

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 943299 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **943299**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
D06L 1/22

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **11.07.1994**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **11.07.1994**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **13.01.1995**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

12.07.1993 US 090605

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Rohm and Haas Company, 100 Independence Mall West, Philadelphia Pa. 19106-2399, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Kirk, Thomas Cleveland, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 • Weinstein, Barry, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

3 • Schwartz, Curtis, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä värin kerääntymisen estämiseksi kankaan viimeistelyssä

Förfarande för förhindrande av färgavsättning i vävfinish

Väriaineen kerääntymisen estäminen kankaan viimeistelymenetelmissä

5 Tämä keksintö koskee kankaan viimeistelykoostumuksia ja menetelmää värin kankaaseen kerääntymisen estämiseksi. Erityisemmin esillä oleva keksintö koskee yhden tai useamman vesiliukoisen tai veteen dispergoituvan yhdisteen lisäämistä kivipesu- ja esipesumenetelmiin värin kankaaseen kerääntymisen
10 estämiseksi.

Vaatteet, jotka on tehty selluloosakankaista, kuten puuvillasta, ja erityisesti indigo-värjätystä deministä, ovat olleet tunnettuja useita vuosia. Viime aikoina kuluttajat ovat halunneet deminin näyttävän kuluneelta ja tuntuvaan pehmeämmältä.
15 Tämä kulunut ulkonäkö ja pehmeämpi tuntu voidaan saavuttaa kankaan viimeistelymenetelmillä kuten esi- tai kivipesulla, jossa kangasta käsitellään värin vapauttamiseksi kankaasta. Esillä olevassa keksinnössä määritellään "kankaan viimeistelymenetelmäksi" jokainen menetelmä, johon sisältyy yksi tai
20 useampi vaihe, jossa väriä vapautetaan kankaasta tai vaatteesta.

Deminin värjäyksessä käytetyin väri on indigosini, joka on
25 luokiteltu kyyppiväriaineeksi. Indigosini on yleisin väriaine, jota vapautetaan kivi- tai esipesumenetelmässä. Muita väriaineita, kuten rikkimustaa, käytetään myös deminin värjäämiseen ja voitaisiin myös irrottaa kankaan viimeistelymenetelmässä.

30 Kankaan esipesulla voi olla yksi tai useampi seuraavista vaikutuksista: 1) kankaan yhtenäinen haalistuminen poistamalla ylimääräväri, 2) kankaan pehmentäminen poistamalla viimeistelyaine, jota käytetään jäykistämään kangas leikkaamisen helpottamiseksi, 3) kankaan esikutistaminen, ja 4) kankaan tunnun
35 parantaminen.

Tyypillinen kankaan esipesumenetelmä voi esimerkiksi alkaa 15 - 20 minuutin pesuvaiheella käyttäen tavanomaista alkaalista pesuainekaavaa, jota seuraa hapatushuuhtelu pesuaineen muodostaman alkaalisuuden poistamiseksi, puhtaalla vedellä huuhtelu, kankaan pehmennyshuuhtelu ja veden poistovaihe. Tyypillinen pesuaine voi sisältää esimerkiksi ei-ionisia ja ionisia pinta-aktiivisia aineita, tehosteaineita, lian uudelleenkerääntymisen estoaineita, optisia kirkasteita ja täyteaineita. Tästä esipesuvaiheesta on tehty useita muunnoksia. Esimerkiksi US - 4 388 077 kuvaa amfoteeristen pinta-aktiivisten aineiden ja tehosteaineiden käyttöä pesuainekoostumuksessa esikutistamis-, värinpoisto- ja kankaan pehmenytulosten parantamiseksi. Vaihtoehtoisesti US - 4 218 220 lisää pesuvaiheen jälkeen ylimääräisen valkaisuvaiheen. Erityisesti tämä lisävaihe käsittää kankaan tai vaatteen saattamisen kosketuksiin vesipitoisen liuoksen kanssa, jossa valkaisu- ja pehmenysainetta, tasaisemman haalistumisen aikaansaamiseksi. Esillä olevassa keksinnössä termi "esipesu" määritetään käsittämään ne menetelmät, jotka tasaisesti haalistavat kangasta.

Kankaan tai vaatteen kivipesulla on seuraavat vaikutukset: 1) kangas haalistuu epätasaisesti siten, että värin densiteetti kankaassa vaihtelee, 2) kangas pehmenee ja 3) kankaan pinta saadaan näyttämään nukkaiselta. Erona esipesumenetelmiin saadaan kivipesumenetelmällä enemmän esikäytetyn ulkonäkö.

Perinteisesti kivipesumenetelmässä annetaan kastellun demini-vaatteen joutua kosketuksiin suuressa ammelaiteessa hohkakivien kanssa, joiden partikkelikoko on noin 2,5 - 25 cm (1 - 10 tuumaa) ja pienempien hohkakivien kanssa, jotka ovat muodostuneet menetelmän hiovan luonteen vuoksi. Hohkakivi kuluttaa kangasta aiheuttaen deminissä alueita, joissa on vaaleampaa väriä ja samanlaisia vaaleampia aineita saumoissa. Lisäksi hohkakivi pehmentää kangasta ja aikaansaa nukkaisten pinnan, joka on vastaava kuin kankaan pitkäaikainen käyttö aiheuttaa. Hohkakivien kanssa voidaan käyttää yhtä tai useampaa kemiallista ainetta, kuten esimerkiksi pinta-aktiivista ainetta,

valkaisuainetta tai tehosteainetta. Lisäksi muita kuluttavia aineita, kuten kuulamylyssä käytettyjä keraamisia palloja ja epäsäännöllisiä kovakumipaloja voidaan käyttää hohkakivien sijasta. Pesuvaiheen jälkeen kangas tai vaate tyypillisesti huuhdotaan yhden tai useamman kerran vesipitoisessa liuoksessa. Vesipitoisessa liuoksessa voi olla sellaisia lisäaineita kuin kankaan pehmennys- tai neutralointiaineita.

Kuten esipesumenetelmiä, on useita kivipesumenetelmiä kuvattu. Patentissa US - 4 740 213 kuvataan kivipesuun kuivamenetelmä, jossa hohkakivi, kyllästettynä kemiallisella valkaisuaineella, saatetaan kosketuksiin kankaan kanssa satunnaisemmin haalistuneen ulkonäön saamiseksi. Sen jälkeen kun kangas tai vaatteet on saatettu kuivakosketuksiin hohkakivien kanssa, kangas huuhdellaan vesipitoisella liuoksella valkaisuaineen neutraloimiseksi. Toinen muunnos kivipesumenetelmästä on kuvattu patentissa US - 4 832 864, jossa käytetään sellulaasi-entsyymiä sisältävää pesuainekoostumusta hiovan aineen, kuten hohkakiven, sijasta kankaan kuluttamiseksi ja epätasaisesti haalistamiseksi. Sellulaasi-entsyymejä voidaan käyttää hohkakivien kanssa ja valinnaisesti muiden kemikaalien, kuten pinta-aktiivisten aineiden, tehosteaineiden ja puskuriaineiden kanssa esikäytetyn ulkonäön ja tunnun aikaansaamiseksi. Esillä olevassa keksinnössä määritellään "kivipesu" menetelmäksi, jossa kangas haalistuu epätasaisesti.

Valitettavasti kankaan viimeistelymenetelmien aikana nämä vapautuneet väriaineet voivat kerääntyä takaisin deminiin ja valkoisiin taskuvuoriin. Tämän kerääntymisen vuoksi taskuvuoret värjäytyvät ei-toivotusti ja deminin ulkonäkö on tummempi kankaan saumoissa. Kankaat voi näyttää "läikittäisiltä" tarkoittaen, että tietyt kohdat kankaassa näyttävät tummemmilta tai vaaleammilta kuin muut kohdat samassa kankaassa. Värjäytyneet taskuvuoret, tummentuneet saumat ja langat, tai läikittäiset kankaat eivät ole hyväksyttäviä. Patentissa DE - 3 124 210 A - 1 kuvataan nestemäistä pesuainekoostumusta, jossa on pinta-aktiivista ainetta ja polymeeriä, joka on teho-

kas estämään värin siirtymistä pesuvaiheiden aikana. Kuitenkin patentissa DE - 3 124 210 A - 1 ei osoiteta ongelmaa värin kerääntymisen estämisestä kankaan viimeistelymenetelmissä, jotka on erityisesti suunniteltu värin vapauttamiseksi kankaasta.

5 Ongelma värin kerääntymisestä kivipesussa ja esipesussa on vakavampi, koska väriaineen konsentraatio pesukylvyssä on vähintään 100 % korkeampi kuin tavanomaisessa kotitalouspesumenetelmässä. Sen vuoksi tarvitaan kankaan viimeistelymenetelmä ja värin kerääntymisen estoaaine, jotka ovat tehokkaita estämään värin kerääntymisen kankaaseen tällaisissa korostetuissa olosuhteissa.

Olemme keksineet, että tietyt vesiliuukoiset ja veteen dispergoituvat yhdisteet, joihin viitataan jäljessä "värin kerääntymisen estoaaineet", estävät kankaan viimeistelymenetelmissä tarkoituksellisesti tai tahattomasti vapautuneen väriaineen kerääntymisen aiemmin värjättyyn kankaaseen tai valkoiseen tai vaaleasti värjättyyn kankaaseen, kuten taskuvuoriin. Yksi tai useampi tällainen värin kerääntymisen estoaaine voidaan lisätä kankaan viimeistelymenetelmään kankaan viimeistelykoostumuksena kuten jäljessä on määritelty.

Tämän mukaisesti laajassa mielessä esillä olevan keksinnön mukainen värin kerääntymisen estoaaine käsittää

- 25 I) vesipitoisen järjestelmän sakeutusaineen,
 II) aryyliisulfonihappo-kondensaatin,
 III) polykarboksyyllisen dispergoivan aineen tai
 IV) akryyliamidia sisältävän polymeerin.

Keksinnön mukaisesti valmistetaan myös kankaan viimeistelykoostumus, joka käsittää värin kerääntymisen estoaaineena vähintään 0,1 paino-% edellä määritellyn mukaista värin kerääntymisen estoainetta, ja valinnaisesti yhden tai useamman seuraavista: veden, liuottimen, tehosteaineen, puskurointiaineen, sellulaasi-entsyymien tai pinta-aktiivisen aineen.

35

Tämän keksinnön lisäpiirre on värin kankaaseen kerääntymisen estämisen menetelmä, joka käsittää:

1) vesipitoisen kylvyn valmistamisen, jossa on

a) vettä,

b) värjättyä kangasta ja

c) värin kerääntymisen estoainetta,

5 2) värjätyn kankaan käsittelymisen mainitussa vesipitoisessa kylvyssä niin, että osa värjätyn kankaan väriaineesta vapautuu kylpyyn, ja

3) mainitun värinestoaineen pitämisen kosketuksissa mainitun värjätyn kankaan ja vapautuneen väriaineen kanssa käsittely-
10 vaiheen ajan, pitäen mainitun värin kerääntymisen estoaineen konsentraation vesipitoisessa kylvyssä noin 25 - 2000 ppm vesipitoisen kylvyn kokonaispainosta poislukien värjätyn kankaan paino.

15 Toinen keksinnön piirre käsittää

I) vesipitoisen järjestelmän sakeutusaineen,

II) aroyylisulfonihappo-kondensaatin,

III) polykarboksyyllisen dispergoivan aineen tai

IV) akryyliamidia sisältävän polymeerin

20 käytön värin kerääntymisen estoaineena kankaan käsittelyssä.

Yleensä kankaan viimeistelykoostumuksia, jotka sisältävät värin kerääntymisen estoaineita, käytetään missä tahansa kankaan viimeistelymenetelmän vaiheessa, jossa väri tarkoituksellisesti tai tahattomasti vapautetaan kankaasta vesipitoiseen liuokseen, jossa kangas on. Tätä vesipitoista liuosta, jossa käsiteltävä kangas on, kutsutaan jäljessä "kylvyksi" tai "vesipitoiseksi kylvyksi".

30 Esimerkiksi kankaan viimeistelykoostumukset voidaan lisätä mihin tahansa kivipesuvaiheeseen, missä väriä vapautetaan kylpyyn, kuten esimerkiksi 1) yhteen tai useampaan pesuvaiheeseen, jossa "kivipesty" ulkonäkö voidaan saada liikuttamalla kangasta tai vaatetta kylvyssä, jossa on lisäaineita, kuten
35 hohkakiviä ja sellulaasi-entsyymiä valinnaisesti yhdessä yhden tai useamman kemikaalin, kuten valkaisuaineen, pinta-aktiivisen aineen, tehosteaineen tai puskurointiaineen, kanssa, 2)

yhteen tai useampaan neutralointivaiheeseen, jossa kangasta tai vaatetta voidaan liikuttaa kylvyssä kankaan tai vaatteen neutraloimiseksi, tai ylimäärän valkaisuainetta poistamiseksi, ja 3) yhteen tai useampaan huuhteluvaiheeseen, jossa kangasta tai vaatetta voidaan liikuttaa kylvyssä jäännöskemikaalien poistamiseksi. Tämän keksinnön mukaisia kankaan viimeistelykoostumuksia voidaan lisätä myös mihin tahansa muuhun kivi-pesumenetelmän vaiheeseen, jossa väriä vapautuu kylpyyn.

