

NORGE



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

Utlegningskrift nr. 116628

Int. Cl. D 06 m 3/06 Kl. 8 k-1/20

Patentsøknad nr. 167 557 Inngitt 3. IV 1967
Søknaden alment tilgjengelig fra 1. VII 1968
Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 28. IV 1969
Prioritet begjært fra: 6. IV 1966 USA, nr. 540 487

Tee-Pak, Inc., (a Corporation of Illinois), 2 North Riverside Plaza, Chicago, Illinois, USA.

Oppfinnere: Douglas J. Bridgeford, 206 Prairie, Danville, Ill., og
Albin F. Turbak, 215 Denvale, Danville, Ill., USA.

Fullmektig: Dr. ing. Harald Aarflot.

Fremgangsmåte for behandling av ull.

Foreliggende oppfinnelse vedrører fremstilling av ullfiberprodukter som er behandlet med cellulose- eller andre polymere alkoholderivater som er fremstilt i henhold til fremgangsmåtene som er angitt i britisk patent 981 362 eller britisk patent 1 055 086.

De ovenfor nevnte patenter beskriver flere billige fremgangsmåter for dekaustisering av viskose og andre polymere alkoholxantater. Britisk patent 981 362 angir fremgangsmåter, ved hvilke alkaliske oppløsninger av forskjellige polymere alkoholxantater dekaustiseres ved dialyse eller ved behandling med ionutvekslings- eller retarderingsmaterialer. Dekaustrerte oppløsninger er noe uøkonomiske å fremstille for industrielt bruk når de fremstilles på et annet sted enn der xantatoppløsningen ble fremstilt. I britisk patent 1 055 086 beskrives en fremgangsmåte ved hvilken dekaustiserte oppløsninger av polymere alkoholxantater, som cellulose, stivelse, amylose,

dekstran, sukkerarter, polyvinylalkohol, polyalylalkohol etc., kan overføres til findelte faste, stabile produkter ved forstøvningstørking. De dekaustiserte oppløsningene (som er blitt fremstilt med lavt alkali-innhold, eller som er blitt dekaustisert til en pH-verdi mindre enn 13) underkastes forstøvningstørking med et stort volum meget tørr oppvarmet luft ved en temperatur på minst 38°C for å fremstille et pulverformet polymeralkoholxantat-produkt som i alt vesentlig er tørt og stabilt og som har en substitusjonsgrad på minst 3 pst. (substitusjonsgraden er uttrykt som prosentvis substitusjon i hele molekylet).

Det har vist seg at de tørre, dekaustiserte xantatpulvere som kan fremstilles på denne måten, kan oppløses eller dispergeres i vann eller andre oppløsningsmidler, eller de sveller ut i tilstrekkelig grad ved blanding med vann slik at de er nyttige for behandling av ullfibre for antikrympe-behandling og for andre formål.

De dekaustiserte xantatoppløsninger er på lignende måte nyttige for behandling av ullfibre.

De dekaustiserte xantatoppløsningene som er fremstilt som angitt i britisk patent 981 362 og de dekaustiserte xantatoppløsninger som er gjendannet fra forstøvningstørkede, dekaustiserte xantatpulvere, fremstilt i henhold til britisk patent 1 055 086 har vist seg å være særlig nyttige ved utførelsen av foreliggende fremgangsmåte. Før behandlingen av ullen vaskes eller behandles den på annen måte for å fjerne naturlige oljer eller voks eller den kan oksyderes eller behandles mekanisk for å gi den en forbedret overflate for vedhengning av cellulosebelegget, eller den kan som nevnt behandles med en grunning av et klebende middel som et isocyanat-bindemiddel for å tilveiebringe forbedret vedhengning av cellulosebelegget.

Foreliggende fremgangsmåte går således ut på behandling av ull for å gjøre produkter av ull krympefrie og/eller gi dem permanent press, og fremgangsmåten er karakterisert ved at ullfibre, -garn eller -stoffer bringes i kontakt med en oppløsning av et dekaustisert xantat av et polysakkarid eller av en polymer alkohol, hvorefter polysakkaridet eller den polymere alkohol på i og for seg kjent måte regenereres på ullen.

Oppløsningen av det dekaustiserte xantat som anvendes ved fremgangsmåten, er fordelaktig en oppløsning av et alkalicellulosexantat, amylosexantat, dekstranxantat, polyvinylalkoholxantat eller polyallylalkoholxantat, fra hvilken oppløsning det meste av alkaliet er blitt fjernet eller overført til en ikke-alkalisk form. Oppløsningskonsentrasjon og kontakttiden er fordelaktig slik at man oppnår en opptagelse av cellulose eller en annen polymer på 0,1—10 vektprosent på ullen.

Ved en utførelsesform av fremgangsmåten forsynes ullen før behandling med oppløsningen med et grunningsbelegg av et organisk polyisocyanat. Fordelaktig arbeider man videre på den måte at ullen «pufres» eller titreres til en mildt alkalisk pH-verdi før behandlingen med den nevnte oppløsning.

Det skal bemerkes at behandlingen av ull med en kaustisk oppløsning av et polymert alkoholxantat slik som viskose resulterer i en meget vesentlig nedbrytning av ullen, som en følge av kjemisk innvirkning på ullen av natriumhydroksydet.

