4,0              | 3                                          | 75                     |
| 8                      | E       | 5% DETA           | 8           | 1,0              | 4                                          | 96                     |
| 9                      | F       | 1% CaN            | 28          | 0,0              | 4-5                                        | 87                     |
| 10                     | F       | 5% CaN            | 8           | 1,0              | 4                                          | 100                    |
| 11                     | G       | 1% CaN            | 14          | 0,0              | 4                                          | 97                     |
| 12                     | G       | 5% CaN            | 14          | 5,5              | 3                                          | 77                     |
| 13                     | H       | 1% CaN            | 21          | 0,0              | 4                                          | 86                     |
| 14                     | I       | 5% CaN            | 14          | 1,5              | 4                                          | 75                     |
| Ubehandlet prøvestykke |         |                   | -           | 14,0             | 1                                          | 17                     |

Det vil sees av disse resultater at behandlingen av stoffet med harpiksene ga utmerket krympefrihet. Dessuten var fikseringen av pressen god, idet samtlige resultater viser en fiksering på 75% eller mer, og de fleste av dem viser en fiksering på 85% eller mer. Disse resultater viser at klesplagg kan gjøres fullt ut maskinvaskbare ved anvendelse av harpiksene ifølge oppfinnelsen. De harpiksbehandlede klesplagg ikke krymper, bibeholder sin overflateglatthet, hvilket tilkjennegis ved indeksen for overflateglatthet etter tørring, og bibeholder pressen etter sterke vaske- og tørkesykluser. De behandlede stoffers grep var meget godt og fyldig og var ikke blitt ruere eller grovere. Stoffets draperingsegenskaper var praktisk talt uendrede.

Tiden for herdning av harpiksene varierte, men det viste seg at man ved å velge katalysatorene etter harpiksene i de fleste tilfeller kunne oppnå den ønskede herdetid. De tider som er angitt i eksemplene, er ikke nødvendigvis de tider det tok for harpiksene å herdes. De angir intervallene mellom påføringen av harpiksen og utførelsen av standard-vaskemetoden, og i mange tilfeller vil den virkelige herdetid være kortere enn det angitte intervall.

Eksempler 15 - 25

Disse eksempler svarer til eksempler 6 - 14, bortsett fra at andre harpikser ble benyttet.

Harpiksene ble påført stoffprøver på samme måte som i eksempler 6 - 14, bortsett fra at de følgende katalysatorsystemer ble benyttet i enkelte tilfeller:

1% DETA + 5% dilaurylperoxyd (DP)

1% CaN + 5% dilaurylperoxyd (DP)

De behandlede prøver ble underkastet standard-testene, og resultatene er oppført i tabell III.

TABELL III

| Eksempel         | Harpiks | Katalysator   | Tid (dager) | Flatekrympning % | Indeks for overflateglatthet ved tørring | Pressfiksering % |
|------------------|---------|---------------|-------------|------------------|------------------------------------------|------------------|
| 15               | J       | 1% DETA/5% DP | 14          | 1,5              | 4                                        | 89               |
| 16               | J       | 1% CaN/5% DP  | 14          | 0,5              | 4-5                                      | 100              |
| 17               | K       | 1% CaN        | 14          | 0,5              | 4-5                                      | 88               |
| 18               | K       | 1% CaN/5% DP  | 14          | 1,5              | 4-5                                      | 89               |
| 19               | L       | 1% CaN        | 14          | 0,0              | 4-5                                      | 75               |
| 20               | L       | 1% CaN/5% DP  | 14          | 3,0              | 4-5                                      | 80               |
| 21               | A       | 1% DETA       | 7           | 0,0              | 4-5                                      | 94               |
| 22               | A       | 1% DETA/5% DP | 7           | 0,5              | 4-5                                      | 88               |
| 23               | M       | 1% CaN        | 21          | 0,0              | 3-4                                      | 76               |
| 24               | N       | 1% DETA       | 21          | 1,0              | 4-5                                      | 90               |
| 25               | N       | 1% CaN        | 21          | 0,5              | 5                                        | 81               |
| Ubehandlet prøve |         |               | -           | 14,5             | 1                                        | 15               |

Disse resultater viser på ny at behandlingen ifølge oppfinnelsen gir klesplagg tilfredsstillende maskinvaskbarhetsegenskaper. Dessuten var grepet bemerkelsesverdig godt, spesielt for stoffene behandlet med thiolharpiks A.