10 Vastaavasti kankaan viimeistelykoostumuksia voidaan lisätä mihin tahansa esipesumenetelmän vaiheeseen, jossa väriä vapautuu kylpyyn, kuten esimerkiksi 1) yhteen tai useampaan pesuvaiheeseen, jossa liikutetaan kangasta tai vaatetta vesipitoisessa kylvyssä, jossa on yksi tai useampia lisäaineina, kuten
 15 pinta-aktiivista ainetta, tehosteainetta, liuotinta, inerttiä ohenninta ja valkaisuainetta kankaan tai vaatteen esipesemiseksi 2) yhteen tai useampaan neutralointivaiheeseen, jossa kangasta tai vaatetta voidaan liikuttaa kylvyssä kankaan tai vaatteen neutraloimiseksi tai ylimäärän valkaisuainetta poistamiseksi ja 3) yhteen tai useampaan kankaan pehmennysvaiheeseen, jossa kangasta tai vaatetta voidaan liikuttaa kylvyssä, jossa on kankaan pehmennysainetta kankaan tai vaatteen pehmentämiseksi ja 4) yhteen tai useampaan huuhteluvaiheeseen, jossa kangasta tai vaatetta voidaan liikuttaa kylvyssä jäännöskemikaalien poistamiseksi kankaasta tai vaatteesta. Tämän keksinnön mukaisia kankaan viimeistelykoostumuksia voidaan lisätä
 20 myös mihin tahansa muuhun esipesumenetelmän vaiheeseen, jossa väriä vapautuu kylpyyn.

30 Yleensä kankaan viimeistelymenetelmässä värin kerääntymisen estämiseksi tarvitaan enemmän värin kerääntymisen estoainetta kylvyn pH:n ollessa alhainen kuin korkean pH:n kylvyssä. Esimerkiksi värin kerääntymisen estoaineen kokonaismäärä kylvyssä, jonka pH on noin 3 - 7, tulisi olla vähintään 50 ppm kylvyn kokonaispainosta poislukien kankaan paino. Myöskin esi-
 35 merkkinä värin kerääntymisen estoaineen kokonaismäärä kylvyssä, jonka pH on noin 7,1 - 13, tulisi olla vähintään 25 ppm:a

kylvyn kokonaispainosta poislukien kankaan paino. Edullisesti värin kerääntymisen estoaineen kokonaismäärä kylvyssä on vähintään 250 ppm:a kylvyn kokonaispainosta poislukien kankaan paino. Lisäksi yhtä tai useampaa värin kerääntymisen esto-

5 ainetta voidaan lisätä kylpyyn noin 2000 ppm:n maksimimäärään asti perustuen kylvyn kokonaispainoon poislukien kankaan paino.

Tavanomaisesti kankaan viimeistelymenetelmään lisäämisjärjestys on lisätä koti-, teollisuus-, tai instituutiopesukoneeseen koneen maksimikapasiteettiohjeen mukaan 1) kangas tai vaatekappaleet, 2) vesi ja 3) kankaan viimeistelykoostumus. Kuitenkin on teoreettisesti mahdollista kääntää vaiheiden järjestys ja värin kerääntymisen eston kannalta ei ole lisäysjärjestyksen etuisuutta. Esimerkiksi vesi ja kankaan viimeistelykoostumus voidaan lisätä ensiksi ja sen jälkeen lisätään kangas. Toinen vaihtoehto on, että kangas ja vesi voidaan lisätä ensiksi, jonka jälkeen lisätään kankaan viimeistelykoostumus. Kolmas vaihtoehto on, että kankaan viimeistelykoostumus lisätään ensiksi, sen jälkeen kangas ja sen jälkeen vesi. Lopuksi kangas, vesi ja kankaan viimeistelykoostumus voidaan lisätä samanaikaisesti. Valinnaisesti toinen kankaan viimeistelykoostumus voidaan lisätä pesuvaiheen alettua.

Sen jälkeen kun kangas, vesi ja kankaan viimeistelykoostumus on lisätty koneeseen, kangasta liikutetaan kylvyssä. Vaadittu liikuttamisen määrä on se, mikä on riittävä saattamaan värin kerääntymisen estoaineen kosketuksiin kankaan ja vapautuneen väriaineen kanssa. Vaadittu aika saattamaan värin kerääntymisen estoaineen kosketuksiin kankaan ja väriaineen kanssa on aika, joka tarvitaan vapauttamaan haluttu määrä väriä kankaasta. Esimerkiksi kivipesumenetelmässä pesuvaihe voi kestää noin 30 - 60 minuuttia halutun väriainemäärän vapauttamiseksi. Esipesumenetelmässä pesuvaihe voi esimerkiksi kestää noin 15 - 30 minuuttia loppuunvietynä. Värin kerääntymisen estoaineen saattaminen kankaan ja ja vapautuneen värin kanssa kosketuksiin

estää väriainetta kerääntymästä kankaaseen pesuvaiheen aikana.

- Yhden tai useamman pesuvaiheen mukaan yksi tai useampi esillä olevan keksinnön mukainen käyttökelpoinen kankaan viimeistelykoostumus voidaan lisätä myös kylpyyn, joka sisältää vesipitoista liuosta kankaan tai vaatteen käsittelymiseksi ja, jossa väriainetta voi olla tahattomasti vapautunut kylpyyn. Esimerkiksi kankaan viimeistelykoostumusta voidaan lisätä kylpyyn, joka sisältää vesipitoisen liuoksen, sellaisia vaiheita varten kuin neutralointi, huuhtelu tai kankaan pehmenys. Kuten pesuvaiheessa värin kerääntymisen estoaine saatetaan kosketuksiin kankaan ja kylpyyn vapautuneen värin kanssa kylpyä sekoittamalla. Vapautuneen värin ja kankaan saattamiseen kosketuksiin värin kerääntymisen estoaineen kanssa vaatima aika on se, joka kuluu kankaan viimeistelyvaiheen loppuunviemiseksi. Esimerkiksi huuhteluvaiheessa vaadittu kontaktiaika olisi aika, joka kuluu jäänöskemikaalien poistamiseen kankaasta ja voi olla esimerkiksi noin 5 - 20 minuuttia. Vastaavasti kankaan pehmenysvaiheessa vaadittu kontaktiaika värin kerääntymisen estämiseksi olisi aika, joka kuluu kankaan pehmentämiseen ja voi olla esimerkiksi noin 5 - 30 minuuttia. Värin kerääntymisen estoaineen saattaminen kankaan ja ja kylvyn värin kanssa kosketuksiin estää väriainetta kerääntymästä kankaaseen vaiheissa, joissa väriä tahattomasti vapautuu kylpyyn.
- Kankaan viimeistelykoostumukset, jotka sisältävät värin kerääntymisen estoaineita, ovat tehokkaita estämään värin kerääntymisen lämpötiloissa, jotka vaihtelevat välillä noin 5 - 95 °C. Lisäksi esillä olevan keksinnön mukaiset kankaan viimeistelykoostumukset ovat tehokkaita estämään väriaineen kerääntymistä kylvyissä, joissa pH vaihtelee välillä noin 3 - 13.

Värin viimeistelykoostumukset

- Värin kerääntymisen estoaineita voidaan lisätä kankaan viimeistelymenetelmiin kankaan viimeistelykoostumuksena. Kankaan viimeistelykoostumukset käsittävät joko 1) 100 paino-% kiinteää värin kerääntymisen estoainetta (mukaanlukien reaktion

epäpuhtaudet) tai 2) 0,1 - 45 paino-% värin kerääntymisen estoainetta ja yhtä tai useampaa seuraavista lisäaineista: vettä, liuotinta, tehosteainetta, pinta-aktiivista ainetta, inerttiä ohenninta, puskurointiainetta, valkaisuainetta, sellulaasi-entsyymiä, stabilointiainetta, hajustetta, kankaan pehmennysainetta, säilöntäaineita ja opasiteetin nostoaineita.

Tehosteaineet

Kankaan viimeistelykoostumukset voivat sisältää 0 - 85 paino-% yhtä tai useampaa tehosteainetta. Esimerkkejä tehosteaineista, joita voidaan käyttää kankaan viimeistelykoostumuksissa, ovat zeoliitit, natriumkarbonaatti, alhaisen moolimassan poly(karboksyylihapot), nitrilotrietikkahappo, sitruunahappo, viinihappo, edellä mainittujen happojen suolat ja monomeeriset, oligomeeriset tai polymeeriset fosfonaatit, kuten ortofosfaatit, pyrofosfaatit ja erityisesti natriumtripolyfosfaatti. Laajempi luettelo sopivista tehosteaineista on esitetty US - 4 832 864 patentissa. Edullisesti kankaan viimeistelykoostumukset ovat oleellisesti vapaita fosfaateista.

Pinta-aktiiviset aineet

Kankaan viimeistelykoostumukset voivat sisältää 0:sta noin 50 paino-%:iin yhtä tai useampaa pinta-aktiivista ainetta. Ei-ionisia, anionisia, kationisia ja amfoteerisia pinta-aktiivisia aineita voi sisältyä kankaan viimeistelykoostumuksiin.

Ei-ioniset pinta-aktiiviset aineet ovat pinta-aktiivisia aineita, joilla ei ole varausta kun ne on liuotettu tai dispergoitu vesipitoisiin liuoksiin. Tavanomaisia ei-ionisia pinta-aktiivisia aineita ovat esimerkiksi $C_6 - C_{12}$ alkyyliifenolietoksilaatit, $C_{12} - C_{20}$ alkanolialkoksilaatit ja etyleenioksidin ja propyleenioksidin segmenttipolymeerit. Vaihtoehtoisesti polyalkyleenioksidien pääteryhvät voidaan segmentoida, jolloin vapaat polyalkyleenioksidien OH-ryhmät voidaan eetteröidä, esteröidä, asetyloidä ja/tai aminoidä. Toisen muunnoksen mukaan annetaan polyalkyleenioksidien vapaiden OH-ryhmien reagoida isosyanaattien kanssa. Ei-ioniset pinta-aktiiviset ai-

neet käsittävät myös C_4 - C_{18} alkyyliglukosidit, samoin kuin siitä eetteröimällä saatavat alkoksyloidut tuotteet, erityisesti ne, jotka saadaan alkyyliglukosidien reagoidessa etyleenioksidin kanssa.

5

Anioniset pinta-aktiiviset aineet ovat pinta-aktiivisia aineita, joilla on vesiliuoksessa negatiivisesti varautunut hydrofiilinen reaktiokykyinen ryhmä. Yleisesti saatavia anionisia pinta-aktiivisia aineita ovat karboksyylihapot, sulfonihapot, rikkihappoesterit, fosfaattiesterit ja niidet suolat.

10

Kationiset pinta-aktiiviset aineet sisältävät hydrofiilisiä reaktiokykyisiä ryhmiä, joidenka varaus on positiivinen liuotettuna tai dispergoituna vesipitoiseen liuokseen. Tyypillisiä kationisia pinta-aktiivisia aineita ovat esimerkiksi aminiyhdisteet, happea sisältävät aminit ja kvaternaariset aminisuolat.

15

Amfoteeriset pinta-aktiiviset aineet sisältävät sekä happamia että emäksisiä hydrofiilisiä ryhmiä ja niitä voidaan käyttää kankaan viimeistelykoostumuksissa.

20

Yleisesti ei-ioniset pinta-aktiiviset aineet, kuten alkoholi-
etoksylaatit, ovat edullisia käytettäväiksi keksinnön mukaisissa kankaan viimeistelykoostumuksissa.

25

Liuottimet ja inertit ohentimet

Liuottimia tai inerttejä ohentimia voidaan käyttää kankaan viimeistelykoostumuksissa liuottamaan tai dispergoimaan värin kerääntymisen estoaine. Tyypilliset liuottimet, joita voidaan käyttää, käsittävät happipitoiset liuottimet kuten alkoholit, esterit, glykolin ja glykolieetterit. Keksinnön mukaisissa koostumuksissa voidaan käyttää alkoholeja, esimerkiksi metanolia, etanolia, isopropanolia ja tertiääristä butanolia. Käytettäviä estereitä ovat esimerkiksi amyyliasetaatti, butyyli-
liasettaatti, etyyliasettaatti ja glykolin esterit. Glykoleja ja glykolieettereitä, jotka ovat käyttökelpoisia liuottimina,

35

ovat esimerkiksi etyleeniglykoli, propyleeniglykoli ja niiden oligomeerit. Kiinteät kankaan viimeistelykoostumukset voivat sisältää myös inertin ohentimen, kuten natriumsulfaatin, natriumkloridin tai natriumboraatin, tai valittuja polymeereja kuten polyetyleeniglykolin tai polypropyleeniglykolin.