Dekaustiseringen av polymere alkoholxantatoppløsninger nedsetter i vesentlig grad dannelsen av biprodukter ved regenerering av den polymere alkoholen. De dekaustiserte polymere alkoholxantatoppløsningene kan regenereres ved behandling med syre, på samme måte som de kaustiske eller urensede materialer. De dekaustiserte oppløsningene kan imidlertid regenereres ved syrebehandling for å gi regenererte materialer som har et meget lavere innhold av biprodukter enn materialer som har blitt regenerert fra urensede oppløsninger. Videre kan dekaustiserte xantatoppløsninger regenereres ved varme for å gi produkter som stort sett er fri for biprodukter. Anvendelsen av dekaustiserte xantater som ull, resulterer også i frem-

stilling av meget forbedrede cellulosebehandlede produkter.

De dekaustiserte oppløsningene er noe termisk ustabile og har en tendens til å gelere ved lagring i lengre tid. Når oppløsningene forstøvningstørkes, som angitt i britisk patent 1 055 086, er det fremstilte tørre, faste pulver stabilt ved romtemperatur i lengre tid og nesten i det uendelige når det avkjøles. Når det stabile, faste, dekaustiserte xantatpulver oppløses på ny, fåes oppløsninger som i alt vesentlig er de samme som de dekaustiserte oppløsningene før forstøvningstørkingen og som er nyttige ved fremstilling av filmer eller fibre, som tilsetningsstoffer for våt- eller tørrstyrken for papir, for behandling av ullfibre, garn og stoffer som vil bli beskrevet nedenfor.

I mange år har det vært et stort behov for en behandling for modifisering av ull for å gjøre fibre, garn og stoffer motstandsdyktige mot krympning under vask. I alminnelighet når ullstoffer vaskes eller bare bringes i kontakt med vann eller vandige oppløsninger, finner det sted en krympning som omfatter (1) mekanisk relaksasjon av fibre eller at et vevet eller strikket stoff og (2) filting av de enkelte ullfibre. Relaksasjonskrympningen eller behandlingen er den som finner sted ved enkel kontakt med vann og er i store trekk reversibel. Krympningen som resulterer fra filting er en irreversibel krympning som medfører permanent forandring av ullen.

Det er gjort et stort antall forsøk for å behandle ull for å gjøre den motstandsdyktig mot krympning. Ull er blitt behandlet med forskjellige oksydasjonsmidler for å modifisere fibrenes overflate og for å gjøre dem motstandsdyktige mot krympning. En av de mer effektive behandlingsmåter anvender stoffer som forårsaker grenseflatekondensasjon på overflaten av ullfibre. Denne behandling medfører dannelsen av polymerer in situ på overflaten av ullen og er rimelig virkningsfull (behandling med lignende forhåndsformede polymerer er uten virkning). Grenseflatekondensasjonen er imidlertid relativt kostbar og vanskelig å utføre.

Det har vist seg at behandling av ullfibre, garn eller stoffer (fortrinnsvis apreterte stoffer) med oppløsninger av dekaustiserte polymere alkoholxantater, fremstilt som beskrevet i eksemplene ovenfor, medfører at ullen gjøres krympefast. Behandlingen med de dekaustiserte xantatoppløsningene kan finne sted etter at ullen er vasket eller oksydert eller behandlet på annen måte for å gjøre fiberoverflaten mer mottagelig for cellulosebelegget eller belegget av i en annen polymer alkohol, eller den kan gis et grunningsbelegg av et klebemiddel som et diisocyanat som får den regenererte cellulosen eller polymere alkohol til å klebe fastere til ullfibre. Oppløsningene av dekaustiserte polymere alkoholxantater kan påføres ullfibre, garnene eller stoffene ved enkel nedsenkning av ullen i oppløsningen, etterfulgt av tørkning for å regenerere cellulosen eller annen polymer alkohol på fiberoverflaten, eller av en etterfølgende syrebehandling for å iverksette en slik regenerering av cellulosen eller annen polymer alkohol. Be-

handling av ull med dekaustiserte polymere alkoholxantater for å gi påføringer av regenerert polymer-alkohol i et område fra omkring 0,1 til 10 pst. eller høyere, basert på vekten av ullen, gjør ullen i alt vesentlig helt motstandsdyktig mot valkings- eller filtingskrympning, det vil si irreversibel krympning som finner sted under vask, og i vesentlig grad nedsettes relaksasjons- eller behandlingskrympningen som finner sted som en følge av kontakt med vann og som kan gjenvinnes ved strekning av stoffet. Den nøyaktige mekanisme ved hvilken behandling med dekaustiserte polymere alkoholxantater forårsaker krympfasthet er ikke helt forstått. Denne behandling er imidlertid virkningsfull for beleggning av fibre og kan således jevne eller glatte overflaten og nedsette den differensielle friksjon, eller kan danne belegg mellom ujevnheter («scales») på de enkelte fibre og således motvirke sammenskyvningen («telescoping») av fibre og eliminere filtingen av fibre. Begge disse mekanismene kan forklare krympfastheten av ull ved denne fremgangsmåte, eller forklaringen kan bli funnet etter ytterligere undersøkelser.