Eksempler 26 - 37

Disse eksempler illustrerer anvendelsen av andre thiolharpikser under andre betingelser.

Stoffet som ble benyttet, var en ullflanell av vekt ca. 170 g/m<sup>2</sup>. pH-verdien av den vandige ekstrakt var 3,1. Flanellen ble polarbehandlet med en oppløsning av thiolharpiksen i perklorethylen, inneholdende 10 vekt% monoethanolamin beregnet på vekten av thiolharpiksen, således at opptaket av thiolharpiksen var 8%. Flanellen ble derefter tørket til dens opprinnelige dimensjoner i 2,5 minutter ved 50°C i en vifteovn og oppbevart ved romtemperatur i de tidsrom som er angitt i tabell IV. De behandlede prøver ble vasket i en "Hoovermatic" vaskemaskin ved 50°C i en vandig oppløsning inneholdende 5 g/liter såpeflak og 2 g/liter vannfritt natriumcarbonat, skyllet i kaldt vann, avvannet i en sentrifugetørker av husholdningstypen og til slutt tørket ved 50°C. De oppnådde resultater er oppført i tabell IV.

Lignende resultater ble oppnådd ved forhåndsredusering eller forhåndsoxydering av flanellen. For å redusere flanellen ble den polarbehandlet til 50% væskeopptak med en vandig oppløsning inneholdende 10 g/liter natriummetabisulfitt ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) og 4 g emulgeringsmiddel I (et addukt av nonylfenol og 9 mol ethylenoxyd) og tørret ved 50°C i en vifteovn i 2,5 minutter. For å oxydere flanellen ble den polarbehandlet til 140% væskeopptak med en vandig oppløsning som pr. liter inneholdt 20 ml hydrogenperoxyd (30%), 1,2 ml maursyre (85%) og 1 g emulgeringsmiddel I, og som var blitt innstilt på pH 3,7 med vandig natriumcarbonat, hvorefter den ble holdt i 4 timer i en polyethylenpose og derefter tørket som tidligere beskrevet.

131946

TABELL IV

| Eksempel   | Thiol-harpiks | Tid (dager) | Flatekrympning % |
|------------|---------------|-------------|------------------|
| 26         | B             | 1           | 12,3             |
|            |               | 9           | 8,7              |
| 27         | C             | 1           | 12,2             |
|            |               | 9           | 5,5              |
| 28         | P             | 1           | 11,7             |
|            |               | 5           | 10,5             |
| 29         | Q             | 1           | 11,3             |
|            |               | 8           | 7,0              |
| 30         | R             | 8           | 12,5             |
| 31         | S             | 6           | 12,3             |
| 32         | T             | 1           | 12,5             |
|            |               | 5           | 11,5             |
| 33         | U             | 9           | 8,7              |
| 34         | V             | 1           | 7                |
|            |               | 8           | 7                |
| 35         | W             | 1           | 9,3              |
|            |               | 5           | 8,5              |
|            |               | 18          | 5,5              |
| 36         | X             | 1           | 6,5              |
|            |               | 8           | 5                |
| 37         | Y             | 1           | 5,5              |
|            |               | 8           | 4,5              |
| Ubehandlet | -             | -           | 23,5             |

Eksempler 38 - 46

Disse eksempler illustrerer hvordan harpiksene ifølge oppfinnelsen gjør strikkevarer maskinvaskbare.

Polythiolharpikser ble påført fra en oppløsning i perklor-ethylen ved polar-behandling til 4% opptak av harpiks på strikkevaren. Strikkevareprøvene var av botany-ull, var strikket på helt enkel måte og hadde en dekkfaktor på 1,1. Strikkevarens væskeopptak ble innstilt på 200%, og efter polar-behandlingen ble prøvene tørket i en trommeltørker ved 60°C.