Puskurointiaineet

Kankaan viimeistelykoostumukset voivat sisältää 0 - 50 paino-%:a yhtä tai useampaa silikaattien, karbonaattien tai sulfaattien alkalimetallisuolaa. Kankaan viimeistelykoostumukset voivat myös sisältää orgaanisia alkaleja, kuten trietanoliaminia, monoetanoliaminia ja tri-isopropanoliaminia.

Kiinteytysaineet

Esillä olevan keksinnön mukaiset kankaan viimeistelykoostumukset voidaan formuloida kiinteään muotoon kuten valettuna kiinteänä, rakeena tai kuulina. Tyypillisesti tällaiset kiinteät muodot valmistetaan yhdistämällä värin kerääntymisen estoaine kiinteytysaineen kanssa ja muokkaamalla yhdistetty materiaali kiinteässä muodossa. Sekä epäorgaanisia, että orgaanisia kiinteytysaineita voidaan käyttää. Kiinteytysaineiden täytyy olla veteen liukenevia tai dispergoituvia, yhteensopivia värin kerääntymisen estoaineiden kanssa ja helposti valmistuslaitteissa käsiteltäviä. Epäorgaanisia kiinteytysaineita, joita voidaan käyttää, ovat hydratoitavissa olevat epäorgaaniset alkalimetalli- tai maa-alkalimetallisuolat, jotka voidaan kiinteyttää hydrataatiolla. Tälläisiä kiinteytysaineita ovat esimerkiksi natrium-, kalium- tai kalsiumkarbonaatti, -bikarbonaatti, -tripolyfosfaattisilikaatti ja muut hydratoitavissa olevat suolat. Tyypillisiä orgaanisia kiinteytysaineita ovat vesiliukoiset orgaaniset polymeerit, kuten polyetyleenioksidi tai polypropyleenioksidi, joiden moolimassa on suurempi kuin 1000. Muita vesiliukoisia polymeerejä, joita voidaan käyttää, ovat polyvinyylialkoholi ja polyalkyylioksatsoliinit.

Muita yleisiä lisäaineita kankaan viimeistelykoostumuksissa ovat valkaisuaineet, joita käytetään 30 paino-%:iin asti, ja korroosion estoaineet, kuten silikaatit, joita käytetään 25 paino-%:iin asti. Käytettäväksi sopivia valkaisuaineita ovat

5 esimerkiksi perboraatit, perkarbonaatit tai kloriinia muodostavat aineet, kuten esimerkiksi kloroisosyanuraatit. Käytettäviä sopivia korroosion estoaineita ovat esimerkiksi natriumsilikaatti, natriumdisilikaatti ja natriummetasilikaatti.

10 Kankaan viimeistelykoostumukset voivat myös sisältää 5 paino-%:iin asti apuaineita, kuten bakteerin vastaisia aineita. Muita yleisiä valinnaisia käytettäviä lisäaineita ovat optiset kirkasteet, entsyymit, hajusteet ja kankaan pehmennysaineet. Kankaan pehmennysaineet tyypillisesti käsittävät kvaternaariset ammoniumsuolat, kuten esimerkiksi ditalidimetyyliammonium-

15 kloridin.

Nestemäiset kankaan viimeistelykoostumukset tyypillisesti käsittävät värin kerääntymisen estoaineen lisäksi vähintään orgaanisen liuottimen tai veden, kun taas kiinteät kankaan viimeistelykoostumukset tavanomaisesti käsittävät värin kerääntymisen estoaineiden lisäksi vähintään pinta-aktiivisen aineen ja tehosteaineen. Esillä olevassa keksinnössä käyttökelpoiset

20 kiinteät kankaan viimeistelykoostumukset voivat olla missä tahansa useista fyysisistä muodoista, kuten jauheena, helminä, hiutaleina, tankoina, tabletteina, nuudeleina, tahnana ja niiden kaltaisena.

Muut lisäaineet, joita voidaan formuloida kankaan viimeistelykoostumukseen, riippuvat vaiheesta kankaan viimeistelymenetelmässä, jossa värin kerääntyminen täytyy estää. Esimerkiksi vaiheessa, jossa itse asiassa saadaan kivipesty ulkoasu, voidaan sellulaasi-entsyymi sisällyttää kankaan viimeistelykoostumukseen "kivipestyn" ulkoasun aikaansaamiseksi, kuten on kuvattu patentissa US - 4 832 864. Tai esimerkiksi esipesumenetelmän pesuvaiheeseen lisätty kankaan viimeistelykoostumus voi

35 sisältää pinta-aktiivisen aineen. Vaihtoehtoisesti kankaan

pehmennysaine voidaan lisätä kankaan viimeistelykoostumukseen huuhteluvaiheessa kankaan pehmentämiseksi.

Edellä kuvatut kankaan viimeistelykoostumukset ovat tehokkaita estämään vesipitoiseen kylpyyn liuonneen tai dispergoituneen väriaineen kerääntymisen kankaaseen. Sen mukaisesti koostumus voidaan lisätä yhden tai useamman kankaan viimeistelymenetelmän vaiheen aikana, kuten edellä on kuvattu, jossa väri mahdollisesti on vapautunut kylpyyn.

Väriin kerääntymisen estoaineet

Väriin kerääntymisen estoaineet, jotka on havaittu tehokkaiksi keksinnön mukaisessa menetelmässä, käsittävät tunnetut sakeutus- ja dispergoivat aineet.

Sakeutusaineisiin, jotka ovat tehokkaita esillä olevassa keksinnössä, kuuluvat orgaaniset, ei-ioniset ja anioniset, vesiliuukoiset ja veteen turpoavat polymeerit, jotka ovat käyttökelpoisia vesipitoisissa järjestelmissä, kuten lateksimaaleissa. "Sakeutusaineet" tässä käytettynä ovat joko yhtyviä tai ei-yhtyviä tyypiltään. "Yhtyvät sakeutusaineet" ovat vesiliuukoisia tai veteen turpoavia polymeereja, joissa on kemiallisesti liittyneinä hydrofobisia ryhmiä, jotka kykenevät hydrofobisiin yhtymisiin. Liittyneet "hydrofobiset ryhmät" on määriteltä tässä miksi tahansa kemialliseksi ryhmäksi, joka lisää veteen liukenemattomuutta, ja tyypillisesti se on alkyyli- tai alkaryyliryhmä, jossa on noin 4 - 30 hiiliatomia. "Ei-yhtyvät" sakeutusaineet ovat vesiliuukoisia tai veteen turpoavia polymeereja, joissa ei ole kemiallisesti liittyneitä hydrofobisia ryhmiä.

Edulliset sakeutusaineet käytettäväksi kankaan viimeistelykoostumuksissa ja -menetelmässä käsittävät yhden tai useamman seuraavista tyypeistä:

- I) polyetoksyloidun uretaanin, tai
- II) akryylikarboksylaatti-emulsiopolymeerin.

Sakeutusaineiden lisäksi tietyt dispergoivat aineet vesipitoisissa järjestelmissä ovat myös tehokkaita estämään värin kerääntymisen kankaaseen. Edulliset dispergoivat aineet käsittävät yhden tai useamman seuraavista tyypeistä:

- 5 I) aryyilisulfonihappo-kondensaatin ja
II) poly(karboksyylihappoisen) dispergoivan aineen.

Lopuksi kolmas luokka värin kerääntymisen estoaineita ovat akryyliamidia sisältävät polymeerit. Esillä olevassa keksinnössä käyttökelpoiset akryyliamidia sisältävien polymeerit
10 voivat olla joko sakeutusaineita tai dispergoivia aineita.

Sakeutusaineet

Seuraavat sakeutusaineet ovat käyttökelpoisia värin kerääntymisen estoaineina.
15

Polyetoksyloidut uretaanit

Polyetoksyloituja uretaaneja, jotka tunnetaan käytöstään yhtyvinä sakeuttimina lateksikoostumuksissa, ovat polyeetteripolyolien ja isosyanaattien kondensaatiopolymeerit. Patenteissa
20 US - 4 079 028 ja 4 155 892 on kuvattu yksityiskohtaisesti nämä polyuretaanisakeutusaineet, jotka on havaittu keksinnössä käyttökelpoisiksi värin kerääntymisen estoaineina.

25 Polyetoksyloitu uretaani valmistetaan vedettömässä väliaineessa vähintään reagoivien aineiden (a) ja (c) reaktiotuotteena, mutta valinnaisesti polymeeri voi sisältää reagoivia aineita (b) ja (d), mikä on lueteltu jäljessä:

(a) vähintään yksi vesiliuokoinen polyeetterialkoholi, jossa
30 on yksi tai useampia hydroksyyli-ryhmiä,

(b) vähintään yksi veteen liukenematon orgaaninen polyisosyanaatti:

(c) vähintään yksi monofunktionaalinen hydrofobinen orgaaninen yhdiste, joka on valittu monofunktionaalisesta aktiivisesta
35 vety-yhdisteestä ja orgaanisesta monoisosyanaatista, ja

(d) vähintään yksi polyhydrinen alkoholi tai polyhydrinen alkoholieetteri.

Reagoiva aine (a), polyeetterialkoholi, jossa on yksi tai useampia reaktiokykyisiä hydroksyyli-ryhmiä, on tyypillisesti alifaattisen, sykloalifaattisen tai aromaattisen polyhydrok-

- 5 ~~siyhdisteen addukti, kuten alkyleenioksidin ja polyhydrisen~~
alkoholin tai polyhydrisen alkoholieetterin addukti, tällaisen
adduktin ja orgaanisen polyisosyanaatin hydroksyyli-pääteryh-
mäinen esipolymeeri, tai tällaisten adduktien seos tällaisten
esipolymeerien kanssa. Valinnaisesti polyeetterialkoholi voi
sisältää vain yhden hydroksyyli-ryhmän, kuten alkyyli-
10 leeniglykoli, alkyyliaryyli-
polyetyleeniglykoli tai polysykli-
nen alkyyli-
polyetyleeniglykoli, jossa alkyyli-ryhmä sisältää
1 - 20 hiiliatomia.

- 15 Sopiva hydrofiilisen polyeetteripolyoliadduktin lähde on poly-
alkyleeni-
glykoli (myös tunnettu polyoksi-
alkyleenididiolina),
kuten polyetyleeniglykoli, polypropyleeni-
glykoli tai polybuty-
leeniglykoli, jolla on moolimassa noin 200 - 20 000. Myöskin
alkyleenioksidin ja monofunktionaalisen reaktio-
20 aineen, kuten
rasva-alkoholin, fenolin tai aminin, adduktit tai alkyleeniok-
sidin ja difunktionaalisen reaktio-
aineen, kuten alkanoliaminin
(esimerkiksi etanoliaminin), adduktit ovat käyttökelpoisia.
Tällaiset adduktit tunnetaan myös diolieettereinä ja al-
kanoliaminieettereinä.

- 25 Sopivia yhdisteitä polyeetteriosien valmistamiseksi ovat myös
amino-pääteryhmäiset polyoksietyleenit, joilla on kaava
 $\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{H}$, jossa x on välillä noin 10 - 200.

- 30 Reagoiva aine (c), monofunktionaalinen hydrofobinen orgaaninen
yhdiste, reagoi reagoivien aineiden (a) ja (b) reaktiotuotteen
yhden tai molemman reaktiokykyisen pääteryhmän kanssa. Mono-
funktionaalinen hydrofobinen orgaaninen yhdiste käsittää sekä
monofunktionaalisen aktiivisen vety-yhdisteen, että orgaanisen
monoisosyanaatin.

- 35 Esillä olevassa keksinnössä termi "monofunktionaalinen aktii-
vinen vety-yhdiste" tarkoittaa orgaanista yhdistettä, jolla on

vain yksi ryhmä, joka on reaktiivinen isosyanaatin kanssa, ja, jossa ryhmässä on aktiivinen vetyatomi; ja missä mitkä tahansa muut reaktiokykyiset ryhmät, jos niitä on, ovat oleellisesti ei-reaktiivisia isosyanaatin kanssa. Tällaiset yhdisteet kä-

5 sittävät monohydroksiyhdisteet, kuten alkoholit ja alkoholi-eetterit; monoaminit, samoin kuin polyfunktionaaliset yhdisteet, edellyttäen, että yhdiste on vain monofunktionaalinen isosyanaatin suhteen. Edustavia monofunktionaalisia aktiivisia vety-yhdisteitä ovat esimerkiksi rasva($C_1 - C_{24}$)-alkoholit, ku-
10 ten metanoli, etanoli, oktanoli, dekanoli, dodekanoli, tetradekanoli, heksadekanoli ja sykloheksanoli; fenolit, kuten fenoli, kresoli, oktyylifenoli, nonyyli- ja dodekyylifenoli; alkoholieetterit, kuten etyleeniglykolin monometyyli-, monoetyyli- ja monobutyylietterit ja dietyleeniglykolin analogiset eetterit; alkyyli- ja alkaryylipolyeetterialkoholit,
15 kuten lineaariset tai haarautuneet ($C_1 - C_{24}$) alkanoli/etyleenioksidi- ja alkyyliifenoli/etyleenioksidiadduktit.