I litteraturen synes det ikke å være noen universell standard for god krympfasthet av ullstoffer. Et ullstoff som krever å være krympfast, må imidlertid generelt ha en filtingskrympning på mindre enn 6 pst. etter ti 75 minutters vaskebehandlinger ved 40°C. Ideelt sett vil en effektiv antikrympebehandling eliminere både behandlings- og filtingskrympning. Forsøkene på å gjøre ullstoffer krympfaste ved behandlinger i henhold til foreliggende oppfinnelse har som mål å nedsette filtings- eller valkingskrympningen til en verdi som ikke overstiger 3 pst. av stoffets flateinnhold og å nedsette behandlings- eller relaksasjonskrympningen til en verdi som ikke er høyere enn 15 pst. Veve-riet kan kompensere for behandlings- eller relaksasjonskrympning ved å veve stoffet mindre tett, men det foretrekkes å holde behandlings- eller relaksasjonskrympningen av stoffene på et minimum.

Ved studiet av virkningen av behandlingen av ull med dekaustiserte oppløsninger av polymere alkoholxantater omfatter den generelle fremgangsmåte som ble fulgt, bruk av forskjellige prøver ullstoff med 25,4 cm kvadrater avmerket på stoffets overflate for måling av krympning under behandling og den etterfølgende vask. Prøvene ble behandlet med de dekaustiserte polymere alkoholxantatoppløsninger under bruk av forskjellige fremgangsmåter. I de fleste tilfellene fant påføringen av oppløsningen sted ved en fremgangsmåte som omfattet nedsenkning, utpressing og tørking. Stoffet ble nedsenket i oppløsningen i 5 minutter, utpresset ved å føre det gjennom en klemvalse for å fjerne overskuddet av oppløsningen, og tørket ved opphetning i 15 minutter ved 90°C etterfulgt av herdning natten over ved 40°C. Varianter ved denne fremgangsmåte omfattet forbehandling av ullen med oksydasjonsmidler eller med grunningsbelegg av klebemidler som diisocyanater. Etter tørking ble de herdete prøvene strøket omhyggelig for å fjerne eventuelle skrukker og

for å forbedre grepet. Prøvene ble deretter vasket i 5 minutter ved 25°C for å fjerne biprodukter, omveltningstørket ved 55—60°C og målt for å fastslå behandlings- eller relaksasjonskrympningen.

De apreterte prøvene ble vasket i 75 minutter ved 45°C i vanlige vaskerimaskiner, omveltningstørket og målt. Den prosentvise krympning ble beregnet etter hver vaskebehandling. Da prøvene var vasket i ialt 750 minutter (ti vaskebehandlinger), ble forsøket avbrutt, og prøvene ble verdsatt ved at man tok i betraktning behandlingskrympning eller relaksasjonskrympning, valkings- eller filtingskrympning og samlet krympning (relaksasjons- og filtingskrympning).

De følgende eksempler illustrerer de forskjellige fremgangsmåter for behandling av ull i henhold til foreliggende oppfinnelse.

Eksempel 1.

Et 33 cm kvadratisk ullstykke ble på overflaten merket med 25,4 cm kvadrater med merkeblekk før behandlingen. Det ble fremstilt en oppløsning av dekaustisert natriumcellulosexantat som hadde en cellulosekonsentrasjon på 1,3 pst. og en pH-verdi på omtrent 10,3 umiddelbart etter fremstillingen. Denne oppløsning kan fremstilles ved å dekaustisere en fortynnet viskose ved dialyse eller ved ioneutveksling med en kationutvekslingsharpiks i syreformen eller med en anionutvekslingsharpiks i saltformen eller med en ioneretarderingsharpiks, som beskrevet i britisk patent 981 362, eller ved å oppløse et dekaustisert cellulosexantatpulver fremstilt ved forstøvningstørkning av dekaustisert viskose som angitt i britisk patent 1 055 086.

Ullen ble nedsenket i xantatoppløsningen i omkring 5 minutter. Det ble iaktatt at oppløsningen ikke trengte særlig raskt inn i ullen, og 5 minutter var nødvendig for fullstendig gjennomfuktning av stoffet. Det ble ikke brukt noe fuktmiddel i oppløsningen.

Ullstoffet ble deretter langsomt ført gjennom en vanlig vrinmaskin som var innstilt for å gi en vask-opptagelse på omkring 160 pst. Ullstoffet ble deretter anbrakt i noen få minutter i et tørkeskap ved omkring 40°C for å begynne den termiske regenerering av cellulosexantatet. Etter omkring 30 minutter da ullen var delvis tørket, ble den anbrakt i et tørkeskap med luft-sirkulasjon ved en temperatur på 105°C og fjernet igjen så snart som den føltes tørr. Stoffet hadde opptatt 2 pst. cellulose basert på vekten av ullen.

Stoffet ble deretter vasket i 12 minutter ved 60°C, skylt i varmt vann og lufttørret. Stoffet ble deretter vasket i ytterligere 12 minutter ved 70°C, skyllet i varmt vann, sentrifugert og deretter hurtigtørket i varm luft i 15 minutter. Deretter ble stoffet vasket i 8 minutter i en vaskemaskin under betingelsene for vasking av bomull, skylt i varmt vann og tørket i et tørkeskap ved 100°C og strøket. Ved slutten av den tredje vaskebehandlingen ble det målt en relaksasjonskrympning av overflaten på omkring 2,59 pst.

Eksempel 2.

