



F10000899408

**(B) (11) KUULUTUSJULKAISU  
UTLAGGNINGSSKRIFT****89940**C (15) Patenttihallitus  
Patenttihallitus 10 10 1989

(51) Kv.lk.5 - Int.cl.5

C 11D 7/32, 1/62

**SUOMI-FINLAND****(FI)****Patentti- ja rekisterihallitus  
Patent- och registerstyrelsen**

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	871425
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	01.04.87
(24) Alkupäivä - Löpdag	01.04.87
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	03.10.87
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.08.93
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
02.04.86 GB 8608033 P	

(71) Hakija - Sökande

1. The Procter &amp; Gamble Company, One Procter &amp; Gamble Plaza, Cincinnati, Ohio 45202, USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Straathof, Theodericus Johannes, Stoutenburgstraat 10, 4834 LP Breda, Netherlands, (NL)  
2. König, Axel, Erasmuslaan 19, 1810 Wemmel, Belgium, (BE)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

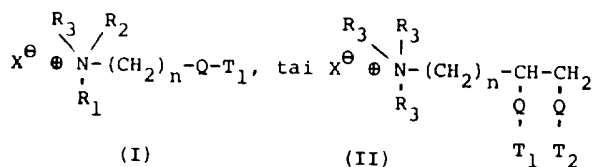
**Biologisesti hajoavia pehmentimiä kankaita varten  
Biologiskt nedbrytbara tygnjukgörare**

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP A 159920 (C 11D 1/835)

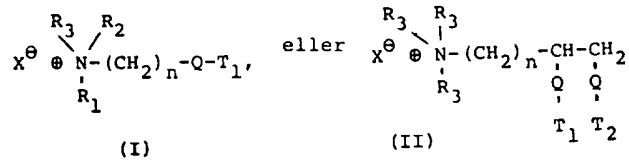
(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee vesipitoista kankaan pehennysyhdistelmää, jolla on erinomainen varastointistabiilisuus ja joka sisältää biologisesti nopeasti hajoavaa, kvaternääristä ammoniumpehennysainetta jonka kaava on:



Q on  $-O-\overset{O}{\parallel}C$  tai  $-\overset{O}{\parallel}C-O$  tai  $-O-\overset{O}{\parallel}C-O-$ ;  $R_1$  on  $(CH_2)_n-Q-T_2$  tai  $T_3$ ;  
 $R_2$  on  $(CH_2)_n-Q-T_4$  tai  $T_5$  tai  $R_3$ ;  $R_3$  on  $C_1-C_4$ -alkyyli;  
 $T_1, T_2, T_3, T_4, T_5$  ovat (samoja tai erilaisia)  $C_{12}-C_{22}$ -alkyylijä tai alkenyylijä; n on kokonaisluku välillä 1-4; ja  $X^\ominus$  on pehmentimeen yhteensopiva anioni, ja haluttaessa, tavanomaisia matriisikomponentteja ja lisäaineita. Yhdistelmän pH on 2,4-5,3 20°C:ssa laimennettuna deionisoituun veteen pitoisuuteen 0,5-1 % mainittua biologisesti nopeasti hajoavaa kvaternääristä ammoniumia.

Uppfinningen avser en vattenhaltig tygmjukningskomposition med utmärkt hydrolytisk stabilitet vid uppbevaring och innehållande ett snabbt biosönderdelbart, kvartärt ammoniummjukningsmedel med formeln:



vari Q är  $-O-\overset{O}{\parallel}C-$  eller  $-\overset{O}{\parallel}C-O-$  eller  $-O-\overset{O}{\parallel}C-O-$ ;  $R_1$  är  $(CH_2)_n-Q-T_2$  eller  $T_3$ ;  $R_2$  är  $(CH_2)_n-Q-T_4$  eller  $T_5$  eller  $R_3$ ;  $R_3$  är  $C_{1-4}$ -alkyl;  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ,  $T_4$ ,  $T_5$  är lika eller olika och står för  $C_{12-22}$ -alkyl eller alkenyl;  $n$  är ett heltal 1-4; och  $X^-$  är en för mjukningsmedlet lämplig anjon, och, ifall önskvärt, sedvanliga matriskomponenter och tillsatser. Kompositionens pH vid 20°C är 2,4-5,3 då den utspätts i dejoniserat vatten till en halt av 0,5-1% av den nämnda biologiskt snabbt sönderdelbara, kvartära ammoniumföreningen.

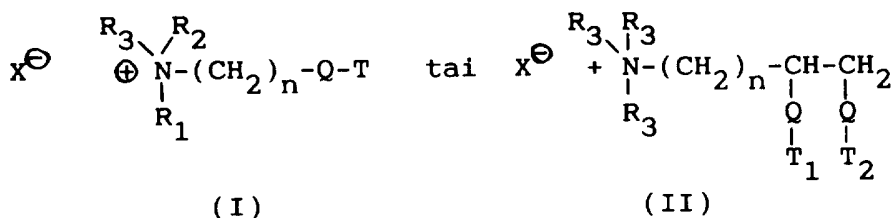
Biologisesti hajoavia pehmentimiä kankaita varten

Tämä keksintö koskee nopeasti biologisesti hajoavia kankaan pehmennysyhdistelmiä, joilla on erinomainen hydrolyyttinen stabiilisuus varastoitaessa. Tarkemmin keksintö koskee biologisesti nopeasti hajoavien kvaternaaristen ammoniumyhdisteiden vesidispersioita, jotka ovat sopivia lisättäviksi huuhteluveteen kankaan pehennysyhdistelminä ja jotka muodostetaan hyvin spesifisellä pH-alueella maksimaalisen hydrolyyttisen stabiilisuuden valmistamiseksi.