Aminoyhdisteitä voidaan käyttää kaikkien tai osan monohydroksiyhdisteiden sijasta hydrofobisena monofunktionaalisesti aktiivisena vety-yhdisteenä. Aminoyhdisteet käsittävät primaariset tai sekundaariset alifaattiset, sykloalifaattiset tai aromaattiset aminit, kuten lineaariset tai haarautuneet alkyylia-
20 minit tai niiden seokset, joissa on noin 1 - 20 hiiliatomia alkyyliryhmässä. Sopivat aminit käsittävät n- ja t-oktyyliaminin, n-dodekyyliaminin, $C_{12} - C_{14}$ tai $C_{18} - C_{20}$ t-alkyyliaminiseokset ja sekundaariset aminit, kuten N,N-dibentsyyliaminin, N,N-disykloheksyyliaminin ja N,N-difenyyliaminin. Aminoyhdisteet voivat sisältää enemmän kuin yhden aktiivisen
25 vetyatomin, edellyttäen, että normaaleissa reaktio-olosuhteissa se on monofunktionaalinen isosyanaattiryhmän suhteen. Tällaisesta yhdisteestä esimerkki on promaarinen amini.

Monofunktionaalisen aktiivisen vety-yhdisteen lisäksi reagoiva
35 aine (c) voi olla monoisosyanaatti. Monoisosyanaatti voi käsittää $C_6 - C_{18}$ lineaariset, haarautuneet ja sykliset isosyanaatit, kuten esimerkiksi butyyli-isosyanaatin, oktyyli-iso-

syanaatin, dodekyyli-isosyanaatin, oktadekyyli-isosyanaatin ja sykloheksyyli-isosyanaatin. Näitä isosyanaatteja voidaan käyttää yksin, tai kahden tai useamman niistä seoksena.

- 5 Orgaaninen polyisosyanaatti, reagoiva aine (b), käsittää di- ja tri-isosyanaatit, tällaisten polyhydristen alkoholien ja orgaanisten di-tai tri-isosyanaattien isosyanaatti-pääteryhmäiset adduktit samoin kuin polyalkyleenieetteriglykolisten ja orgaanisten di-tai tri-isosyanaattien isosyanaatti-pääteryhmäiset esipolymeerit. Vaikka on edullista, että reagoiva aine (b) on orgaaninen polyisosyanaatti, ovat myös sopivia reagoivat aineet, joissa on yksi tai useampi muu kuin isosyanaatti reaktiokykyisenä ryhmänä. Jäljessä on esimerkkejä monomeereistä, joita voidaan käyttää reagoivana aineena (b). Näitä monomeerejä voidaan käyttää yksin tai yhdessä yhden tai useamman muun reagoivan aineen (b) monomeerin kanssa:
- 1,6-heksametyleenidi-isosyanaatti ("HDI")
 2,6- ja 2,4-toluileenidi-isosyanaatti ("TDI")
 4,4'-metyleenidifenyyli-isosyanaatti ("MDI")
- 20 1,6-heksametyleenidi-isosyanaatin hydrolyyttisen trimeroinnin alifaattinen tri-isosyanaattituote, jota myydään tuotenimellä "Desmodur N".

- Polyisosyanaatit käsittävät myös minkä tahansa polyfunktionaalisen isosyanaatin, joka on johdettu minkä tahansa edellä mainitun isosyanaatin ja aktiivisen vety-yhdisteen, jolla on vähintään kaksi reaktiokykyistä ryhmää, reaktiosta siten, että vähintään yksi isosyanaattiryhmä jää reagoimatta. Tällaiset isosyanaatit ovat ekvivalentteja isosyanaattipäätteisen isosyanaatti/dioli-reaktiotuotteen ketjun pidentämiseen polyuretaanisynteesisistä hyvin tunnetulla tavalla reagoivan aineen kanssa, jolla on vähintään kaksi aktiivista vetyatomia.
- 30

- Isosyanaatit voivat sisältää minkä tahansa sellaisen lukumäärän hiiliatomeja, mikä on tehokas tuottamaan halutussa määrin hydrofobista luonnetta. Yleensä noin 4 - 30 hiiliatomia on
- 35

riittävä, valinnan riippuessa muiden hydrofobisten ryhmien ja hydrofiilisen polyeetterin suhteesta tuotteessa.

5 Reagoivaa ainetta (d), polyhydristä alkoholia tai polyhydristä
alkoholieetteriä, voidaan käyttää isosyanaattiryhmän päättämi-
seen tai sitomaan isosyanaatti-päätteiset reaktion välituot-
teet. Polyhydrinen alkoholi tai polyhydrinen alkoholieetteri
voi olla alifaattinen, sykloalifaattinen tai aromaattinen, ja
sitä voidaan käyttää yksin tai jomman kumman tyyppin seoksina
10 tai kahden tyyppin seoksina.

Tarkoituksenmukaisella reagoivien aineiden ja reaktio-olosuh-
teiden valinnalla, mukaanlukien reagoivien aineiden suhteet ja
moolimassat, voidaan saada lukuisia polymeerisiä tuotteita,
15 jotka voivat olla lineaarisia tai kompleksisia rakenteeltaan.
Yhteenvetona muodostuneet reaktiotuotteet käsittävät seuraa-
vat:

1) vähintään yhden vesiliukoisen polyeetterialkoholien, jolla
on vähintään yksi reaktiivinen hydroksyyli-ryhmä (reagoiva
20 aine (a)), veteen liukenemattoman orgaanisen polyisosyanaatin
(reagoiva aine (b)) ja orgaanisen monoisosyanaatin (reagoiva
aine (c)) reaktiotuotteen;

2) reagoivan aineen (a), jossa veteen liukeneva polyeetterial-
koholi sisältää vähintään yhden reaktiivisen hydroksyyli-ryh-
25 män, ja orgaanisen monoisosyanaatin (reagoiva aine (c))
reaktiotuotteen;

3) reagoivan aineen (a), reagoivan aineen (b), orgaanisen mo-
noisosyanaatin (reagoivan aineen (c)) ja reagoivan aineen (d),
joka on valittu vähintään yhdestä polyhydrisestä alkoholista
ja polyhydrisestä alkoholieetteristä, reaktiotuotteen;
30

4) reagoivan aineen (a), veteen liukenemattoman orgaanisen
polyisosyanaatin (reagoivan aineen (b)), jossa on kaksi iso-
syanaattiryhmää, ja monofunktionaalisesti aktiivisen vetyä si-
sältävän yhdisteen reaktiotuotteen; ja

35 5) reagoivan aineen (a), veteen liukenemattoman orgaanisen po-
lyisosyanaatin (reagoivan aineen (b)), jossa on vähintään kolme

isosyanaattiryhmää, ja monofunktionaalisen aktiivisen vetyä sisältävän yhdisteen reaktiotuotteen.

- Värin kerääntymisen estoaineina käyttökelpoiset polyetoksy-
- 5 loidut uretaanit estävät yleensä värin kerääntymisen kankaan viimeistelymenetelmässä, jos:
1. Polyeetteriosan moolimassa on vähintään 200,
 2. Polyetoksyloitu uretaani sisältää vähintään yhden hydrofo-
 - 10 3. Hiiliatomien summa hydrofobisissa ryhmissä on vähintään 4, ja
 4. Kokonaismoolimassa on vähintään 300:sta noin 60 000:een.
- 15 Polymeerit valmistetaan yleisesti uretaanien synteesissä tunnetuilla tekniikoilla edullisesti niin, ettei isosyanaattia jää reagoimatta. Veden tulisi olla poissa reaktiosta, koska se kuluttaa reaktiokykyisiä isosyanaattiryhmiä.
- 20 Haluttaessa reaktio voidaan suorittaa liuottimessa viskositeetin laskemiseksi niissä reaktioissa, jotka johtavat korkean moolimassan tuotteisiin. Yleensä liuotin on käyttökelpoinen kun käsitellään moolimassaa 30 000 tai sitä korkeampia. Liuot-
- 25 timen tulisi olla inertti isosyanaatin suhteen ja kyetä liuottamaan polyoksiaalkyleenireaktioaine ja uretaanituotte reaktiolämpötilassa.

- Lisäyksen järjestys, reagoivien aineiden suhteet ja muut reaktio-olosuhteet, kuten katalyytin valinta, voi vaihdella geometrian, moolimassan ja muiden tuotteen ominaisuuksien kont-
- 30 rolloimiseksi polyuretaanisynteesistä hyvin tunnettujen periaatteiden mukaisesti.

Akryylikarboksylaatti-emulsiopolymeerit

- 35 Värin kerääntymisen estämisessä käyttökelpoiset akryylikarboksylaatti-emulsiopolymeerit ovat perinteisesti tunnettuja useissa sakeutuskäyttösovellutuksissa, mukaanlukien lateksi-

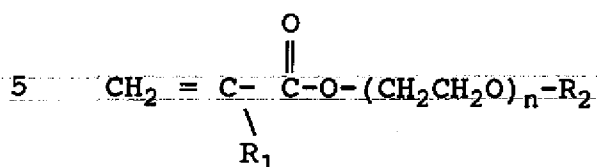
päällysteistä, kairauslieteistä ja kosmetiikasta. Akryyyliset karboksylaatti-emulsiopolymeerit on veteen liukenemattomia, mutta tulevat vesiliukoiseksi ja sakeutuvat kun pH säädetään noin 6:sta noin 11:sta. Esillä olevassa keksinnössä akryyli-

5 karboksylaatti-emulsiopolymeerit ovat joka yhtyviä sakeuttimia (sisältäen hydrofobisia ryhmiä) tai ei-yhtyviä sakeuttimia (eivät sisällä hydrofobisia ryhmiä). Akryylikarboksylaatti-emulsiopolymeerit, jotka ovat yhtyviä sakeuttimia, valmistetaan (1) vähintään yhdestä monoetyleenisesti tyydyttymättömästä karboksyylihaposta, (2) vähintään yhdestä etoksyloidun hydrokarbyylialkoholin (meta)akryylihappoesteristä, ja (3) vähintään yhdestä $C_1 - C_4$ alkyliakrylaatista tai alkyylimeta-akrylaatista, ja valinnaisesti (4) yhdestä tai useammasta polyetyleenisesti tyydyttymättömästä monomeeristä tai ketjunsii-
10 rtoaineesta. Akryylikarboksylaatti-emulsiopolymeerit, jotka ovat ei-yhtyviä sakeutusaineita, valmistetaan (1) vähintään yhdestä monoetyleenisesti tyydyttymättömästä karboksyylihaposta, (3) vähintään yhdestä $C_1 - C_4$ alkyliakrylaatista tai alkyylimeta-akrylaatista, ja valinnaisesti (4) yhdestä tai useammasta polyetyleenisesti tyydyttymättömästä monomeeristä tai ketjunsii-
15 rtoaineesta. Tarkemmin kuvataan jäljessä akryylikarboksylaatti-emulsiopolymeerien valmistamiseksi monomeereja (1), (2), (3) ja (4):

(1) Monoetyleenisesti tyydyttymätön karboksyylihappo valittuna
25 (meta)akryylihaposta, itakonihaposta ja akryylioksipropionihaposta. Edullisia ovat akryylihappo tai meta-akryylihappo. Kopolymeerin karboksyylihappo-osa voi olla läsnä happomuodossa tai neutralisoituna millä tahansa yleisellä emäsalkalimetallilla tai maa-alkalimetallilla, ammoniakilla, alhaisen moolimassan aminilla tai alhaisella kvaternaarisella hydroksidisuolalla vesiliukoisen suolan muodostamiseksi. Tässä määrittelyssä tarkoitamme "(meta)akryylisellä" akryylistä tai meta-akryylistä.

(2) Etoksyloidun $C_8 - C_{30}$ alkyli-, alkyliaryyli- tai polysyklihydrokarbyylialkoholin, jolla on vähintään kaksi oksietyleeniyksikköä, edullisesti 10 - 40 oksietyleeniyksikköä, meta-ak-

ryylihapoesteri, jolla on suunnilleen 70 oksietyleeniyksikköä. Tämä esteri on määriteltä seuraavalla yleisellä kaavalla:



jossa

- 10 R_1 on H tai CH_3 , jälkimmäisen ollessa edullinen
 n on vähintään 2, ja edullisesti sen keskimääräinen arvo on
vähintään 10, noin 40 - 60:een asti, tai jopa 70:een asti
 R_2 on hydrofobinen ryhmä, esimerkiksi alkyyli-, alkyyliaryyli,
tai polysyklialkyyli-ryhmä, jossa jokainen alkyyli-ryhmä sisäl-
15 tää noin 8 - 30 hiiliatomia, edullisesti noin 16 - 18 hiili-
atomia,
(3) C_1 - C_4 alkyyliakrylaatti tai alkyyli-meta-akrylaatti, edul-
lisesti etyyliakrylaatti, butyyliakrylaatti tai metyyli-meta-
akrylaatti, ja
20 (4) Valinnaaisesti pieni määrä polyetyleenisesti tyydyttymätön-
tä monomeeriä tai ketjun siirtoainetta.