I et ytterligere forsøk ble fremgangsmåten fra eksempel 1 gjentatt med den unntagelse at en fortynt viskose erstattet det dekaustiserte natriumcellulosexantat som ble anvendt i det foregående eksempel. Ved dette forsøket ble ullen gjennomfuktet hurtigere med viskose enn med den dekaustiserte oppløsningen i det foregående eksempel. Det behandlede ullmaterialet ble raskt tørket i luft og deretter ført inn i en sur oppløsning for å nøytralisere fri alkali og for å regenerere cellulose på stoffet. Det behandlede stoff ble vasket i kaldt vann og lufttørret.

Det ble iaktatt at ullen som var behandlet med viskose var meget stiv, og at fibre alle oppviste loaktighet og filting, noe som antagelig skyldtes nærvær av sterk alkali i viskosen. Da stoffstykkene ble vasket ved en vaskebehandling under betingelsene for vasking av bomull, var krympningen omkring 20 pst. etter den første vaskebehandling sammenlignet med 0 pst. krympning for den første vaskebehandling i eksempel 1.

Et ytterligere forsøk ble utført hvor ullen ble mett med viskose og cellulosen regenerert på termisk måte som i eksempel 1. Da ullen som inneholdt viskosen, ble tørket ved 40°C i 2 timer og vasket, viste det seg at den hadde mistet det meste av sin styrke. Tilsynelatende angriper den fri alkali i viskosen ullen meget alvorlig under tørkningen.

Eksempel 3.

En prøve på en 252 g/m dobbeltstrikket rød ull ble behandlet i henhold til foreliggende oppfinnelse. Ullen ble dyppet i en oppløsning av dekaustisert natriumcellulosexantat (2,5 pst. cellulose-innhold) med en pH-verdi på 10, utpresset i en klemvalse og tørket som beskrevet tidligere. Stoffet hadde tatt opp 2,5 pst. cellulose.

Etter 325 minutters vasking ved 40°C (5 atskilte 75 minutters vaskebehandlinger med tørking mellom vaskebehandlingene) oppviste stoffet en filtingskrympning på 3,9 pst. basert på den målte flatereduksjon av et 25,4 cm kvadrat som var avmerket med merkeblekk på stoffets overflate før behandlingen. Da et ubehandlet sammenligningsstoff ble vasket på samme måte i 325 minutter, ble det målt en filtingskrympning på 53,1 pst. (basert på overflaten av stoffet).

Eksempel 4.

Et ufarget garn av ren ull ble håndstrikket til et stoff og presset til normal maskestørrelse. Denne prøven ble gjennomfuktet i en oppløsning av dekaustisert natriumcellulosexantat med et innhold på 2,5 pst. cellulose og en pH-verdi på 10 som i eksempel 3. Stoffet ble utpresset for hånd for å fjerne oppløsnings-overskuddet, deretter presset til et 20,3 x 25,4 cm rektangel og herdet over natt ved værelsestemperatur. Stoffet hadde tatt opp 2,4 pst. cellulose.

Det håndstrikkede, behandlede stoffet ble

vasket som i de ovenfor angitte eksemplene og etter 325 minutters vasking (5 atskilte 75 minutters vaskebehandlinger med tørking mellom vaskebehandlingene), hadde stoffet øket sitt areal med 7,9 pst. I tilfellet med det håndstrikkede stoffet var det således i virkeligheten funnet sted en strekning av stoffet ved den etterfølgende vaskebehandlingen, og filtingskrympningen var i virkeligheten negativ.

Eksempel 5.

Et kjoletøy av blandede stoffer som utgjorde 85 pst. ull og 15 pst. nylon, ble stabilisert mot filtings- og relaksasjonskrympning ved fremgangsmåten som angitt i de tidligere eksempler. Stoffet ble dyppet i en oppløsning av dekaustisert natriumcellulosexantat, utpresset mellom klemvalser og tørket som angitt ovenfor. Stoffet hadde tatt opp 2,2 pst. cellulose.

Det behandlede stoff ble underkastet 750 minutters vasking (ti 75 minutters vaskebehandlinger med mellomliggende tørking) ved 40°C under hurtig omrøring. Etter denne behandlingen var krympningen mindre enn 5 pst. av overflaten. Sammenligningsprøver som ble underkastet den samme vaskebehandlingen oppviste krympninger på over 30 pst. basert på overflaten av prøvene.

Eksempel 6.

Et 100 pst. ull, ikke-valket krympet, panamabundet, 296 g/m, stoff ble behandlet med en oppløsning av dekaustisert natriumcellulosexantat (pH 10) som beskrevet i det foregående eksempel. Denne behandling var virkningsfull for å gi en celluloseopptagelse på 2,4 pst. basert på vekten av ullen. Ullproduktet var mykt og hadde et godt grep.

Etter 750 minutters vasking ved 40°C oppviste det behandlede materiale 0 pst. samlet krympning og 0 pst. filtingskrympning. En ubehandlet sammenligningsprøve oppviste en samlet krympning på 27 pst. etter 750 minutters vasking.

Eksempel 7.

Et 100 pst. ullkrepp-stoff ble behandlet med en oppløsning av dekaustisert natriumcellulosexantat (fremstilt ved å oppløse et dekaustisert natriumcellulosexantat forstøvningsstørket pulver i vann med et celluloseinnhold på omkring 3 pst.). Stoffet ble nedsenket i oppløsningen, presset gjennom klemvalser og tørket slik som i de forannevnte eksemplene. Etter 750 minutters vasking ved 40°C med mellomliggende tørking krympet overflaten av prøven med 14 pst. sammenlignet med en krympning på 54 pst. for en ubehandlet sammenligningsprøve etter lignende vaskebehandling.