Som en foreløpig maskinvaskbarhetstest for strikkevarer har det vært foreslått å vaske strikkevarene i 25 liter vaskevæske i 30 minutter i en "Cubex" vaskemaskin og derefter i 60 minutter i 12,5 liter vaskevæske i den samme maskin. De behandlede strikkevareprøver ble følgelig underkastet denne vasketest, som ble utført etter fullstendig herdning av harpiksen. Katalysatoren som ble benyttet, var diethylentriamin i en mengde av 2 vekt%, beregnet på vekten av harpiksen.

De oppnådde resultater er oppført i tabell V.

TABELL V

| Eksempel   | Harpiks | Tid<br>(dager) | Flatekrympning<br>% |
|------------|---------|----------------|---------------------|
| 38         | D       | 22             | 4                   |
| 39         | E       | 22             | 3                   |
| 40         | H       | 5              | -3                  |
| 41         | J       | 2              | 1                   |
| 42         | K       | 25             | 5                   |
| 43         | A       | 7              | -1                  |
| 44         | M       | 10             | 2                   |
| 45         | N       | 2              | 1                   |
| 46         | O       | 2+             | 1                   |
| Ubehandlet | -       | -              | 72                  |

"Cubex"-vaskemaskinen er en internasjonalt tilgjengelig maskin for utførelse av maskinvaskbarhetstester og omfatter en terningformet beholder av rominnhold 50 liter, og som er opplagret i de diagonalt motsatte hjørner og roterer med 60 omdreininger pr. minutt, idet rotasjonsretningen reverseres hvert 5. minutt, med 5 sekunders pause under endringen av rotasjonsretningen.

Eksempel 47

En emulsjon av thiolharpiks A ble tilberedt ut fra de følgende bestanddeler:

|                     |         |
|---------------------|---------|
| Thiolharpiks A      | 3,00%   |
| Emulgeringsmiddel I | 0,30%   |
| Monoethanolamin     | 0,15%   |
| Vann inntil         | 100,00% |

Emulsjonen ble påført ved hjelp av et polar-bad på et stykke grått serge-stoff, som på forhånd var blitt flatfiksert etter fremgangsmåten beskrevet i eksempel 4, bortsett fra at en oppløsning av monoethanolamin ble benyttet som fikseringsmiddel. Stoffet tilbakeholdt 100% emulsjon, beregnet på dets egen vekt. Det impregnerte stoff ble tørret uten å utsettes for noe strekk, og harpiksen ble tillatt å herde. Et par benklær ble tilvirket av stoffet, og benklærnes presser ble fiksert som beskrevet i eksempel 4. Etter å være blitt vasket etter standardmetoden flere dager senere krympet benklærne 0,7% i bredden og 0,8% i lengderetningen, og de hadde videre en indeks for overflateglatthet etter tørring på 5 og en fiksering av pressen på 85%.

I andre forsøk ble en vandig emulsjon av thiolharpiks A tilberedt ved å blande 320 g av denne polythiol med 144 g vann og 16 g emulgeringsmiddel II (et addukt fra en blanding av 1 mol primære alifatisk aminer inneholdende 16 - 18 carbonatomer i molekylet og 70 mol ethylenoxyd). 110 g av denne emulsjon ble blandet med 7,5 g monoethanolamin og 882,5 g vann. Ullflanell ble impregnert med den erholdte oppløsning til 110% væskeopptak, tørret ved 50°C i en vifteovn og derefter oppbevart i 16 dager ved 20°C. Den således behandlede flanell ble vasket i 1 time i en "Hoovermatic" vaskemaskin ved 50°C med en vaskevæske inneholdende 5 g såpeflak og 2 g vannfritt natriumcarbonat pr. liter. Flatekrympningen var 6,5%, mens den ubehandlede flanell krympet 29,7% under de samme vaskebetingelser.

#### Eksempel 48

Et stykke sjirting inneholdende 50% ull og 50% bomull ble flatfiksert med monoethanolamin-seskvissulfitt som beskrevet i eksempel 4. Halvparten av dette stykke og et stykke ubehandlet sjirting ble behandlet i en tørrensemaskin med thiolharpiks A som var tilsatt 2% diethylentriamin (beregnet på vekten av harpiksen), slik at sjirtingen tilbakeholdt 2,5% harpiks, beregnet på dens egen vekt. Etter at harpiksen var blitt tillatt å herde i 7 dager ble det tilvirket to skjørt av disse to stykker harpiksbehandlet sjirting, mens et tredje skjørt ble tilvirket av den sjirting som bare var blitt flatfiksert

og et fjerde skjørt ble tilvirket av den ubehandlede sjirting.