Polyetyleenisesti tyydyttymätön monomeeri, monomeeri (4), toi-
mii korkeiden moolimassojen tuottamiseksi lievästi verkkoutu-
25 malla. Tyypillisiä monomeereja, joita käytetään lievästi verk-
kouttamiseen, ovat diallyyli-talaatti, divinyylibentseeni, al-
lyyli-meta-akrylaatti ja etyleeniglykolidimeta-akrylaatti.
Vaihtoehtoisesti haluttaessa alhaisempia moolimassoja, voidaan
käyttää polymeroinnissa ketjunsiiroaineita. Tyypillisiä mono-
30 meereja, joita käytetään ketjunsiiroaineina, ovat hiilitetra-
kloridi, bromoformi, bromitrikloorimetaani, hydroksietyyli-mer-
kaptaani, β -merkaptopropionihappo, ja pitkäketjuiset alkyyli-
merkaptaanit ja tioesterit, kuten n -dodekyyli-merkaptaanit, t -
dodekyyli-merkaptaanit, oktyyli-merkaptaanit, tetradekyyli-merkap-
35 taanit, heksadekyyli-merkaptaanit, butyyli-tioglykolaatti, iso-
oktyyli-tioglykolaatti ja dodekyyli-tioglykolaatti.

Yhtyvät akryylikarboksylaattit

Yhtyvä sakeutusaine tyyppisen akryylikarboksylaatti-emulsiolla tulisi olla moolimassa välillä noin 50 000 - 1 500 000. Edullisesti moolimassa on 50 000 - 600 000.

5

Etoksyloidun hydrokarbyylialkoholin (monomeeri (2)) meta-akryylihapoesterin R_2 voi tyyppillisesti olla alkyyli (C_{8-24}), alkyyliaryyli tai polysyklisen hydrokarbyyliyhdisteen jäännös, kuten lanoliini tai kolesteroli. Alkyyliiryhmät käsittävät oktyylin (C_8), lauryylin (C_{12}), tridekyylin (C_{13}), myristyylin (C_{14}), pentadekyylin (C_{15}), ketyylin (C_{16}), palmityylin (C_{17}), stearyylin (C_{18}) ja eikosyylin (C_{19}). Seoksia voidaan myös käyttää, kuten alkyyliiryhmiä, jotka syntyvät lauryyli-, stearyyli-, ketyyli- ja palmityylialkoholien seoksen etoksyloinnissa. Alkyyliaryyliiryhmät käsittävät alkyylifenyyliryhmät, kuten oktyylifenyylin ja nonyylifenyylin. Menetelmät monomeeriainesosan (2) valmistamiseksi on tunnettu alalla ja on koottu yhteen patentissa US - 4 384 096.

Yhtyvän akryylikarboksylaatti-emulsiopolymeerin monomeeriainesosia käytetään välillä (1) noin 20 - 60 paino-%:a monoetyleenisesti tyydyttymätöntä karboksyylihapoa, (2) 0,5 - 25 paino-% etoksyloidun hydrokarbyylialkoholin (meta)-akryylihapoesteriä, ja (3) vähintään 30 paino-%:a C_{1-4} alkyyliakrylaattia tai alkyyli-meta-akrylaattia. Valinnaisesti voidaan käyttää ketjun siirtoainetta määrissä 0,1 - 5 paino-%:a alhaisen moolimassan tuottamiseksi. Jos halutaan korkean moolimassan polymeeri, voidaan käyttää verkkouttamiseen polyetyleenisesti tyydyttymätöntä kopolymeroitavissa olevaa monomeeriä noin 0,05 - 1 paino-%:n määrässä.

Ei-yhtyvät akryylikarboksylaattit

Ei-yhtyvien akryylikarboksylaatti-sakeutusaineiden moolimassa on välillä noin 100 000 - 1 500 000. Edullisesti moolimassa on noin 100 000 - 1 000 000.

35

Ei-yhtyvän akryylikarboksylaatti-emulsiopolymerin muodostamiseen käytettävien monomeerikomponenttien määrä on (1) noin 20 - 75 paino-%:a monoetyleenisesti tyydyttymätöntä karboksyylihappoa, ja (3) noin 25 - 80 paino-%:a C₁₋₄ alkyyliaakrylaattia tai alkyylimeta-akrylaattia. Valinnaisesti voidaan käyttää
 5 noin 0,1 - 5 paino-%:a ketjunsiiirtoainetta (monomeeri 4) alhaisen moolimassan polymeerin saamiseksi. Jos halutaan korkean moolimassan polymeeri, voidaan verkkouttamiseen käyttää 0,05 - 1 paino-%:a polyetyleenisesti tyydyttymätöntä kopolymeroita-
 10 vissa olevaa monomeeriä.

Akryylikarboksylaatti-emulsiot valmistetaan emulsiopolymeroinnilla, jossa tyypillisesti kiinteiden aineiden pitoisuus on noin 25 - 50 paino-%:a. Alaan perehtyneet tuntevat hyvin esil-
 15 lä olevassa keksinnössä käyttökelpoisten akryylikarboksylaattien valmistamisen emulsiotekniikat. Esimerkiksi monomeerit voidaan polymeroida vesipitoisessa dispersiossa, jossa on anioninen pinta-aktiivinen aine, kuten natriumlauryylisulfaatti, ja vesiliuokoinen vapaa radikaali-initiaattori, kuten alkali-
 20 metallipersulfaatti tai ammoniumpersulfaatti. Lisäksi voidaan lisätä pieni määrä polyetyleenisesti tyydyttymätöntä monomeeria tai ketjunsiiirtoainetta moolimassan nostamiseksi tai laske-
 kemiseksi.

25 Dispergoivat aineet

Väriin kankaaseen kerääntymisen estämisessä ovat seuraavat dispergoivat aineet käyttökelpoisia.

Aryylisulfonihappo-kondensaatit

30 Väriin kerääntymisen estämisessä käyttökelpoiset aryylisulfonihappo-kondensaatit ovat tunnettuja dispergoivia aineita vesipitoisissa järjestelmissä. Yhdisteet muodostetaan tyypillisesti vähintään yhden aldehydin, edullisesti formaldehydin, kondensaatiossa yhden tai useamman aromaattisen yhdisteen
 35 kanssa, jonka jälkeen polymeeri sulfonoidaan. Aryylisulfonihappo-kondensaattiyhdisteet voivat olla lineaarisia tai

verkottautuneita rakenteeltaan. Aryylisulfonihappo-kondensaattiyhdisteiden moolimassa voi vaihdella välillä noin 220 - 2 000. Edullinen moolimassa on noin 220 - 1 000.

- 5 Aromaattinen yhdiste voi olla yksittäinen aromaattinen rengas, kuten esimerkiksi bentseeni, tai kondensoitu aromaattinen rengas, kuten esimerkiksi naftaleeni, antraseeni tai penantreeni. Lisäksi aromaattinen yhdiste voi olla lignaani tai ligniini. Aromaattinen yhdiste voi olla substituoitu yhdellä tai useam-
- 10 malla reaktiokykyisellä ryhmällä, kuten esimerkiksi C_{1-6} lineaarisella tai haarautuneella alkyyliryhmällä, hydroksyyli-ryhmällä tai halogeeniryhmällä.

- 15 Aromaattinen ydin käsittää yhden tai useamman sulfonihapporyhmän. Valinnaisesti sulfonihapporyhmä aromaattisessa ytimessä voi olla netralisoitu suolan muodostamiseksi minkä tahansa yleisen alkalimetallin tai maa-alkalimetallin, ammoniakkin, alhaisen moolimassan aminin tai alhaisen moolimassan kvaternaarisen hydroksidisuolan kanssa.

- 20 Edullinen aromaattinen ydin on substituimaton naftaleenirengas, jossa on yksi tai useampi sulfonihapporyhmä.

- 25 Alaan perehtyneille on aryylisulfonihappo-kondensaattiyhdisteiden valmistusmenetelmät hyvin tunnettuja. Tyypillisesti annetaan aromaattisen yhdisteen tai erilaisten aromaattisten yhdisteiden seoksen reagoida aldehydin, edullisesti formaldehydin, kanssa alkalin tai hapon läsnäollessa aroylikondensaattiyhdisteen ja veden muodostamiseksi. Aroylikondensaattiyh-
- 30 diste sen jälkeen sulfonoidaan rikkihapolla ja voidaan valinnaisesti neutraloida aryylisulfonihappo-kondensaatin vastaavan suolan muodostamiseksi.

- 35 Aryylisulfonihappo-kondensaattiyhdisteitä myyvät useat tavarrantoimittajat useilla tavaranimikkeillä. Jäljessä on luettelo joistakin tavaranimikkeistä, joilla näitä yhdisteitä myydään, mutta se ei ole täydellinen: Aerosol NS surfactant (American

Cyanamid Co.), Blancol® Liquid, Blancol N Powder (Rhone-Poulenc), Darvan No 1, Darvan No. 9 (R. T. Vanderbilt Co. Inc), Daxad® 11, Daxad® 17 (W. R. Grace & Co), Harol D, Harol RG-71 (Graden Chemicals), Lomar DL (Henkel Corp.), Morwet D - 425 (Witco Corp.), Petro® Dispersant 425 (Witco Corp.), Tamol® SN tai Tamol® L Concentrate (Rohm and Haas Co.), Vikosperse KDS (Vikon Chemical Co., Inc.).

Poly(karboksyylihappo)-dispergoivat aineet

Väriin kerääntymisen estämisessä käyttökelpoiset poly(karboksyylihappo)-dispergoivia aineita on yleisesti käytetty dispergoivina aineina vesipitoisissa järjestelmissä, ja ne ovat kahden tyyppisiä: 1) akryylikarboksylaatteja ja 2) poly(aminohappoja), joissa on karboksyylihapporyhmiä.

15

Akryylikarboksylaattit valmistetaan (1) vähintään yhdestä monoetyleenisesti tyydyttymättömästä karboksyylihappomonomeerista, joko meta-akryyli-, akryyli-, itakoni-, tai aryloksipropionihaposta ja (2) vähintään yhdestä C₁₋₄ alkyyliaakryyli- tai alkyylimeta-akrylaattimonomeerista. Edullisia monoetyleenisesti tyydyttymättömiä karboksyylihappomonomeereja (1) ovat akryylihappo ja meta-akryylihappo ja edullisia C₁₋₄ alkyyliaakrylaatti- tai alkyylimeta-akrylaattimonomeereja (2) ovat etyyliakrylaatti, butyyliakrylaatti tai metyyliimeta-akrylaatti.

Monoetyleenisesti tyydyttymätön karboksyylihappomonomeeri (1) voi olla happomuodossa tai vesiliuokoisen suolan muodossa. Tällaiset suolat käsittävät alkalimetalli-, ammonium- tai aminisuolat.

Akryylikarboksylaatti-dispergoivat aineet sisältävät noin 70 - 98 paino-% monoetyleenisesti tyydyttymätöntä karboksyylihappomonomeeria (1) ja noin 2 - 30 paino-%:a C₁₋₄ alkyyliaakrylaatti- tai alkyylimeta-akrylaattimonomeeria (2). Edullisesti akryylikarboksylaattit sisältävät noin 80 - 95 paino-%:a monoetyleenisesti tyydyttymätöntä karboksyylihappomonomeeria (1) ja noin 5 - 20 paino-%:a C₁₋₄ alkyyliaakrylaatti- tai alkyylimeta-akrylaattimonomeeria (2).

Esillä olevassa keksinnössä käyttökelpoisten akryylikarboksy-
laatti dispergoivien aineiden moolimassa on noin 1 000 -
30 000, edullisesti moolimassa on 1 500 - 10 000 ja edullisim-
5 min moolimassa noin 2 000 - 7 000 mitattuna vesipitoisen gee-
lin läpäisykromatografialla suhteessa polyakryylihappo-stan-
dardiin, jonka moolimassa on 4 500.

Kopolymerointiin hyvin perehtyneille akryylikarboksylaattien
10 valmistusmenetelmät ovat hyvin tunnettuja. Kopolymeerien val-
mistamiseen käytetty menetelmä voi olla vesi- tai liuotinpoh-
jainen, se voidaan suorittaa erämenetelmänä, puolijatkuvana
menetelmänä tai jatkuvana menetelmänä. Menetelmä voi olla läm-
möllä, redoksilla tai vapaalla radikaalilla alkuun pantava.
15 Kopolymeerit voidaan eristää liuoksesta millä tahansa ta-
vanomaisella keinolla tai niitä voidaan käyttää laimeana
liuoksena. Edullisesti kopolymeerien valmistusmenetelmä on
vesipohjainen vapaan radikaalin initioima menetelmä ja kopo-
lymeeriä käytetään laimeana vesiliuoksena.

20 Akryylikarboksylaattien lisäksi poly(aminohapot), joissa on
karboksyylihapporyhmiä, ovat käyttökelpoisia estämään värin
kerääntymistä. Esillä olevassa keksinnössä käyttökelpoisten
poly(aminohappojen) moolimassat ovat noin 1 000 - 100 000.