Huuhteluun lisättävät kankaan pehennysyhdistelmät ovat hyvin tunnettuja. Tyypillisesti tällaiset yhdistelmät sisältävät veteen liukenematonta kvaternaarista ammonium-kankaan pehennysainetta. Kaupallisesti saatavat kankaan pehennysyhdistelmät ovat periaatteessa veteen liukenemattomien kvaternaaristen yhdisteiden vesidispersioita. Kvaternaariset ammoniumyhdisteet, joissa on pitkäketjuisia alk(en)yyliiryhmiä, joiden välissä on karboksiyryhmiä (so biologisesti hajoava kvaternaarinen ammonium) tunnetaan esim. FR-patentista 1 593 921. Konsentroituja pehennysyhdistelmiä, jotka sisältävät tällaista nopeasti biologisesti hajoavaa ammoniumia, esitetään EP-patentissa 0 040 562.

Koska näitä yhdisteitä aiotaan markkinoida vesidispersioina, ja koska biologisesti nopeasti hajoavat kvaternaariset ammoniumit hydrolysoituvat helpommin kuin tavanomaiset (DTDMAC-tyyppi) kationiset pehennysaineet, tällaiset biologisesti nopeasti hajoavat pehennysyhdistelmät voivat aiheuttaa hydrolyyttisiä stabiilisuusongelmia pidentyneessä varastoinnissa.

Keksintö koskee vesipitoista kankaan pehennysyhdistelmää, jolla on erinomainen varastointistabiilisuus ja joka sisältää biologisesti nopeasti hajoavaa, kvaternaarista ammoniumpehennysainetta, jonka kaava on



jossa Q on  $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$  tai  $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}$  tai  $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$ ; R<sub>1</sub> on (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Q-T<sub>2</sub> tai T<sub>3</sub>; R<sub>2</sub> on (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Q-T<sub>4</sub> tai T<sub>5</sub> tai R<sub>3</sub>; R<sub>3</sub> on C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyyli; T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>, T<sub>4</sub>, T<sub>5</sub> ovat (samoja tai erilaisia) C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-alkyylijä tai -alkenyylejä; n on kokonaisluku 1-4; ja X<sup>⊖</sup> on pehmentimeen yhteensopiva anioni, ja haluttaessa tavanomaisia matriisin komponentteja ja lisäaineita. Yhdistelmälle on tunnusomaista, että sen pH lämpötilassa 20°C on 2,5-4,2, kun yhdistelmä on laimennettu deionisoituun veden pitoisuuteen 0,5-1 % mainittua biologisesti nopeasti hajoavaa kvaternääristä ammoniumpehmenysainetta.

On havaittu, että pitämällä yhdistelmän pH tietyllä alueella, joka on alhaisempi kuin tavallisesti käytetään huuhteluveteen lisättävissä pehmenysyhdistelmissä, varmistetaan erinomainen hydrolyyttinen stabiilisuus pidetyneessä varastoinnissa.

Keksinnön mukainen vesipitoinen kankaan pehmenysyhdistelmä sisältää 1-80 %, edullisesti 2-29 paino-% kaavan I tai II mukaista biologisesti nopeasti hajoavaa kvaternaaria ammoniumyhdistettä.

Yhdessä tavanomaisten matriisikomponenttien ja mahdollisesti muiden pehmenysaineiden kanssa, yhdistelmän pH on 2,5-4,2, edullisesti 3,4-4,2, kun se laimennetaan konsentraatioon 0,5-1 % biologisesti nopeasti hajoavaa kvaternaaria ammoniumia vedessä, 20°C lämpötilassa.

Biologisesti nopeasti hajoavat kvaternaariset ammoniumyhdisteet

Biologisesti nopeasti hajoavat kvaternaariset ammoniumyhdisteet ovat ylläolevien kaavan (I) tai (II) mukaisia. Edullisia yhdisteitä ovat ne, joissa n = 1 tai 2 ja R<sub>3</sub> on metyyli. Kaavan (I) yhdisteissä, joissa R<sub>1</sub> on (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Q-T<sub>2</sub> ja R<sub>2</sub> on (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Q-T<sub>4</sub> (so kvaternaarisia ammo-

niummyhdisteitä, joissa on kolme pitkää ketjua), on edullisesti vähintään yksi tyydyttymätön pitkä ketju. Näistä yhdisteet, joissa kaikissa kolmessa pitkässä ketjussa on yksi tai useampia kaksoissidoksia, ovat edullisia.