Den samme fremgangsmåte for ullbehandlingene ble gjentatt med den unntagelse at ullen på forhånd ble holdt nedsenket i en time ved omkring 40°C i en 1 molar hydrogenperoksyd-oppløsning som inneholdt 0,8 vektprosent tetranatriumpyrofosfat. Vektforholdet mellom

peroksydoppløsningen og stoffet var 30 : 1 og oppløsningen ble holdt på pH-verdien 10 ved tilsetning av mindre mengder ammoniakk. Etter utlutning i peroksyd-oppløsningen ble stoffet nedsenket i 15 minutter i 0,5 pst. eddiksyre og tørket ved 105°C. Etter denne forutgående peroksyd-behandling ble stoffet behandlet med en oppløsning av dekaustisert natriumcellulosexantat som beskrevet ovenfor for å gi den samme celluloseopptagelse (2,7 pst.) i ullen. vasket i 750 minutter som beskrevet ovenfor, og den viste seg å ha 13 pst. behandlings-krympning og 2 pst. strekning (en negativ filtingskrympning) under vaskebehandlingen. Denne behandlingen har den virkning at den stabiliserer ullen fullstendig mot filtingskrympning under de hårdeste vaskebehandlinger.

Eksempel 8.

I dette eksemplet ble et uniformsulltøy bestående av 85 pst. ull og 15 pst. nylon behandlet for å nedsette krympningen. Den ubehandlede ullen oppviste 23,5 pst. samlet krympning og 11,2 pst. filtingskrympning etter 750 minutters vasking i vann ved 40°C med tørking mellom vaskebehandlingene.

Ull-nylonstoffet viste seg å være noe surt og ble derfor titrert eller pufret til pH-verdien 10 før behandling. Ullen med pH-verdien 10 ble dyppet i en oppløsning av natriumcellulosexantat for å gi en opptagelse på 3,5 pst. cellulose i ullen etter at denne var ledet gjennom utklemningsvalser og tørket. Den behandlede ullen ble underkastet 750 minutters vasking i vann ved 40°C med tørking mellom vaskebehandlingene, og den viste seg å ha en total krympning på 7,2 pst. og en filtingskrympning på 1,2 pst. Denne behandlingen stabiliserte ullen for relativt harde vaskebehandlinger. Det må legges merke til at buffering av ullen til pH-verdien 10 var i seg selv ikke tilstrekkelig til å gjøre ullen krimpfast.

Eksempel 9.

En serie forsøk ble utført på en hvit, valkekrympet, 100 pst. ull, ufarget Georgia-flanell med en vekt på 217 g/m. Dette materialet, skjønt det kunne stabiliseres temmelig lett, ble underkastet en lang rekke forsøk. Grunnen til valget av dette materialet som standard, var at tidligere arbeide var blitt utført med et ben-farget Georgia-flanell. Ved å anvende et ufarget materiale var det mulig å redusere antallet variable og ukjente størrelser.

Det ufargede stoffet ble dyppet i en oppløsning av dekaustisert natriumcellulosexantat (for å gi en opptagelse av 2,5 pst. cellulose i stoffet), ført gjennom utpressingsvalser og tørket slik som i tidligere eksempler. Denne behandlingen hadde den virkning at den halverte den samlede krympning og nedsatte filtingskrympningen med en faktor lik 3, etter 750 minutters vasking. Sammenligningsprøven oppviste en filtingskrympning på 22 pst. etter 750 minutters vasking, mens den behandlede prøven krøp bare

med 7 pst. Samlet krympning ble nedsatt fra 40 pst. for sammenligningsprøven til 20 pst. for den behandlede prøve.

Eksempel 10.

Fremgangsmåten i eksempel 9 ble gjentatt med den unntagelse at et fuktemiddel, dioktylsulfosuccinat, ble tilsatt natriumcellulosexantat-oppløsningen som et forsøk på å forbedre oppløsningens gjennomtrengning i stoffet. Tilsetningen av fuktemidlet forandret ikke i vesentlig grad virkningen av natriumcellulosexantat-oppløsningen for behandling av krimpfastheten.

Eksempel 11.

Fremgangsmåten fra eksempel 9 ble gjentatt med et forsøk på å fornerte cellulosen med ullen under anvendelse av et polymert aldehyd, dialdehydstivelse. Bruk av det polymere aldehyd forbedret ikke i vesentlig grad virkningen av natriumcellulosexantat-oppløsningen for behandling av krimpfastheten.

Eksempel 12.

Fremgangsmåten fra eksempel 9 ble gjentatt med modifisering. Cellulosen ble påført ullen ved bruk av to atskilte natriumcellulosexantatbad, det ene ble holdt på pH-verdien 10, og det annet holdt på pH-verdien 6. Den samlede celluloseopptagelse ved denne behandling var 2,2 pst. Denne behandlingen ga et stoff som hadde en total krympning på 12,3 pst. og krympning på 2,8 pst.

Eksempel 13.