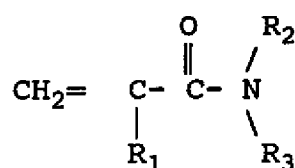
25 Esillä olevassa keksinnössä käyttökelpoiset poly(aminohapot)
voivat käsittää esimerkiksi poly(asparagiinihapon), polysuk-
kinimidin ja poly(aminohappojen) kopolymeerit. Nämä yhdisteet
voidaan valmistaa alaan hyvin perehtyneiden tuntemilla tekni-
30 koilla.

Akryyliamidia sisältävät polymeerit

Vesiliukoiset tai veteen dispergoituvat akryyliamidipolymee-
rit, jotka ovat käyttökelpoisia estämään värin kerääntymisen,
35 tunnetaan sakeuttavina, reologiaa muuntavina ja dispergoivina
aineina.

Yleensä akryyliamidia sisältävät polymeerit valmistetaan vapaan radikaalin initoimalla polymerointimenetelmällä ketjunsiirtoaineen läsnäollessa. Akryyliamidia sisältävät polymeerit valmistetaan (1) vähintään yhdestä akryyliamidin tai N-substituoitun akryyliamidin monomeerista ja valinnaisesti (2) yhdestä tai useammasta vinyylimonomeerista, mitkä on kuvattu jäljessä:

(1) Akryyliamidi tai N-substituoitu akryyliamidi, jolla on seuraava rakennekaava:



jossa R_1 voi olla H tai C_{1-4} alkyyliryhmä, H:n ja CH_3 :n ollessa edullisia,

R_2 ja R_3 ovat joko riippumattomasti valittu ryhmästä, joka koostuu vedystä, metyylistä, etyylistä, propyylistä, isopropyylistä, butyylistä, t-butyylistä ja isobutyylistä, tai ne yhdessä tyypeen liittyneenä muodostavat 3 - 7 jäsenen ei-aromaattisen tyyden heterorenkaan.

(2) Vinyylimonomeeri, kuten C_{1-6} alkyyli(meta-akrylaatti), hydroksialkyyli(meta)akrylaatti, hydroksiaryyli(meta)akrylaatti, alkoksialkyyli(meta)akrylaatti, polyalkoksialkyyli(meta)akrylaatti, styreeni, vinyylitolueeni, alkyylivinyylieetterit, kuten butyylivinyylieetteri, aminomonomeerit, kuten aminosubstituoidut alkyyli(meta)akrylaatit, amino-alkyylivinyylieetterit, ja maleiinianhydridi. Myöskin voidaan käyttää karboksyylihapolla substituoituja vinyylimonomeerejä, kuten esimerkiksi maleiini-, fumariini-, itakoni- ja (meta)akryylihapoja ja niiden suoloja.

(Meta)akryylillä tarkoitetaan akryyli- tai meta-akryylihappoa tai -esteriä. Karboksyylihapolla substituoidun vinyylimonomeerin suoloja voidaan valmistaa neutralisoimalla osittain tai kokonaan karboksyylihapo-substituoidut vinyylimonomeerit yhdellä tai useammalla yleisellä alkalimetallilla tai maa-alka-

limetallilla, ammoniakilla, alhaisen moolimassan aminilla tai alhaisen kvaternaarisen suolan hydroksideilla.

Esillä olevassa keksinnössä käyttökelpoiset akryyliamidi-poly-
 5 meerit voidaan valmistaa lukuisilla tekniikoilla, jotka alaan perehtyneet hyvin tuntevat. Edullinen menetelmä on radikaalin initioima liuospolymerointi vedessä tai veden ja lisäliuottimen seoksessa. Lisäliuotin voi olla esimerkiksi tert-butanoli, etyleeniglykolin monobutyylietteri tai dietyleeniglykoli.
 10 Vähemmän edullinen menetelmä on saostamispolymerointi polaarisessa orgaanisessa liuottimessa, kuten metanolissa, etanolissa, n-propanolissa, isopropanolissa, n-butanolissa, sek-butanolissa, isobutanolissa, tert-butanolissa, etyleeniglykoli-monoalkyylietterissä, dietyleeniglykolieetterissä, asetonissa,
 15 metyylietyyliketonissa, etyyliasetaatissa, asetonitriilissä, dimetyylisulfoksidissa tai tetrahydrofuraanissa samoin kuin näiden liuottimien seoksissa, joko veden kanssa, tai ilman. Jotkut edellä luetelluista liuottimista toimivat tehokkaina ketjun siirtoaineina ja alentavat polymeerin moolimassaa.
 20

Ketjunsiiirtoaineita voidaan lisätä noin 0,5 - 12 paino-%:a li-
 sättävien reagoivien aineiden kokonaispainosta polymerointi-
 menetelmään polymeerin moolimassan alentamiseksi tai polymeeri-
 25 nin hydrofobisten ryhmien lisäämiseksi yhtyvän sakeutusaineen muodostamiseksi. Moolimassan alentamiseen käyttökelpoiset ketjunsiiirtoaineet voivat käsittää esimerkiksi merkaptaanit, kuten etyylimerkaptaanit, n-prolyylimerkaptaanit, n-amyylimerkaptaanit, hydroksietyylimerkaptaanit, merkaptopropinonihappo ja
 30 merkptoetikkahappo; halogeeniyhdisteet, kuten hiilitetrakloridi ja tetrakloorietyleeni; jotkin primaariset alkanolit, kuten bentsyylialkoholi, etyleeniglykoli ja dietyleeniglykoli; jotkin sekundaariset alkanolit, kuten isopropanoli; ja bisulfiitit, kuten natriumbisulfiitti. Yhtyvän sakeutusaineen val-
 35 mistamisessa käyttökelpoiset ketjunsiiirtoaineet ovat veteen liukenemattomia ja edullisesti pitkäketjuisia alkyylimerkap-

taaneja, kuten n-dodekyylimerkaptaani, t-dodekyylimerkaptaani, oktyylimerkaptaani, tetradekyyli-merkaptaani ja heksadekyyli-merkaptaani. Polymerointimenetelmään lisättävän ketjunsiirto-
 5 aineen määrä riippuu aineen tehokkuudesta. Esimerkiksi, jos käytetään vähemmän tehokasta ketjunsiirtoainetta, kuten natriumbisulfiittia, täytyy käyttää noin 5 -12 paino-%:a ketjunsiirtoainetta, kun taas käytettäessä tehokasta ketjunsiirtoainetta, kuten merkaptaania, tarvitaan vain noin 0,5 - 5 paino-%:a ketjunsiirtoainetta.

10

Näiden polymeerien moolimassa on noin 2 000 - 500 000. Edullisesti moolimassa on noin 20 000 - 60 000. Akryyliamidia sisältävä polymeeri on käyttökelpoinen värin kerääntymisen esto-
 15 aineena, kun akryyliamidia sisältävä polymeeri muodostuu noin 50 - 100 paino-%:sti akryyliamidista tai N-substituoidusta akryyliamidimonomeerista (1), ja 0 - 50 paino-%:sti vinyylimonomeerista (2). Erityisen käyttökelpoisia värin kerääntymisen estoaineina ovat akryyliamidia sisältävät polymeerit, joissa akryyliamidi tai N-substituoitu akryyliamidimonomeeri
 20 on dimetyyliakryyliamidi, metyyliakryyliamidi ja akryyliamidi tai niiden seos, ja vinyylimonomeeri on ei-ioninen, kuten esimerkiksi hydroksialkyyli(meta)akrylaatti tai alkyyli(meta)akrylaatti.

25 Tämän keksinnön mukaiset värin kerääntymisen estoaineet ovat tehokkaita estämään indigosinen kerääntymisen. Kuitenkin yleisemmin värin kerääntymisen estoaineet ovat tehokkaita estämään värin kerääntymisen, kun väriaine on ei-ioninen. Edelleen värin kerääntymisen estoaineet, jotka ovat ei-ionisia liuotettuna vesipitoiseen liuokseen, kuten esimerkiksi polyetoksyloidut uretaanit ja jotkin polyakryyliamidia sisältävät polymeerit,
 30 estävät väriaineen kerääntymisen, kun väri on anioninen, kationinen tai amfoteerinen ollessaan liuotettuna vesipitoiseen liuokseen. Kuitenkin värin kerääntymisen estoaineet, jotka
 35 ovat anionisia, kuten esimerkiksi polykarboksyylliset dispergoivat aineet, aryyllisulfonihappo-kondensaatit ja akryylikar-

boksylaatti-emulsiot, ovat tehokkaimpia estämään ei-ionisten ja kationisten väriaineiden kerääntymistä ja saattavat olla tehottomia estämään anionisten värien kerääntymistä.

- 5 Värin kerääntymisen estoaineiden vaikutuksen arviointi
- Yleisesti värin kerääntymisen estoaineet testattiin tyypillisissä esi- ja kivipesumenetelmien pesu- ja huuhteluolosuhteissa. Esimerkiksi kivipesukokeet suoritettiin happamassa pH:ssa 5,4 - 5,6, koska happamat olosuhteet ovat tyypillisiä kivipesumenetelmälle. Esipesukokeet suoritettiin pH:ssa 11,8, koska emäksiset olosuhteet ovat tyypillisiä esipesumenetelmälle.
- 10

Koeolosuhteet

- Esimerkeissä 1 - 16 käytettävä laitteisto oli 6 litran (1,6 gallonan) Eumenia malli EU - 340 edestä ladattava pesukone/linko. Värin kerääntymisen estoaineiden tehokkuuden testaamiseksi lisättiin pesukoneeseen seuraavat ainesosat luetellussa järjestyksessä: 1) painolasti (puuvillapyyhkeitä), 2) vesi-johtovettä, 3) värin kerääntymisen estoainetta, 4) pinta-aktiivista ainetta ja 5) väriainetta. Edellä mainitut ainesosat voidaan lisätä missä järjestyksessä tahansa. Sen jälkeen kun ainesosat oli lisätty, säädettiin pH välille 5,4 - 5,6 etikkahapolla kivipesun happamien pesuolosuhteiden simuloimiseksi tai säädettiin pH noin 11 - 12:sta NaOH:lla esipesuolosuhteiden simuloimiseksi. Sen jälkeen kun pH oli säädetty, lisättiin pesukoneeseen koekankaat. Pesukoneen kuorma oli noin 10 paino-osaa vettä suhteessa 1 paino-osaan koekangasta ja painolastia.
- 15
- 20
- 25

- Sen jälkeen suoritettiin 30 minuutin pesujakso ja 5 erillistä huuhtelua, jokaisen huuhtelun keston ollessa noin 90 sekuntia. Pesu- ja huuhtelujaksojen jälkeen poistettiin koekankaat pesukoneesta ja ilmakeivattiin.
- 30

- Tässä menetelmässä väriaine lisättiin kylpyyn ennen koekangasta värin vapautumisen simuloimiseksi. Jokaisessa kokeessa lisättiin riittävä määrä väriä kylpyyn, jotta värinväkevyyss voi-
- 35

si värjätä koekankaat siniseksi. Itseasiassa tämä koemenetelmä on rankempi, koska kaikki väri tässä kokeessa "vapautuu" samanaikaisesti. Todellisissa kivi- ja esipesumenetelmissä väri vapautuu vähitellen, jolloin värin kerääntymisen estoaineen ei tarvitse estää suurta värikonsentraatiota välittömästi kankaan kylpyyn lisäämisen jälkeen.

Koekankaat

Koekankaat olivat valkaistu puuvilla, purjekangas, puuvilla 405 ja puuvillaverka. Nämä kankaat saatiin yritykseltä Test Fabrics, Middlesex, New Jersey, ja ne leikattiin noin 12,7 x 12,7 cm (5 x 5 tuumaa) neliöiksi. Kankaan ei-pysyvien viimeistelyaineiden poistamiseksi koekankaat pestiin kuumassa (68 °C) vedessä tavallisella pesulapesuaineella ennen testaamista. Jokaisessa kokeessa vähintään 5 saman tyyppistä koekangasta pestiin samalla kertaa keskimääräisen heijastusarvon saamiseksi.

Koeväriaine

Näitä kokeita varten saatiin indigosini yritykseltä Pylam Products, Garcen City, New York. Indigosini-väriaineen väkevyys kylvyssä (poislukien kankaiden ja painolastin paino) vaihteli välillä 1 000 - 1 300 ppm.

25 Testatut käyttäytymisominaisuudet

Koekankaan värin voimakkuus määritettiin p-heijastusyksikköinä käyttäen kolorimetriä (Colorguard® System/05 Gardner:in valmistama). Korkeammat p-heijastusarvot vastaavat valkoisempaa kangasta, joka on haluttua, koska kankaaseen on kerääntynyt vähemmän väriä. Näitä heijastusarvoja verrattiin koekankaiden heijastusarvoihin, jotka pestiin samoissa koeolosuhteissa, mutta ilman värin kerääntymisen estoainetta. Taulukoissa 2, 3, 5, 6, ja 7 esitetty Δp -arvo on värin kerääntymisen estoaineen kanssa pestyn koekankaan heijastusarvo vähennettynä ilman värin kerääntymisen estoainetta pestyn kankaan heijastusarvolla. Siten Δp näyttää heijastuksen parantumisen käyttäen värin ke-

5 rääntymisen estoaineita. Vähintään 2:sen suuruinen Δp osoittaa, että värin kerääntymisen estoaine estää värin kerääntymisen kankaaseen kylvyssä; keksinnön mukaisten edullisten värin kerääntymisen estoaineiden Δp on 7 tai enemmän taulukoissa 2, 3, 5, 6 ja 7.