5 Alkyyli- tai alkenyyliketjun  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ,  $T_4$ ,  $T_5$  täytyy sisältää vähintään 12 hiiliatomia, edullisesti vähintään 16 hiiliatomia. Ketjun on oltava suora tai haarautunut. Tyydyttämättömien (alkenyyli) ketjujen on havaittu antavan paremmat kasteltavuusominaisuudet kankaille, joi-  
10 ta on käsitelty pehmennisyhdistelmillä. Näinollen tällaisia tyydyttämättömiä ketjuja sisältävät yhdisteet ovat edullisia kankaan pehmennisyhdistelmissä, jotka on tarkoitettu käytettäväksi olosuhteissa, joissa käsitellyn kankaan kasteltavuusominaisuudet ovat oleellisia.

15 Tali on mukava ja halpa pitkäketjuisen alkyyli- ja alkenyylimateriaalin lähde. Yhdisteet, joissa  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ,  $T_4$ ,  $T_5$  esittää talille tyypillistä pitkäketjuisten materiaalien seosta, ovat erityisen edullisia.

20 Spesifisiä esimerkkejä biologisesti nopeasti hajoavista kvaternaarisista ammoniumyhdisteistä, jotka soveltuvat käytettäväksi vesipitoisissa kankaan pehmennisyhdistelmissä ovat:

1) N-N-di(talloyyli-oksi-etyyli)-N,N-dimetyyliammoniumkloridi;

25 2) N,N-di(2-talloyylioksi-2-okso-etyyli)-N,N-dimetyyliammoniumkloridi;

3) N,N-di(2-talloyylioksietyylikarboxyylioksietyyli)-N,N-dimetyyliammoniumkloridi;

4) N-(2-talloyylioksi-2-etyyli)-N-(2-talloyylioksi-2-okso-etyyli)-N,N-dimetyyliammoniumkloridi;

30 5) N,N,N-tri(talloyyli-oksi-etyyli)-N-metyyliammoniumkloridi;

6) N-(2-talloyylioksi-2-oksoetyyli)-N-(talloyyli-N,N-dimetyyliammoniumkloridi); ja

35 7) 1,2-ditalloyylioksi-3-trimetyyliammoniumpropaanikloridi.

Näistä yhdisteet 1-6 ovat esimerkkejä kaavan (I) yhdisteistä; yhdiste 7 on kaavan (II) mukainen yhdiste.

Erityisen edullinen on N,N-di(talloyyli-oksi-etyyli)-N,N-dimetyyliammoniumkloridi.

Muita esimerkkejä sopivista kaavan (I) ja (II) kvaternaarisista ammoniumeista saadaan esimerkiksi

5 - korvaamalla "talloyyli" ylläolevissa yhdisteissä esimerkiksi kokoyyllillä, palmoyyllillä, lauryyllillä, oleyyllillä, stearyyllillä, palmityyllillä tms;

10 - korvaamalla "metyyli" ylläolevissa yhdisteissä etyyllillä, propyyllillä, isopropyyllillä, butyyllillä, isobutyylillä tai t-butyylillä;

- korvaamalla "kloridi" ylläolevissa yhdisteissä bromidilla, metyyli-sulfaattilla, formaatilla, sulfaattilla, nitraatilla jne.

15 Itse asiassa anioni on läsnä vain vastakkaisionina positiivisesti varautuneelle kvaternaariselle ammonium-yhdisteelle. Vastakkaisionin luonne ei ole ollenkaan kriittinen tämän keksinnön käytännössä. Tämän keksinnön laajuutta ei rajoiteta mihinkään erityiseen anioniin.

20 Tässä olevia yhdisteitä voidaan valmistaa normaaleilla esteröinti- ja kvaternisointireaktioilla käyttämällä helposti saatavia lähtöaineita.

25 Esimerkiksi ylläolevaa yhdistettä 1) valmistetaan antamalla talirasvahapon reagoida N-metyyli-N,N-dietanoliamiinin kanssa ksyleenissä 130-140°C lämpötilassa, jolloin reaktiossa muodostunut vesi poistetaan atseotrooppitislauksella. Näin muodostunut esteri kvaternisoidaan metyylikloridilla normaalisti.

30 Samoin yhdiste 2) valmistetaan antamalla iminodietikkahapon reagoida talialkoholin kanssa ja kvaternisoida sen jälkeen.

Yhdiste 3) syntetisoidaan antamalla talialkoholiklooriformaatin reagoida N-metyylidietanoliamiinin kanssa ja kvaternisoida metyylikloridilla normaalisti.

35 Biologisesti nopeasti hajoavia kvaternaarisia ammoniumyhdisteitä on läsnä 1-80 %, edullisesti 2-25 % yhdistelmän painosta. Niitä voidaan käyttää vesipitoisissa kankaan pehmenysyhdistelmissä korvaamaan täysin tai

osittain biologisesti vähemmän nopeasti hajoavia, tavanomaisia kankaan pehmenneaineita; siksi keksinnön yhdistelmät sisältävät mahdollisesti lisäpehmenneaineita, kuten nähdään alla.

5           Tässä olevien yhdistelmien pH on oleellinen keksinnön parametri. Se vaikuttaa biologisesti nopeasti hajoavien kvaternaaristen ammoniumyhdisteiden hydrolyyttiseen stabiilisuuteen, erityisesti pidentyneissä varastointiolosuhteissa.