De fire skjørt ble vasket og sentrifugetørret etter standardmetoden. Etter tørking var egenskapene med hensyn til overflateglatthet etter tørkingen som følger:

| Behandling                      | Indeks for overflateglatthet etter tørking |
|---------------------------------|--------------------------------------------|
| Ubehandlet                      | 3                                          |
| Bare flatfiksering              | 2-3                                        |
| Bare thiolharpiks A             | 4                                          |
| Flatfiksering og thiolharpiks A | 4-5                                        |

Resultatene viser den forbedrede overflateglatthet av ull/bomullstoffet når thiolharpiks A benyttes med og uten flatfiksering.

#### Eksempler 49 - 50

Disse eksempler illustrerer maskinvaskbarheten av lammeull og shetlandsgensere.

Genserne ble først skyllet med oppløsningsmiddel og derefter impregnert med en blanding av 4425 g thiolharpiks A, 88,5 g diethylentriamin og 54,6 liter perklorethylen. Etter å være blitt impregnert i 3 minutter ble genserne sentrifugetørret til 60% væskeinnhold, behandlet i en kald trommel i 3 minutter og derefter tørret ved 65 - 70°C i 10 minutter. De behandlede gensere viste liten tendens til filting ved vaskning 3 dager senere i en husholdningsvaskemaskin. Resultatene var som følger:

Vasketest: To 10-minutters vaskeoperasjoner i en "Hoovermatic" vaskemaskin.

| Eksempel | Genser   | % harpiks | % flatekrympning ved filting | % flatekrympning ved filting | % total krympning tørr tilstand-tørr tilstand |
|----------|----------|-----------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------------------------|
| 49       | lammeull | 3,08      | -2,0                         | -3,7                         | -0,7                                          |
| 50       | Shetland | 2,85      | -3,2                         | -6,9                         | -3,2                                          |

Eksempler 51 og 52

Disse eksempler illustrerer anvendelsen av thiolharpiks A for stabilisering av to-trådet jerseyull ved vaskning og for å forhindre krympning som følge av filting.

To-trådet jerseyull ble impregnert i en tørrensemaskin med en oppløsning av 9,65 kg thiolharpiks A og 195 g diethylentriamin i 159 liter perklorethylen. Stykket av to-grådet jersey ble behandlet med harpiksoppløsningen i 3 minutter i en trommel, hvorefter væsken ble tillatt å renne ut av trommelen, og stykket ble sentrifugert med høy hastighet i 7 sekunder til et restvæskeinnhold på 84,5% og deretter tørret ved 50°C i 12 minutter. Den behandlede jersey viste seg å ha et behagelig, mykt grep og å være godt stabilisert mot krympning som følge av relaksasjon og utmerkede antifilting-egenskaper etter vaskning 3 dager senere.

Vasketest:

- (a) Relaksasjon - 15 minutter bløtlegging i ro, derefter 5 minutter i "Cubex"-vaskemaskinen.
- (b) Vaskning - 1 time i "Cubex"-vaskemaskinen med 12,5 liter vaskevæske.

| Eksempel   | % harpiks | % krympning ved relaksasjon | % flatekrympning ved filting |
|------------|-----------|-----------------------------|------------------------------|
| 51         | 3,2       | 5,4                         | 1,5                          |
| 52         | 2,8       | 5,6                         | 1,6                          |
| Ubehandlet | 0,0       | 13,2                        | 16,3                         |

Eksempel 53

Dette eksempel viser vandig påføring av thiolharpiks A på en strikkevare for å oppnå krympefrihet.