Pesuosuhteet esimerkeissä 1 - 16 on yhteenvedetty taulukkoon 1.

10 Taulukko 1

Pesuosuhteet esimerkeissä 1 - 16

Pesuvaiheen veden lämpötila	65 °C
Veden kovuus	200 ppm
Sekoitus	voimakas
15 Pesuvaiheen kesto	30 minuuttia

Esimerkit 1 - 3: Akryylikarboksylaati-emulsioiden tehokkuus

20 Esimerkit 1 - 3 testattiin edellä kuvatun alaotsikon "koeolosuhteet" mukaisin menettelytavoin. Esimerkit 1 ja 2 testattiin happamassa pH:ssa ja esimerkki 3 testattiin emäksisessä pH:ssa kuten taulukossa 2 on esitetty. Esimerkeissä 1 - 3 pinta-aktiivisena aineena pesuliuoksessa käytettiin 200 ppm nonyyli-fenolietoksy-laattia. Taulukossa 2 on esitetty akryylikarboksylaatti-emulsiopolymeerien tehokkuus värin kerääntymisen esto-

25 aineina. Sekä yhtyvät (esimerkki 2), että ei-yhtyvät (esimerkit 1 ja 3) sakeutusaineet ovat tehokkaita estämään värin kerääntymistä pH:ssa 5,4 - 5,6, joka vastaa kivipesuosuhteita. Esimerkki 3 osoittaa, että akryylikarboksylaatti-emulsiot ovat tehokkaita myös pH:ssa 11,8, joka vastaa esipesuosuhteita.

Taulukko 2

Akryylikarboksyylaatti-emulsioiden tehokkuus

5	Akryyli- karboksy- laatit	Monomeeri- koostumus	Mooli- massa	Värin ker- rääntymi- sen esto- aineen väkevyys ppm	pH	Heijastuk- sen netto- muutos Δp	
						Purje- kangas	Puu- villa 405
10	Esimerkki 1	65 AA/ 35 EA	500 000	200	5,4- 5,6	11,6	8,3
15	Esimerkki 2	40 MAA/ 50 EA 10 EOMA	500 000	200	5,4- 5,6	12,8	8,3
20	Esimerkki 3	65 AA 35 EA	500 000	250	11,8	11,0	-

Taulukossa 2:

25	AA	paino-%:a akryylihappoa
	EA	paino-%:a etyyliakrylaattia
	MAA	paino-%:a meta-akryylihappoa
	EOMA	paino-%:a 20 oksietyleeni-yksikköisen polyetyleeni- glykolin C ₁₆₋₁₈ alkyyli-monoetterin meta-akryylihap- poesteriä.
30		

Esimerkit 4 - 6

Poly(karboksyylilihappoisen) dispergoivan aineen tehokkuus

Esimerkit 4 - 6 ja vertailunäyte 1 testataan edellä kuvatun
35 alaotsikon "koeolosuhteet" menettelytapojen mukaisesti. Esi-
merkit 4 ja 5 testattiin happamassa pH:ssa ja esimerkki 6 tes-
tattiin emäksisessä pH:ssa kuten taulukossa 3 on osoitettu.
Kaikissa taulukon 3 esimerkeissä (esimerkeissä 4 - 6 ja ver-
tailussa 1) käytettiin 200 ppm nonyyli-fenolietoksyylaattia pin-
40 ta-aktiivisena aineena pesuliuoksessa. Taulukko 3 osoittaa,
että poly(karboksyylihappo)-dispergoivat aineet, jotka on muo-
dostettu akryylihaposta ja etyyliakrylaatista, ovat tehokkaita

värin kerääntymisen estoaineina. Kuitenkin vertailunäyte 1 osoittaa, että poly(akryylihapon)-homopolymeeri, jonka moolimassa on 4 500, ei happamassa pH:ssa ole niin tehokas värin kerääntymisen estoaine. Poly(karboksyylihappoiset) dispergoivat aineet ovat tehokkaita värin siirtymisen estoaineina tyypillisissä kivipesuolosuhteissa (esimerkit 4 ja 5) ja tyypillisissä esipesuolosuhteissa (esimerkki 6).

Taulukko 3

10 Poly(karboksyylihappoisien) dispergoivan aineen tehokkuus

	Poly(kar- karboksyy- lihappo	Monomeeri- koostumus	Mooli- massa	Värin ker- rääntymi- sen esto- aineen väkevyys ppm	pH	Heijastuk- sen netto- muutos Δp	Purje- kangas villa 405
15							
20	Vertailu 1	100 AA	4 500	500	5,4- 5,6	-	-1,3
	Esimerkki 4	95 AA/ 5 EA	2 300	500	5,4- 5,6	-	3,1
25	Esimerkki 5	95 AA 5 EA	2 300	1 000	5,4- 5,6	-	3,8
30	Esimerkki 6	95 AA 5 EA	2 300	250	11,8	4,0	8,0

Taulukossa 3:

35	AA	paino-%:a akryylihappoa
	EA	paino-%:a etyyliakrylaattia

Esimerkit 7 - 10

Polyetoksyloitujen uretaanien tehokkuus

40 Esimerkit 7 - 10 testattiin edellä alaotsikossa "koeolosuhteet" kuvattujen menettelytapojen mukaan. Reagoivat aineet, joista polyetoksyloidut uretaanit on muodostettu ja polyetoksyloitujen uretaanien rakenne on esitetty taulukossa 4. Kaikki esimerkit taulukossa 5 testattiin pH:ssa 5,4 - 5,6 (kivi-

pesuolosuhteissa). Lisäksi kaikissa esimerkeissä taulukossa 5, paitsi esimerkissä 9, käytettiin pinta-aktiivisena aineena kylvyssä 200 ppm nonyylifenolietoksyylaattia. Esimerkissä ei kylpyyn lisätty pinta-aktiivista ainetta kokeen vuoksi. Taulukot 4 ja 5 osoittavat, että sekä lineaariset, että kompleksit polyetoksyloidut uretaanit ovat tehokkaita estämään värin kerääntyminen. Esimerkki 9 osoittaa, että värin kerääntymisen estoaine on tehokas myös kun kylpyyn ei ole lisätty pinta-aktiivista ainetta.

Taulukko 4

Polyetoksyloitujen uretaanien rakenne

Polyetoksyloitu uretaani	Rakenne/kaava	Reagoiva aine (a)	Reagoiva aine (b)	Reagoiva aine (c)
Esimerkki 7, 8 ja 9	lineaarinen	PEG 8000	HMDI	n-heksanoli
Esimerkki 10	kompleksi	PER	TDI	Me PEG

Taulukossa 4:

HMDI	4,4'-bisykloheksyyylimetaanidi-isosyanaatti
Me PEG	Polyetyleeniglykolimonometyylietteri, jonka moolimassa on 550
OI	oktyyli-isosyanaatti
PEG 8 000	Polyetyleeniglykolimonoeetteri, jonka moolimassa on 8 000
PER	Pentaerytritoli
TDI	Tolueeni-2,4-di-isosyanaatti

Taulukko 5

Polyetoksyloitujen uretaanien tehokkuus

5	Polyetoksyloitu uretaani	Moolimassa	Värin kerääntymisen estoaineen väkevyys ppm	pH	Käytetty pinta-aktiivinen aine	Heijastuksen netto-muutos Δp	Purjekangas	Puuvilla 405
10	Esimerkki 7	30 000	250	5,4-5,6	200 ppm NPE	7,5	-	
15	Esimerkki 8	30 000	500	5,4-5,6	200 ppm NPE	11,0	14,0	
20	Esimerkki 9	30 000	500	5,4-5,6	ei käytetty	12,0	8,0	
	Esimerkki 10	3 000	500	5,4-5,6	200 ppm NPE	31,2	13,9	

Taulukossa 5:

25 NPE Nonyylifenolietoksylaatti

Esimerkit 11 - 14

Aryylisulfonihappo-kondensaattien tehokkuus

30 Esimerkit 11 - 14 testattiin edellä alaotsikossa "koeolosuhteet" kuvattujen menettelytapojen mukaan. Esimerkit 11 - 14 ovat kaikki naftaleenisulfonihappo-kondensaatteja, jotka on muodostettu antamalla naftaleenin reagoida formaldehydin kanssa, jonka jälkeen on sulfonoitu rikkihapolla. Taulukossa 6

35 esimerkit 11 - 13 on testattu pH:ssa 5,4 - 5,6 (kivipesuolosuhteet). Lisäksi kaikille taulukon 6 esimerkeille, paitsi esimerkille 12, käytettiin 200 ppm nonyyllifenolietoksy-laattia pinta-aktiivisena aineena kylvyssä. Esimerkissä 12 ei käytetty pinta-aktiivista ainetta. Esimerkit 11 - 14 osoittavat, että aryylisulfonihappo-kondensaatit ovat tehokkaita vä-

40 rin kerääntymisen estoaineina. Esimerkit 11 ja 13 osoittavat, että lisäämällä värin kerääntymisen estoaineen määrää kylvyssä 250 ppm:sta 500 ppm:aan, paranee Δp heijastusarvo. Esimerkki

12 osoittaa, että aryylisulfonihappo-kondensaatti estää värin kerääntymistä kun kylvyssä ei ole läsnä pinta-aktiivista ainetta.

5 Taulukko 6

Aryylisulfonihappo-kondensaatin tehokkuus

	Aryyli- sulfoni- happo- konden- saatit	Mole- kyyli paino	Värin ke- rääntymi- sen esto- aineen väkevyys ppm	pH	Käytet- ty pin- ta-ak- tiiv- nen ai- ne	Heijastuksen nettomuutos Δp	Purje- kangas	Puu- villa 405	Sarka
10									
15	Esimerk- ki 11	500	250	5,4- 5,6	200 ppm NPE	6,9	2,2	-	
	Esimerk- ki 12	500	500	5,4- 5,6	ei käy- tetty	3,0	7,0	-	
20									
	Esimerk- ki 13	500	500	5,4- 5,6	200 ppm NPE	8,0	18,0	17	
25	Esimerk- ki 14	500	250	11,8	200 ppm NPE	7,0	1,0	10	

Esimerkki 15

Akryyliamidipolymeerien tehokkuus

30 Esimerkki 15 taulukossa 7 testattiin edellä alaotsikossa "koe-olosuhteet" kuvattujen menettelytapojen mukaan. Esimerkki 15 testattiin pH:ssa 5,4 - 5,6 (kivipesuolosuhteissa). Lisäksi esimerkissä 15 käytettiin 200 ppm nonyylifenolietoksyylaattia pinta-aktiivisena aineena kylvyssä. Taulukko 7 osoittaa, että

35 akryyliamidipolymeerit ovat tehokkaita estämään värin kerääntymisen.

Taulukko 7

Akryyliamidi-polymeerien tehokkuus

5	Akryyli- amidipo- lymeerit	Monomeeri- koostumus	Mooli- massa	Värin ke- rääntymi- sen esto- aineen väkevyys ppm	pH	Heijastuksen nettomuutos Δp	Purje- kangas villa 405
10							
15	Esimerkki 15	80 DMAC/ 20 HEMA	32 000	250	5,4- 5,6	2,1	11,4

Taulukossa 7:

DMAC N,N-dimetyyliakryyliamidi paino-%

HEMA hydroksietyyylimeta-akrylaatti paino-%

20 Esimerkki 16

Poly(aminohappojen) tehokkuus

Poly(amino)happojen tehokkuus testattiin erilaisissa pesuolosuhteissa verrattuna esimerkkeihin 1 - 15. Käytetty laitteisto oli 22 gallonan Kenmore Fabric Care Series 80 Model 110 pesukone. Poly(amino)happojen tehokkuuden värin kerääntymisen estoaineina testaamiseksi lisättiin seuraavat ainesosat pesukoneeseen luettelussa järjestyksessä: 1) painolasti (puuvilla pyyhkeet), 2) vesijohtovettä, kovuus 200 ppm ja 100 F°, 3) 32 g Ultra Tide:a®, 4) poly(asparagiinihappoa), jonka moolimassa oli 2 000, ja 5) kirkas punainen (direct red) väri n:o 81. Kirkkaan punaisen väriaineen lisäämisen jälkeen lisättiin koekankaat pesukoneeseen. Pesukoneen kuorma oli noin 20 painoosaa vettä suhteessa 1 paino-osaan koekangasta ja painokuormaa.