10           Tässä yhteydessä määritettynä pH mitataan yhdistelmissä, jotka on laimennettu deionisoidulla vedellä, 20°C lämpötilassa. Yhdistelmien, joiden pH mitataan, laimennuksen täytyy olla sellainen, että biologisesti nopeasti hajoavaa kvaternaarista ammoniumyhdistettä on läsnä 0,5-1 % konsentraationa. Yhdistelmien optimaalisessa hydrolyyttisessä stabiilisuudessa yllämainituissa olosuhteissa mitatun pH:n täytyy olla välillä 2,5-4,2, edullisesti 3,4-4,2.

15           Tässä olevien yhdistelmien pH:ta säädetään lisäämällä Brönstedt-happoa.

20           Esimerkkeihin sopivista hapoista lukeutuvat epäorgaaniset mineraalihatot, karboksyylihatot, erityisesti alhaisen molekyylipainon (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-karboksyylihatot, ja alkyyliulfonihatot. Sopiviin epäorgaanisiin happoihin kuuluvat HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> ja H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Sopiviin orgaanisiin happoihin lukeutuvat muurahais-, etikka-, metyyliulfoni-, ja etyyliulfonihappo. Edullisia happoja ovat vetykloridi-, fosfori-, muurahais-, metyyliulfonihappo ja bentsoehapot.

25           Täysin formuloidut kankaan pehmenneyhdistelmät sisältävät edullisesti nopeasti biologisesti hajoavan kaavan (I) tai (II) mukaisen kvaternaarisen ammoniumyhdisteen lisäksi yhtä tai useampaa seuraavista vapaaehtoisista aineosista.

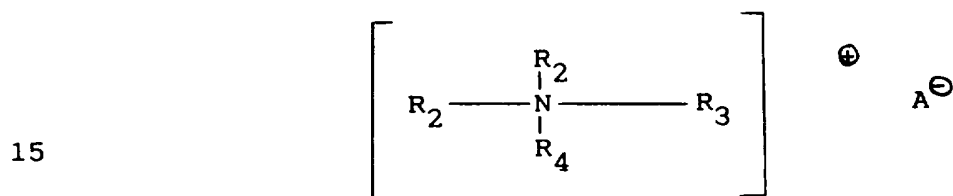
30           Tavallinen kvaternaarinen ammoniumsuola

35           Kuten on mainittu aiemmin, biologisesti nopeasti hajoavia yhdisteitä voidaan käyttää korvaamaan osittain

tavanomaisia kankaan pehmennyksessä aktiivisia aineita, ja tässä tapauksessa kankaan pehennysyhdistelmä sisältää lisäksi tavanomaista di(korkeampi alkyyli) kvaternaarin ammonium-pehennysainetta.

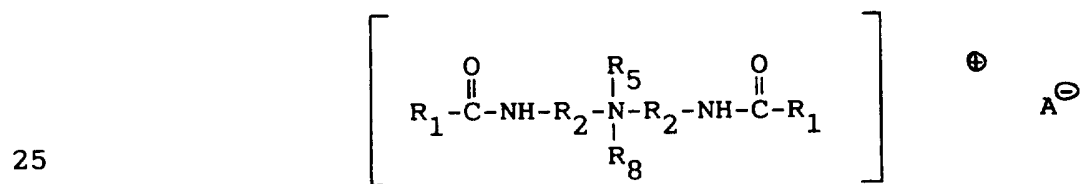
5 "Korkeammalla alkyyllillä" tässä olevien kvaternaari-  
risten ammoniumsuolojen yhteydessä tarkoitetaan alkyyli-  
ryhmiä, joissa on 8-30 hiiliatomia, edullisesti 11-22  
hiiliatomia. Esimerkkeihin tällaisista tavallisista kva-  
ternaarisista ammoniumsuoloista lukeutuvat:

10 i) asykliset kvaternaariset ammoniumsuolat, joiden kaava  
on



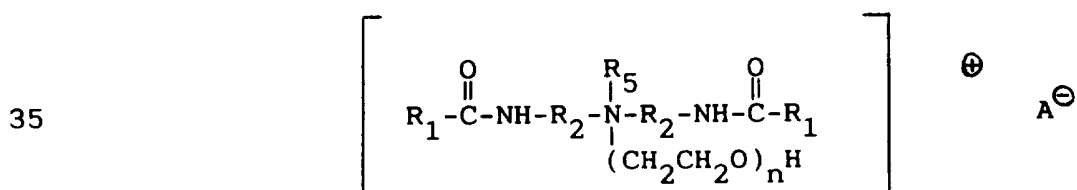
jossa  $\text{R}_2$  on asyklinen alifaattinen  $\text{C}_{15}$ - $\text{C}_{22}$ -hiilivetyryhmä,  
 $\text{R}_3$  on  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  tyydyttynyt alkyyli- tai hydroksialkyyli-ryhmä,  
 $\text{R}_4$  on  $\text{R}_2$  tai  $\text{R}_3$  ja  $\text{A}$  on anioni.