150 g thiolharpiks A og 22,5 g emulgeringsmiddel I ble blandet ved hjelp av et hurtiggående røreverk, hvorefter 327,5 g vann langsomt ble tilsatt for å danne en stabil emulsjon. Denne 30%-ige emulsjon ble derefter fortynnet til 3%, hvorefter 5% diethylentriamin, beregnet på harpiksens vekt, ble tilsatt som katalysator. Et botany-stoff med dekkfaktor 1,1 ble ført gjennom et polar-bad av emulsjonen og tørket i en trommel ved 60°C. Det behandlede stoff

ble tillatt å herde ved romtemperatur. Vasketestene som ble utført 14 dager senere, viste at behandlingen ga utmerket krympefrihet.

| Eksempel   | % harpiks | % flatekrympning ved filting                    |                                                                                               |
|------------|-----------|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
|            |           | 30 min. i "Cubex"<br>(25 liter vaske-<br>væske) | 30 min. i "Cubex"<br>(25 liter vaske-<br>væske) + 1 t i<br>"Cubex" (12,5 liter<br>vaskevæske) |
| 53         | 3,0       | 0,4                                             | 2,1                                                                                           |
| Ubehandlet | 0,0       | 38,3                                            | 72,0                                                                                          |

#### Eksempel 54

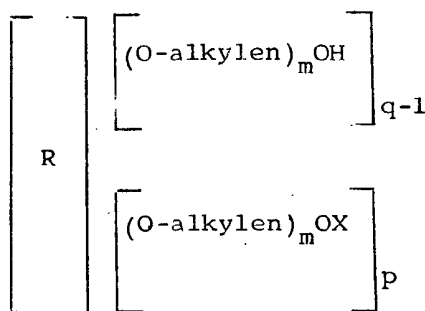
Et stykke grå kamgarn-serge, som var blitt flatfiksert med monoethanolamin-seskvisulfitt (MEAS) som beskrevet i eksempel 4, ble presset i varpretningen ved påsprøyting på stoffet av en 5%-ig oppløsning av MEAS, slik at det tilbakeholdt 40% oppløsning i området hvor pressen skulle dannes, bretteing og pressing i en Hoffman-presse under anvendelse av syklusen: 20 sekunders dampbehandling (lokket igjen), 20 sekunders pressing uten damptilførsel (lokket igjen) og 10 sekunders vakuumavkjøling (lokket åpent).

Prøven ble behandlet med en oppløsning i perklorethylen av like store mengder av thiolharpiks A og "Synthappret" LKF. Prøven ble behandlet således at 0,75% thiolharpiks A og 0,75% "Synthappret" LKF ble tilbakeholdt på stoffet. Straks etter at oppløsningsmidlet var fordampet, ble stoffet vasket under standardbetingelser og stoffet underkastet standardtestene. Resultatene var de følgende: Krympning = 0,5%; indeks for overflateglatthet etter tørring = 5; fiksering = 100%.

Det behandlede stoffs grep var bedre enn for stoffet som var behandlet slik at det tilbakeholdt utelukkende 1,5% "Synthappret" LKF. Harpiksen herdet raskt, og selv 7 dager senere var harpiksbadet fortsatt anvendbart og ga tilsvarende resultater.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for å gjøre keratinholdig fibermateriale eller tekstiler krympebestandige og gi disse varig pressbibeholdelse, idet en polythiolharpiks anbringes på fiberen eller tekstilet og herdes på dette, k a r a k t e r i s e r t v e d at der anvendes en polythiolharpiks som inneholder 3 - 6 thiolgrupper pr. molekyl og har en molekylvekt mellom 400 og 10.000, og har formelen:



hvor m, p og q hver betegner et helt tall,

m er minst 1,

p er 2 - 6,

(p + q) = 3 - 7,

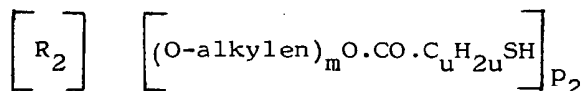
idet hver "alkylen"-gruppe inneholder en kjede med 2 - 6 carbonatomer mellom på hverandre følgende oxygenatomer og de kan være substituert med fenyl- eller klormethylgrupper,

R er en alifatisk gruppe med minst 2 carbonatomer, og

X er en alkyl- eller alkanoylgruppe som inneholder minst én thiolgruppe.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at der anvendes en polythiolharpiks med formelen:



hvor R<sub>2</sub> er en alifatisk hydrocarbongruppe med 3 - 6 carbonatomer,

"alkylen" og m er som ovenfor angitt,

p<sub>2</sub> er et helt tall fra 3 - 6, og

u er 1 eller 2.