Fremgangsmåten fra eksempel 9 ble gjentatt med den unntagelse at formaldehyd eller en blanding av formaldehyd og ammoniumklorid ble tilsatt til oppløsningen som et forsøk på å fornerte cellulosen og ullen. Denne behandlingen forbedrer ikke resultatene som ble oppnådd i eksempel 9, og det viste seg at større mengder av det ene eller begge de tilsatte stoffer i virkeligheten øket stoffets krympningstendens.

Eksempel 14.

Fremgangsmåten i eksempel 9 ble modifisert ved å gi ullstoffet et grunningsbelegg med et diisocyanat-klebemiddel. Det ble utført forsøk hvor stoffet ble behandlet med (a) 0,05 vektprosent dianisidindiocyanat i metylklorid, (b) 0,5 vektprosent tolylendiisocyanat i aceton eller (c) 0,05 vektprosent difenylen-p,p'-diisocyanat i aceton. Stoffet ble gjennomfuktet i en av de før nevnte oppløsninger og ført gjennom en vrimaskin som var innstilt for å unngå opptagelser av diisocyanat høyere enn 0,1 pst. Oppløsningsmidlet ble deretter fordampet ved 60°C og materialet ble behandlet ved nedsenkings-utpressings-tørkemethoden. De forskjellige isocyanat-oppløsningene lot til å være like virkningsfulle for overflatebehandling. I tillegg til fremgangs-

måtene ovenfor ble de følgende varianter av diisocyanatbehandlingene foretatt:

(a) Et ullmateriale for sammenligning ble behandlet med diisocyanat-oppløsningen og tørket uten å bli underkastet noen videre behandling.

(b) Stoffet ble fuktet i isocyanatoppløsning og overskuddet av oppløsningsmidlet ble fordampet til tørrhet før påføring av den dekaustiserte natriumcellulosexantatoppløsningen.

(c) Stoffet ble fuktet med isocyanat-oppløsning og bare omtrent halvparten av oppløsningsmidlet ble fordampet før behandlingen med den dekaustiserte natriumcellulosexantatoppløsning.

(d) Stoffet ble fuktet med isocyanat-oppløsning og øyeblikkelig behandlet med dekaustisert natriumcellulosexantat-oppløsning.

(e) Stoffet ble behandlet med et isocyanat som var emulgert i vann i stedenfor å være oppløst i et organisk oppløsningsmiddel.

(f) Stoffet ble behandlet med en dekaustisert natriumcellulosexantat-oppløsning som inneholdt et isocyanat emulgert i denne.

Det viste seg at isocyanatene lot til å være like virkningsfulle som et grunningsbelegg for påføringen av natriumcellulosexantat-oppløsninger på ullstoffet. Emulgering av isocyanat i den dekaustiserte natriumcellulosexantat-oppløsning muliggjorde behandling i ett bad og lavere omkostninger med hensyn til oppløsningsmidler, og ga den mest virkningsfulle behandling av krympefastheten. Ved denne behandling utgjorde filtingskrympningen fra 0,5 til 3,1 pst. etter 750 minutters vaskebehandling. Da krympefasthetsbehandlingen var nesten fullstendig, ble det iaktatt mindre forandringer av overflatearealet fra vaskebehandling til vaskebehandling. Følgelig er området på 0,5 til 3,1 pst. filtingskrympning omtrent innenfor eksperimentelle feil.

Eksempel 15.

Fremgangsmåten fra eksempel 9 ble gjentatt med den unntagelse at ullen ble bufferet eller titrert til pH-verdien 10 før påføringen av natriumcellulosexantat-oppløsningen. Ved en celluloseopptagelse på 3 pst. i stoffet viste det behandlede produkt seg å ha en filtingskrympning på mindre enn 1 pst. etter 750 minutters vasking. Behandlingskrympningen for dette stoffet var omkring 18 pst. Behandlingskrympningen kan imidlertid lett nedsettes ved behandling i en spennramme eller ved anvendelse av et mer løst vevet materiale.

Eksempel 16.

I nok et forsøk ble fremgangsmåten fra eksempel 9 fulgt med den unntagelse at stoffet ble dyppet i HCl med pH-verdien 1 etter at det var delvis tørket for å regenerere cellulosen på ullen. Denne behandlingen ga et stoff som hadde en samlet krympning på 24 pst. og en filtingskrympning på 7,9 pst. Etter at stoffet var tatt opp av den sure oppløsningen, ble det imidlertid iaktatt små partikler cellulosegel flytende i badet. Disse partiklene var åpenbart frigjort fra

stoffet under syrebehandlingen. Det ble derfor trukket den slutning at det ikke kunne oppnås noen vesentlig fordel ved sur regenerering av cellulosen på ullen sammenlignet med termisk regenerering.

Eksempel 17.

Ullstoff som anvendt i eksempel 9 og etterfølgende eksempler ble bufferet til pH-verdien 10, behandlet med et isocyanatgrunningsbelegg, neddyppet i to dekaustiserte natriumcellulosexantat-oppløsninger med henholdsvis pH-verdien 10 og en pH-verdien 6, utpresset og tørket.

Ullen som var behandlet på denne måte, ble vasket i 750 minutter ved 40°C med tørkning mellom de enkelte vaskebehandlinger og ga 15 pst. total krympning og -1,2 pst. filtingskrympning (1,2 pst. forlengelse).

Eksempel 18.