20 ii) Diamido-kvaternaariset ammoniumsuolat, joiden kaava  
on



30 jossa  $\text{R}_1$  on asyklinen, alifaattinen  $\text{C}_{15}$ - $\text{C}_{21}$ -hiilivetyryhmä,  
 $\text{R}_2$  on kahdenarvoinen alkyleeniryhmä, jossa on 1-3 hiili-  
atomia,  $\text{R}_5$  ja  $\text{R}_8$  ovat  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  tyydyttyneitä alkyyli- tai  
hydroksialkyyli-ryhmiä ja  $\text{A}^{\ominus}$  on anioni;

iii) diamido-alkoksyloidut kvaternaariset ammoniumsuolat,  
joiden kaava on



jossa n on 1 - noin 5, ja  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_5$  ja  $A^\ominus$  ovat yllä määritetyt.

iV) Kvaternaariset imidatsoliniumyhdisteet

5 Esimerkkejä komponentista (i) ovat hyvin tunnetut dialkyylidimetyyliammoniumsuolat, kuten ditalidimetyyliammoniumkloridi, ditalidimetyyliammonium-metyylisulfaatti, di(hydrattu tali)dimetyyliammoniumkloridi, dibehenyyldimetyyliammoniumkloridi.

10 Esimerkkejä komponentista (ii) ovat metyylibis(taliamidoetyyli)(2-hydroksietyyli)ammoniummetyylisulfaatti ja metyyli-bis(hydrattu taliamidoetyyli)(2-hydroksietyyli)ammoniummetyylisulfaatti, jossa  $R_1$  on asyklinen alifaattinen  $C_{15}$ - $C_{17}$  hiilivetyryhmä,  $R_2$  on eteeniryhmä,  $R_5$  on metyyli-ryhmä,  $R_8$  on hydroksialkyyliryhmä ja A on metyyli-sulfaattianioni; näitä aineita saa Sherex Chemical Companyltä kauppanimillä Varisoft (R) 222 ja Varisoft (R) 110 vastaavasti.

20 Esimerkkejä (iv):stä ovat l-metyyli-l-taliaminoetyyli-2-tali-imidatsoliniummetyylisulfaatti ja l-metyyli-l-(hydrattu taliamidoetyyli)-metyylisulfaatti.

Tyypillisesti painosuhte biologisesti nopeasti hajoava: tavallinen kvaternaarinen ammoniumyhdiste on välillä 1:10 - 10:1.

Kationiaktiiviset amiinit

25 Tässä olevat yhdistelmät sisältävät mahdollisesti kationiaktiivisia amiineita, nimittäin primaarisia, sekundaarisia ja tertiäärisiä amiineita, joissa on vähintään yksi suoraketjuinen orgaaninen ryhmä, jossa on 12-22 hiiliatomia. Edullisia tämän luokan amiineita ovat etoksiamiinit, kuten monotali-dipolyetoksiamiini, jossa on kaikkiaan 2-30 etoksiryhmää molekyyliä kohti. Sopivia ovat myös diamiinit, kuten tali-N,N',N'-tris-(2-hydroksietyyli)-1,3-propeenidiamiini tai  $C_{16-18}$ -alkyyli-N-bis-(2-hydroksietyyli)amiinit.

35 Esimerkkejä ylläolevista yhdisteistä ovat ne, joita Hoechst myy kauppanimillä GENAMIN C, S, O ja T.



Silikonit, joilla on kationinen luonne, osoittavat lisääntyntä tendenssiä saostua. Silikonit, joilla on havaittu olevan arvoa kankaan tuntuman antamisessa, ovat vallitsevasti lineaarisia luonteeltaan ja ovat edullisesti polydialkyyლისiloksaaneja, joissa alkyyli-ryhmä on tavallisimmin metyyli. Tällaisia silikonipolymeerejä valmistetaan usein kaupallisesti emulsiopolymeroinnilla käyttämällä vahvaa happoa tai vahvaa emästä katalyyttinä ei-ionisen tai sekoitetun ei-ionisen - anionisen emulgointisysteemin kanssa.

Tässä keksinnössä vapaaehtoinen silikonikomponentti käsittää luonteeltaan kationisen silikonin, joka määritetään seuraavasti:

- a) Vallitsevasti lineaarinen di- $C_1$ - $C_5$ -alkyyli- tai  $C_1$ -alkyyli-aryylisiloksaani, joka on valmistettu emulsiopolymeroinnilla käyttämällä emulgointiaineena kationista pinta-aktiivista ainetta;
- b) alfa-omega-di-kvaternisoitu di- $C_1$ - $C_5$ -alkyyli- tai  $C_1$ - $C_5$ -alkyyli-aryylisiloksaanipolymeeri tai
- c) amino-funktionaalinen di- $C_1$ - $C_5$ -alkyyli tai alkyyli-aryyli-siloksaanipolymeeri, jossa aminoryhmä voi olla substituoitu ja joka voi olla kvaternisoitu ja jossa substituutioaste on välillä 0,0001-0,1, edullisesti 0,1-0,075 edellyttäen, että silikonin viskositeetti 25°C:ssa on välillä 100-100 000 cs.

Tässä olevat kankaan pehennysyhdistelmät voivat sisältää 10 %:iin asti, edullisesti 0,1-5 % silikonikomponenttia.