25

Sen jälkeen suoritettiin 20 minuutin pesuvaihe, jota seurasi 2 erillistä huuhtelu- ja linkousvaihetta, kunkin vaiheen kestäessä noin 7 minuuttia. Pesu-, huuhtelu- ja linkousvaiheiden jälkeen koekankaat poistettiin pesukoneesta ja ilmakeivattiin.

40

Testatut kankaat olivat purjekangas ja puuvilla 405. Kuten aiemmissa esimerkeissä, nämä kankaat saatiin Test Fabrics:iltä, ja ne leikattiin noin 12,7 x 12,7 cm (5 x 5 tuuman) neliöiksi ja esipestiin ei-pysyvien viimeistelyaineiden poistamiseksi. Jokaisessa kokeessa vähintään 5 samantyyppistä koekangasta pestiin samaan aikaan keskimääräisen heijastusarvon saamiseksi.

Kirkas punainen (direct red) n:o 81 väriaine saatiin yrityksestä Aldrich Chemical Company Inc., Milwaukee, Wisconsin. Kirkkaan punaisen väriaineen väkevyys kylvyssä (poislukien kankaan ja painolastin painon) vaihteli välillä noin 1 000 - 1 300 ppm.

Kuten aiemmissa esimerkeissä kerääntyneen värin määrä määriteltiin mittaamalla p-heijastusyksiköt käyttäen kolorimetria (Colorguard® System/ 05, valmistaja Gardner).

Esimerkki 16 taulukossa 8 jäljessä osoittaa, että poly(asparagiinihappo), jonka moolimassa on 2 000, on tehokas värin kerääntymisen estoaine. Kylvyn pH kokeen aikana oli noin 11 vastaten esipesuolosuhteita.

Taulukko 8

Poly(aminohappojen) tehokkuus

Poly(aminohapot)	Värin kerääntymisen estoaine	Moolimassa	Värin kerääntymisen estoaineen väkevyys ppm	pH	Heijastuksen nettomuutos Δp	Purjekangas villa 405
Esimerkki 16	poly(asparagiinihappo)	2 000	75	11	2,6	3,6

Esimerkit 17 - 20

Kankaan viimeistelykoostumukset

Värin kerääntymisen estoaineet voidaan formuloida nestemäisiksi tai kiinteiksi kankaan viimeistelykoostumuksiksi kivi- ja esipesumenetelmiin kankaan viimeistelemissä. Tyypillisiä nestemäisiä ja kiinteitä kankaan viimeistelykoostumuksia on esitetty esimerkeissä 17 ja 18 kivipesua varten ja esimerkeissä 19 ja 20 esipesua varten.

10 Taulukko 9

Tyypilliset kankaan viimeistelykoostumukset

	Ainesosa	Nestemäinen muoto	Kiinteä muoto	Nestemäinen muoto	Kiinteä muoto
		kivipesuun	kivipesuun	esipesuun	esipesuun
15		Esimerkki 17	Esimerkki 18	Esimerkki 19	Esimerkki 20
20	Neodol® 23-6,5	0 - 25 paino-%	0 - 25 paino-%	0 - 50 paino-%	0 - 50 paino-%
	pAA	0 - 10 paino-%	0 - 10 paino-%	0 - 10 paino-%	0 - 10 paino-%
25	NaOH/sili- kaatti	-	-	0 - 50 paino-%	0 - 50 paino-%
	Natrium- sulfaatti	-	10 - 75 paino-%	-	10 - 75 paino-%
30	Sellulaasi- entsyymi	0,1 - 80 paino-%	10 - 80 paino-%	-	-
	Vesi	tasapaino	tasapaino	tasapaino	tasapaino
35	Etikkahappo	0 - 50 paino-%	0 - 50 paino-%	-	-
40	Värin ke- rääntymisen estoaine	0,1 - 25 paino-%	0,1 - 25 paino-%	0,1 - 25 paino-%	0,1 - 25 paino-%

Taulukossa 9:

pAA poly(akryylihapo), moolimassa on 4 500

Neodol

23-6,5 primaarinen alkoholietoksylaatti, Shell Chemical
Company

5

NaOH/

silikaatti Painosuhde Na:Si on 3,2 : 1.

Patenttivaatimukset

1. Kankaan viimeistelykoostumus, t u n n e t t u siitä, että värin kerääntymisen estoaineena on vähintään 0,1 paino-%:a yhtä tai useampaa seuraavista aineista:

- 5 1) vesipitoisen järjestelmän sakeutusaine,
 - 2) aryyilisulfonihappo-kondensaatti,
 - 3) polykarboksyylinen dispergoiva aine, tai
 - 4) akryyliamidia sisältävä polymeeri,
- ja valinnaisesti yksi tai useampi seuraavista aineista: vesi,
- 10 liuotin, tehosteaine, puskurointiaine, sellulaasi-entsyymi tai pinta-aktiivinen aine.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kankaan viimeistelykoostumus, t u n n e t t u siitä, että siinä on 45 paino-%:iin asti

15 värin kerääntymisen estoainetta.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen kankaan viimeistelykoostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää vesipitoisen järjestelmän sakeutusaineen, joka puolestaan käsittää polyetoksyloidun uretaanin tai akryylikarboksylaatti-emulsiopolymeerin.

20

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen kankaan viimeistelykoostumus, t u n n e t t u siitä, että polyetoksyloitu uretaani käsittää:

25

1) vähintään yhden vesiliuokoisen polyeetterialkoholien, jolla on vähintään yksi reaktiivinen hydroksyyli-ryhmä (reagoiva aine (a)), veteen liukenemattoman orgaanisen polyisosyanaatin (reagoiva aine (b)) ja orgaanisen monoisosyanaatin (reagoiva

30 aine (c)) reaktiotuotteen; tai

2) reagoivan aineen (a), jossa veteen liukeneva polyeetterialkoholi sisältää vähintään yhden reaktiivisen hydroksyyli-ryhmän, ja orgaanisen monoisosyanaatin (reagoiva aine (c)) reaktiotuotteen; tai

35 3) reagoivan aineen (a), reagoivan aineen (b), orgaanisen monoisosyanaatin (reagoivan aineen (c)) ja reagoivan aineen (d),

joka on valittu vähintään yhdestä polyhydrisestä alkoholista ja polyhydrisestä alkoholieetteristä, reaktiotuotteen; tai

4) reagoivan aineen (a), veteen liukenemattoman orgaanisen polyisosyanaatin (reagoivan aineen (b)), jossa on kaksi isosyanaattiryhmää, ja monofunktionaalisesti aktiivisen vetyä sisältävän yhdisteen reaktiotuotteen; tai

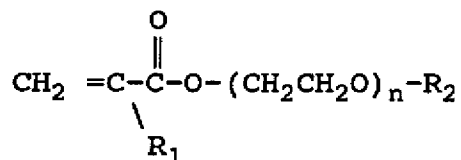
5) reagoivan aineen (a), veteen liukenemattoman orgaanisen polyisosyanaatin (reagoivan aineen (b)), jossa on vähintään kolme isosyanaattiryhmää, ja monofunktionaalisen aktiivisen vetyä sisältävän yhdisteen reaktiotuotteen.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen kankaan viimeistelykoostumus, t u n n e t t u siitä, että polyetoksyloitu uretaani käsittää (a) pentaerytritolin, (b) tolueeni-2,4-di-isosyanaatin ja (c) polyetyleeniglykolimonometyylietterin reaktiotuotteen.

6. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 3 - 5 mukainen kankaan viimeistelykoostumus, t u n n e t t u siitä, että akryylikarboksylaatti-emulsiopolymeeri on muodostettu:

1) noin 20 - 50 paino-%:sti vähintään yhdestä monoetyleenisesti tyydyttymättömästä karboksyylihaposta valittuna (meta)akryylihaposta, itakonihaposta ja aryylioksiopropionihaposta ja niiden suoloista;

(2) noin 0,5 - 25 paino-%:sti vähintään yhdestä etoksyloidun alkyyli-, alkyyliaryyli- tai polysyklihydrokarbyylialkoholin (meta)akryylihapoesteristä, jolla on kaava:



jossa

R₁ on H tai CH₃,

n on vähintään 2 - 60 ja

R_2 on hydrofobinen ryhmä, käsittäen alkyyli-, alkyyliaryyli-, tai polysyklialkyyliryhmät, joissa jokainen alkyyliryhmä sisältää noin 8 - 30 hiiliatomia; ja

(3) noin 40 - 60 paino-%:sti vähintään yhdestä C_1 - C_4 alkyyli(meta)akrylaatista; tai mainittu polymeeri on muodostettu:

1) 20 - 75 paino-%:sti vähintään yhdestä (meta)akryylihaposta, itakonihaposta tai aryylioksiipropionihaposta tai niiden suoloista; ja

2) 25 - 80 paino-%:sti vähintään yhdestä C_{1-4} alkyyli(meta)akrylaatista.

7. Minkä tahansa edeltävän patenttivaatimuksen mukainen kankaan viimeistelykoostumus, tunnetaan siitä, että aryyliisulfonihappo-kondensaatti käsittää formaldehydin reaktiotuotteen vähintään yhden bentseenin, naftaleenin tai antraseenin, tai niiden substituotujen aromaattisten yhdisteiden kanssa.

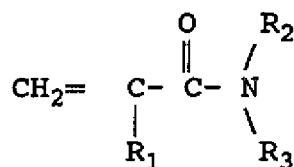
8. Minkä tahansa edeltävän patenttivaatimuksen mukainen kankaan viimeistelykoostumus, tunnetaan siitä, että poly(karboksyylihappoinen) dispergoiva aine on joko poly(aminohappo) tai on muodostettu:

1) 70 - 98 paino-%:sti vähintään yhdestä (meta)akryylihaposta, itakonihaposta tai aryylioksiipropionihaposta, tai niiden suoloista, ja

2) 2 - 30 paino-%:sti vähintään yhdestä C_{1-4} alkyyli(meta)akrylaattimonomeerista.

9. Minkä tahansa edeltävän patenttivaatimuksen mukainen kankaan viimeistelykoostumus, tunnetaan siitä, että akryyliamidi-polymeerin moolimassa on 2 000 - 500 000, ja se on muodostettu

1) 50 - 100 paino-%:sti vähintään yhdestä akryyliamidista tai N-substituoidusta akryyliamidista, jolla on rakennekaava:



jossa R_1 on H tai C_{1-4} alkyyliryhmä,

R_2 ja R_3 ovat joko riippumattomasti valittu ryhmästä, joka koostuu vedystä, metyylistä, etyylistä, propyylistä, isopropyylistä, butyylistä, t-butyylistä ja isobutyylistä, tai ne yhdessä tyypen liittyneenä muodostavat 3 - 7 jäsenen ei-aromaattisen typen heterorenkaan: ja

2) 0 - 50 paino-%:sta vähintään yhdestä vinyylimonomeerista, joka käsittää C_{1-6} alkyyli(meta)akrylaatin, hydroksialkyyli(meta)akrylaatin, hydroksiaryyli(meta)akrylaatin, alkoksialkyyli(meta)akrylaatin, polyalkoksialkyyli(meta)akrylaatin, styreenin, vinyylitolueenin, alkyylivinyylieetterin, aminosubstituoidun alkyyli(meta)akrylaatin, aminoalkyylivinyylieetterit, maleiininhydridin, maleiini-, fumariini-, itakoni- tai (meta)akryylihapot tai maleiini-, fumariini-, itakoni- ja (meta)akryylihappojen suolat.

10. Menetelmä värin kankaaseen kerääntymisen estämiseksi t u n n e t t u siitä, että:

1) muodostetaan vesipitoinen kylpy, joka käsittää

a) veden,

b) värjätyn kankaan ja

c) värin kerääntymisen estoaineen,

2) käsitellään värjättyä kangasta mainitussa vesipitoisessa kylvyssä siten, että osa värjätyn kankaan väristä vapautuu kylpyyn, ja

3) pidetään mainittu värin estoaine mainitun värjätyn kankaan ja vapautuneen värin kanssa kosketuksissa käsittelyvaiheen ajan, pitäen mainitun värin kerääntymisen estoaineen väkevyys vesipitoisessa kylvyssä 25 - 2 000 ppm:ssa perustuen vesipitoisen kylvyn kokonaispainoon poislukien värjätyn kankaan paino.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että värin kerääntymisen estoaine on

1) vesipitoisen järjestelmän sakeutusaine,

2) aryylisulfonihappo-kondensaatti,

5 3) polykarboksyylinen dispergoiva aine, tai

4) akryyliamidia sisältävä polymeeri, edullisesti kukin kuten
on määritelty missä tahansa patenttivaatimuksessa 3 - 10.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä t u n n e t t u
10 siitä, että käsittelyvaihe käsittää kivipesun tai esipesun.

13. Kankaan käsittely t u n n e t t u siitä, että värin
kerääntymisen estoaineena käytetään

1) vesipitoisen järjestelmän sakeutusainetta,

15 2) aryylisulfonihappo-kondensaattia,

3) polykarboksyylistä dispergoivaa ainetta, tai

4) akryyliamidia sisältävää polymeeria, edullisesti kuten on
määritelty missä tahansa patenttivaatimuksessa 3 - 10.