I et ytterligere forsøk ble ullstoffet som ble brukt i eksempel 9 og de etterfølgende eksempler behandlet ved en flertrinns-behandling. Stoffet ble først dyppet i en fortynt oppløsning (0,5 pst. dekaustisert natriumcellulosexantat) og cellulosen ble delvis regenerert i stoffet ved å utsette stoffet for varme i kort tid. Stoffet ble deretter på ny dyppet i oppløsningen og opphetet på ny 8 ganger. Denne behandlingen hadde den virkning at den ga fullstendig krympefasthet mot filtingskrympning. Denne behandlingen kan beskrives som krympingsstabilisering ved påføring av flere tynne celluloselag på ullfibrene.

Teoretisk skulle den meget lavere viskositet av den meget fortyntede dekaustiserte natriumcellulosexantat-oppløsningen tillate en hurtigere og muligens en mer fullstendig gjennomfuktning av ullfibrene. Denne behandling illustrerer et forskjellig reaksjonsmønster for fibrene som skyldes celluloselagene. Denne fremgangsmåten synes å være potensielt hurtigere, lettere mekaniserbar og mindre kostbar for stabilisering av ullmaterialer.

Eksempel 19.

I et annet forsøk ble ullstoffet som ble anvendt i eksempel 9 og de følgende eksempler, gitt et isocyanatgrunningsbelegg og deretter behandlet med en oppløsning av dekaustisert natriumcellulosexantat avvekslende under trykk og vakuum i 10 behandlinger. Denne fremgangsmåten forårsaker åpenbart en mer fullstendig gjennomtrengning av natriumcellulosexantatet i ullfibrene og under belegget på fibrene. Dette resulterte åpenbart i en mer fullstendig innkapsling av fibrene. Ullstoffet som var behandlet på denne måten, viste seg å være stabilisert fullstendig mot filtingskrympning som bestemt ved 750 minutters vaskeprøven.

Eksempel 20.

En prøve av ull ble fremstilt ved å følge den generelle fremgangsmåte angitt i eksempel 9, men før tørking ble det brettet og presset med

et varmt strykejern som var innstilt for stryking av ull. Behandlingen med det varme strykejernet var tilstrekkelig til å regenerere cellulosen på overflaten av ullstoffet i det området som ble behandlet med strykejernet. Regenerering av cellulosen ved behandling med det varme strykejernet hadde som virkning ikke bare å gjøre stoffet krumpefast, men også å danne en varig press i stoffet. Pressen som ble dannet ved pressing med det varme strykejernet, ble bibeholdt ved vasking i 750 minutter eller mer i vann ved 40°C. Dette forsøket viser at behandling med oppløsningen av dekaustiserte natriumcellulosexantat ikke bare gjør ullstoffet krumpefast og filtingskrumpefast, men også gir en varig press i stoffet og gjør stoffet motstandsdyktig mot dannelse av folder eller skrukker.

Mens de mange eksempler som vedrører behandling av ull for å gjøre denne krumpefast eller for å gi den varige presser, ble utført med oppløsninger av dekaustisert natriumcellulosexantat, må det forstås at oppløsninger av andre dekaustiserte polymere alkoholxantater kan anvendes med lignende virkning, det vil si oppløsninger av dekaustiserte amylosexantat, stivelsexantat, polyvinylalkoholxantat, polyallylalkoholxantat etc., kan brukes i eksempel 1 og de etterfølgende eksempler med lignende virkning. Generelt foretas utvalget av det særlige polymere alkoholxantat som skal anvendes og de særlige behandlingsbetingelser i henhold til de ønskede egenskaper av det ferdige produkt. Oppløsningene av dekaustisert natriumcellulosexantat eller andre polymere alkoholxantater kan fremstilles ved dekaustisering av alkaliske xantatoppløsninger eller ved oppløsning av forstøvningsstørkede pulvere som i alt vesentlig består av dekaustiserte eller nøytraliserte polymere alkoholxantater i findelt form. Substitusjonsgraden av xantatet i den polymere alkohol er ikke kritisk og i alminnelighet er en hver substitusjonsgrad som er høyere enn omkring 3 pst. tilfredsstillende. På samme måte er polymerisasjonsgraden av det polymere alkoholxantat ikke kritisk og kan varieres i henhold til de egenskaper som ønskes av et særlig produkt. I alminnelighet vil polymere alkoholxantater med noe lavere polymerisasjonsgrad anvendes når det ønskes oppløsninger med lavere viskositet for å iverksette bedre gjennomtrengning i ullfibre.

Fra de mange eksempler som er angitt ovenfor og fra annet eksperimentelt arbeide som ble gjort for å gjøre ullfibre krumpefaste, har man kommet til en rekke viktige konklusjoner. Hvis ullen er i sur tilstand, forbedrer justering ved titrering eller pufring til mild alkalisk pH-verdi (pH 10) før behandlingen med en oppløsning av dekaustisert polymer alkohol i vesentlig grad den dimensjonale stabilisering av det ferdige ullprodukt. Ved meget lav opptagelse hjelper et isocyanat-grunningsbelegg behandlingen med polymer alkoholxantat til å eliminere filtingskrumpling, men gjør ullen ikke i vesentlig grad krumpefast uten etterfølgende behandling med en oppløsning av dekaustisert polymer alkoholxantat. Sluttjustering av pH-verdien for det behandlede ullmaterialet til det isoelektriske om-

råde forbedrer i alle tilfelle i vesentlig grad motstandsdyktigheten mot filtingskrumpling. Behandlingen for krumpefasthet ble ikke forbedret ved tilsetning av et fuktemiddel til oppløsningen av det dekaustiserte polymere alkoholxantat.