#### Lianirroitusaine

Tässä oleva yhdistelmä sisältää vapaaehtoisesti 0,1 - 10 %, edullisesti 0,2 - 5 % lianirroitusainetta. Edullisesti tällainen tämän yhdistelmän lianirroitusaine on polymeeri. Polymeerisiin lianirroitusaineisiin, jotka ovat hyödyllisiä tässä keksinnössä, lukeutuvat hydroksieetteri-selluloosapolymeerit, tereftalaatin ja polyeteeni-

oksidin tai polypropeenioksidin segmenttikopolymeerit, ja kationiset guar-kumit jne.

Selluloosajohdannaisia, jotka ovat funktionaalisia lianirroitusaineina, voidaan määrittää tiettyinä selluloosan hydroksieettereinä, kuten Methocel<sup>R</sup> (Dow);  
5 myös tiettyinä kationisina selluloosaeetterijohdannaisina, kuten Polymer JR-125<sup>R</sup>, JR-400<sup>R</sup> ja JR-30M<sup>R</sup> (Union Carbide).

Muita tehokkaita lianirroitusaineita ovat kationiset guar-kumit, kuten Jaguar Plus<sup>R</sup> (Stein Hall) ja Gendrive 458<sup>R</sup> (General Mills).  
10

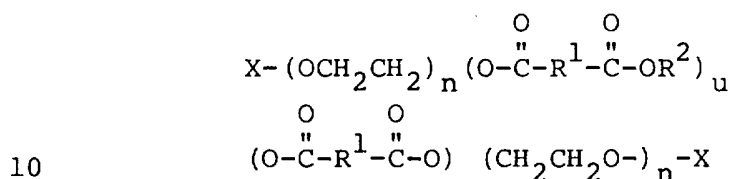
Edullisessa kankaan hoitoyhdistelmässä on polymeerinen lianirroitusaine, joka valitaan ryhmästä, johon kuuluvat metyyli-selluloosa, hydroksipropyli-metyyli-selluloosa tai hydroksibutyli-metyyli-selluloosa, ja mainitun selluloosapolymeerin viskositeetti 2 % vesiliuoksessa 20<sup>o</sup>C:ssa on 15-75 000 centipoisea.  
15

Edullisempi lianirroitusaine on kopolymeeri, jossa on tereftalaatin ja polyeteenioksidin segmenttejä.  
20 Tarkemmin nämä polymeerit koostuvat eteenitereftalaatin ja polyeteenioksidi-tereftalaatin toistuvista yksiköistä siten, että eteenitereftalaattiyksiköiden moolisuhde polyeteenioksidi-tereftalaattiyksiköihin on noin 25:75 - noin 35:65, ja mainittu polyeteenioksidi-tereftalaattia sisältävien polyeteenioksidisegmenttien molekyyli-painot ovat väliltä noin 300 - noin 2000. Tämän polymeerisen lianirroitusaineen molekyyli-paino on väliltä noin 5000 -  
25 noin 55 000.

Toinen edullinen polymeerinen lianirroitusaine on kiteytyvä polyesteri, jossa on eteenitereftalaattiyksiköiden toistuvia yksiköitä siten, että se sisältää 10-15 % painosta eteenitereftalaattiyksiköitä ja 90-50 % painosta polyoksieteeni-tereftalaattiyksiköistä, johdettuna polyoksieteeniglykolista, jonka keskimääräinen molekyyli-paino on 300-6000, ja eteenitereftalaattiyksi-  
30  
35

köiden moolisuhde polyoksiteeni-tereftalaattiyksiköihin kiteytyvässä polymeeriyhdisteessä on 2:1 - 6:1. Esimerkkeihin tästä polymeeristä lukeutuvat kaupallisesti saatava materiaali Zelcon<sup>R</sup> 4780 (Dupont) ja Milease<sup>RT</sup> (ICI).

5 Erittäin edullisia lianirroitusaineita ovat polymeerit, joiden yleinen kaava on:



jossa X voi olla mikä tahansa sopiva pääteryhmä, ja kukin X valitaan joukosta, johon kuuluvat H, ja alkyylitai asyyliryhmät, jossa on noin 1-4 hiiliatomia, n valitaan vesiliukoisuuden perusteella, ja yleensä se on noin 6 - 15 noin 113, edullisesti noin 10 - noin 50. u on kriittinen muodostelmalle nesteyhdistelmässä, jolla on suhteellisen korkea ionivahvuus. Pitäisi olla hyvin vähän ainetta, jossa u on yli 10. Edelleen pitäisi olla vähintään 20 %, 20 edullisesti 40 % aineesta sellaista, jossa u on välillä 3-5.

$\text{R}^1$ -osuudet ovat oleellisesti 1,4-fenyleeniosuuksia. Tässä käytettynä termi " $\text{R}^1$ -osuudet ovat oleellisesti 1,4-osuuksia" tarkoittaa yhdisteitä, joissa  $\text{R}^1$ -osuudet 25 koostuvat kokonaan 1,4-fenyleeniosuuksista, tai ovat osittain korjattuja muilla aryleeni- tai alkaryleeniosuuksilla, alkyleeniosuuksilla, alkenyleeniosuuksilla tai niiden seoksilla. Aryleeni- ja alkaryleeniosuudet, jotka voidaan osittain korvata 1,4-fenyleenillä, sisältävät 1,3-fenyleenin, 1,2-fenyleenin, 1,8-naftyleenin, 1,4-naftyleenin, 2,2-bifenyleenin, 4,4-bifenyleenin ja niiden seokset. Alkyleeni- ja alkenyleeniosuuksiin, jotka 30 voivat olla osittain substituoituja, lukeutuvat eteeni, 1,2-propeeni, 1,4-buteeni, 1,5-penteeni, 1,6-heksametyyleeni, 1,7-heptametyyleeni, 1,8-oktametyyleeni, 1,4-sykloheksyleeni ja niiden seokset. 35

$R^1$ -osuuksilla osittaisen substituution aste osuuksilla, jotka ovat muuta kuin 1,4-fenyleeniä, pitäisi olla sellainen, että yhdisteen lianirroitusominaisuuksiin ei vaikuteta haitallisesti suurella määrällä. Yleensä osittaisen substituution aste, joka on siedettävä, riippuu yhdisteen rungonpituudesta, so pidemmällä rungoilla voi olla suurempi 1,4-fenyleeniosuuksien korvaaminen muilla. Tavallisesti yhdisteillä, joissa  $R^1$  sisältää noin 50-100 % 1,4-fenyleeniosuuksia (0 - noin 50 % muita kuin 1,4-fenyleeniosuuksia) on riittävä lianirroitusaktiivisuus. Esimerkiksi tämän keksinnön mukaan tehdyillä polyestereillä, joissa on 40:60 moolisuhteessa isoftaali-(1,3-fenyleeni) ja tereftaalihappoa (1,4-fenyleeni), on riittävä lianirroitusaktiivisuus. Koska useimmat kuidunvalmistuksessa käytetyt polyesterit sisältävät eteeni-tereftalaattiyksiköitä, on tavallisesti toivottavaa minimoida osittaisen substituution aste muilla kuin 1,4-fenyleeniyksiköillä parhaan lianirroitusaktiivisuuden saamiseksi. Edullisesti  $R^1$ -osuudet koostuvat kokonaan (so käsittävät 100 %) 1,4-fenyleeniosuuksilta, so kukin  $R^1$ -osuus on 1,4-fenyleeni. (Riippumatta vaikutusmekanismista on yllättävää, että lianirroituspolymeerit osoittavat erinomaisia etuja kankaille, jotka eivät ole polyesterikankaita, ja nämä yhdistelmät on suunniteltu puhdistamaan kaikenlaisia kankaita ja tekstiilejä).

$R^2$ -osuuksiin, jotka ovat sopivia eteeni- tai substituoitu eteeni-osuuksia sisältyvät eteeni, 1,2-propeeni, 1,2-buteeni, 1,2-heksyleeni, 3-metoksi-1,2-propeeni ja niiden seokset. Edullisesti  $R^2$ -osuudet ovat oleellisesti eteeniosuuksia, 1,2-propeeniosuuksia tai niiden seoksia. Suurempi eteeniosuuksien prosentti pyrkii parantamaan yhdisteiden lianirroitusaktiivisuutta. Yllättävästi suurempi 1,2-propeeniosuuksien prosentti pyrkii parantamaan yhdisteiden vesiliukoisuutta.

Tässä keksinnössä 1,2-propeeniosuuksien tai saman-

laisen haaroittuneen ekvivalentin käyttö on toivottavaa oleellisessa osassa lianirroituskomponenttia neste-  
mäisessä kankaanpehmenysyhdistelmissä. Edullisesti noin  
75 - noin 100 %, edullisemmin noin 90 - noin 100 % R<sup>2</sup>-  
5 osuuksista ovat 1,2-propeeniosuuksia.

Kunkin n:n arvo on vähintään noin 6, mutta edul-  
lisesti se on vähintään noin 10. Kunkin n:n arvo on ta-  
vallisesti välillä noin 12 - noin 113. Tyypillisesti kun-  
kin n:n arvo on noin 12 - noin 43.

10 Edullinen menetelmä edullisen lianirroituskompo-  
nentin valmistamiseksi käsittää vaiheen, jossa uutetaan  
polymeeri, jolla on normaali jakauma, jossa oleellinen  
osuus käsittää materiaalia, jossa u on suurempi kuin 6,  
oleellisen vedettömällä etanolilla alhaisissa lämpötilois-  
15 sa, esim. noin 10 - noin 15°C. Etanoliin liukoisesta frak-  
tiosta puuttuvat oleellisesti pidemmät polymeerit.

#### Orgaaninen liuotin

Tämän keksinnön yhdistelmät voidaan formuloida  
käyttämättä orgaanista liuotinta. Orgaanisten liuotti-  
20 mien (esimerkiksi molekyylipainoltaan alhaisten, veteen  
sekoittuvien alifaattisten alkoholien) läsnäolo ei kui-  
tenkaan vahingoita varastointistabiilisuutta, viskosi-  
teettia tai pehmenysvaikutusta tämän keksinnön yhdistel-  
missä.