Det viste seg at bearbeidelse av ull i strukket tilstand ved neddyppingen nedsetter behandlingskrumpling, men har ingen betraktelig virkning på filtingskrumplingen. Det er intet som tyder på at forbedringen med hensyn til behandlingskrumpling går tapt ved etterfølgende vaskebehandling.

Når ullmaterialet etses med hydrogenperoksyd før behandling med en oppløsning av dekaustisert cellulosexantat (eller et annet polymer alkoholxantat) reduseres filtingskrumplingen av det ferdige produkt i vesentlig grad. Filtingskrumplingen kan også reduseres i vesentlig grad ved å emulgere diisocyanater i oppløsningen av cellulosexantatet (eller annet polymer alkoholxantat) noe som muliggjør behandling i ett bad og som begrenser filtingskrumpling til et meget lavt nivå, og som har fordelene av meget lave omkostninger for oppløsningsmidler.

Mens forskjellige tekstilmaterialer krever noe forskjellige behandlinger, har det vist seg at den mest effektive enkeltbehandling krever: (a) pufring av stoffet eller titrering av stoffet til en mild alkalisk pH-verdi (omkring pH 10), (b) påføring av stoffet med en meget liten mengde (mindre enn 0,1 pst.) diisocyanat, (c) gjennomfuktning av stoffet ved pH 10 med en 2,5 pst. oppløsning av dekaustisert cellulosexantat (eller annet dekaustisert polymer alkoholxantat) for å gi en opptagelse på omkring 2—3 pst, (d) neddypping på ny av stoffet i en oppløsning av et dekaustisert polymer alkoholxantat ved pH 6 og utpressing av væskeoverskuddet for å gi en celluloseopptagelse på omtrent 3 pst. og (e) herding i et tørkeskap ved omkring 110—120°C.

Fremgangsmåtene som angitt ovenfor har i alminnelighet den virkning at de nedsetter både behandlingskrumpling og filtingskrumpling for ull til godtakbare nivå og nedsetter i særdeleshet filtingskrumplingen til et nivå som tillater vasking av tekstilmaterialer av ull under relativt hårde vaskebehandlinger. Fremgangsmåten omfatter overtrekking av hver enkelt fiber, og mens den i første rekke er blitt utført med ferdige ullmaterialer (både fargede og ufargede) er behandlingen like virkningsfull når den utføres på enkelte fibre eller garn eller tråder før dannelsen av tekstilstoffer. Behandlingen er på samme måte virkningsfull for å gjøre ikke-vevde ullmaterialer, inkludert filt, krumpefaste. Regenerering av cellulose eller annen polymer alkohol som er påført ullen av en dekaustisert oppløsning kan foretas ved enkel tørking av materialet ved moderat forhøyede temperaturer (eller i lengre tid ved romtemperatur) eller ved behandling med syre eller annet kjemisk stoff for å iverksette kjemisk dekomponering av xantatet for å gi det ønskede belegg av cellulose eller annen polymer alkohol. Overtrekkingen av ullfibre (eller tekstilstoffet) med cellulose (eller en annen polymer alkohol) gir materialet

et noe stivere grep. Materialets grep blir stadig mykere ved vasking.

Overtrekkingen av ullfibrene gir en overflate som i alt vesentlig består av en tynn film av regenerert cellulose (eller annen polymeralkohol) på hver enkelt fiber i tekstilstoffet og gjør stoffet ikke bare krympefast og gir det varige presser, men gir også beskyttelse mot kontakt med ulloverflaten, noe som tilveiebringer en viss form for beskyttelse for personer som er allergiske mot ull eller på annen måte er følsomme overfor ullstoffer.

Patentkrav:

1. Fremgangsmåte for behandling av ull for å gjøre produkter av ull krympefrie og/eller gi dem permanent press, karakterisert ved at ull-fibre, -garn eller -stoffer bringes i kontakt med en oppløsning av et dekaustisert xantat av et polysakkarid eller av en polymer alkohol, hvoretter polysakkaridet eller den polymere alkohol på i og for seg kjent måte regenereres på ullen.

2. Fremgangsmåte i henhold til krav 1, karakterisert ved at oppløsningen av det dekaustiserte xantat er en oppløsning av et alkalicellulosexantat, amylosexantat, dekstranxantat, polyvinylalkoholxantat eller polyallylalkoholxantat, fra hvilken oppløsning det meste av alkaliet er blitt fjernet eller overført til en ikke-alkalisk form.

3. Fremgangsmåte i henhold til krav 1—2, karakterisert ved at oppløsningens konsentrasjon og kontakttiden er tilstrekkelig til å gi en opptagelse av cellulose eller en annen polymer på 0,1—10 vektprosent på ullen.

4. Fremgangsmåte i henhold til krav 1—3, karakterisert ved at ullen før behandling med oppløsningen forsynes med et grunningsbelegg av et organisk polyisocyanat.

5. Fremgangsmåte i henhold til krav 3, karakterisert ved at ullen «pufres» eller titreres til en mildt alkalisk pH-verdi før behandlingen med den nevnte oppløsning.

Anførte publikasjoner:

— — —