25 Tyypillisesti kvaternaarisia ammoniumsuoloja saa-  
daan massakemikaalien toimittajalta kiinteässä muodossa  
tai liuksena orgaanisessa liuottimessa, esim. isopropa-  
nolissa. Ei ole kuitenkaan mitään tarvetta poistaa täl-  
laista liuotinta valmistettaessa tämän keksinnön yhdis-  
30 telmiä. Lisää liuotinta voidaan lisätä, jos se katsotaan  
toivottavaksi.

#### Mahdolliset ei-ioniset aineet

Yhdistelmät sisältävät mahdollisesti ei-ionisia  
aineita, kuten on esitetty pehmenysyhdistelmien käytös-  
35 sä. Tällaisia ei-ionisia aineita ja niiden käyttömääriä on

esitetty US-patentissa 4 454 049, joka on julkaistu 12.6.1984, Mac Gilpille et al, ja joka on tuotu tähän viitteeksi.

5 Spesifisiin esimerkkeihin ei-ionisista aineista, jotka ovat sopivia näihin yhdistelmiin, lukeutuvat glyseroliesterit (esim. glyserolimonostearaatti), rasva-alkoholit (esim. stearyylialkoholi) ja alkoksyloidut rasva-alkoholit. Ei-ionista ainetta, jos sitä käytetään, käytetään tyypillisesti 0,5-10 % yhdistelmän painosta.

10 Muut mahdolliset aineosat

Yhdistelmien stabiliteetin parantamiseksi edelleen ja niiden viskositeettien säätämiseksi nämä yhdistelmät voivat sisältää suhteellisen pieniä määriä elektrolyyttiä. Erittäin edullinen elektrolyytti on  $\text{CaCl}_2$ .

15 Yhdistelmät voivat mahdollisesti sisältää muita aineosia, jotka tiedetään sopiviksi käyttöön tekstiilien pehmentiminä. Tällaisiin lisäaineisiin lukeutuvat hajusteet, säilöntäaineet, germisidit, väriaineet, fungisidit, stabilisaattorit, kirkastimet ja himmentimet. Jos näitä 20 lisäaineita käytetään, niitä lisätään normaalisti tavanomaisia määriä. Sellaisten yhdistelmän aineosien tapauksessa, joita käytetään kankaan käsittelyvaikutuksen saamiseksi, esim. hajusteet, näitä aineita voidaan lisätä 25 enemmän kuin tavallisesti, vastaten tuotteen pitoisuusastetta.

#### Esimerkki 1

Seuraavaa menetelmää käytettiin yhdistelmien hydrolyyttisen stabiliteetin määrittämiseen.

30 Sulate, jossa oli N-N-di(talloyyli-oksi-etyyli)-N,N-dimetyyliammoniumkloridia (1) (noin  $65^{\circ}\text{C}$ ) injektettiin vesipohjaan (deionisoitua vettä), joka oli noin  $60^{\circ}\text{C}$  lämpötilassa sekoittaen suunnatulla sekoittimella. Valmiiden tuotteiden pH:ta ( $20^{\circ}\text{C}$ :ssa) vaihdeltiin lisäämällä vetykloridihappoa tai natriumhydroksidia vesipohjaan ennen injektiota. 35

## Hydrolyyttinen stabiilisuus

(1):n määrä määritettiin CatS03-titrauksella (kompleksointi LAS:lla) välittömästi valmistuksen jälkeen. Tämä määrä oli hyvin sopiva läsnä olevaan teoreettiseen määrään. CatS03-titrausten tulokset sopivat hyvin kaliumhydroksidilla tehtyjen titrausten tulosten kanssa ennen ja jälkeen saippuoimisen (tämä on klassinen menetelmä esteriarvojen määrittämiseksi). CatS03-titraus oli edullista, koska se salli luotettavamman ja tarkemman loppupisteen määrityksen. CatS03-titrauksia käytettiin määrittämään hydrolysoitumattoman (1):n määrää eri aikaväleillä.

Tulokset olivat seuraavat:

	% (1)	Ikä	Ph	CatS03-happo		
				Arvioitu	Havaittu	Saanto %
15	5,8	tuore	2,85	0,68	0,40	59
		13 päiv.huon.lämpöt.	2,81		0,36	53
		24 "-	2,80		0,33	49
		6 viikk.huon.lämpöt.	2,81		0,33	49
	5,8	tuore	3,13	0,68	0,47	69
		13 päiv.huon.lämpöt.	3,16		0,45	66
20		24 "-	3,27		0,45	66
		6 viikk.huon.lämpöt.	3,13		0,45	66
	5,8	tuore	3,39	0,68	0,68	100
		13 päiv.huon.lämpöt.	3,47		0,68	100
		24 "-	3,46		0,64	94
		6 viikk.huon.lämpöt.	3,30		0,61	90
25	5,8	tuore	3,88	0,68	0,69	101
		13 päiv.huon.lämpöt.	4,21		0,69	101
		24 "-	4,12		0,69	101
		6 viikk.huon.lämpöt.	3,98		0,69	101
	5,8	tuore	4,23	0,68	0,72	106
		13 päiv.huon.lämpöt.	4,21		0,72	106
30		24 "-	4,13		0,72	106
		6 viikk.huon.lämpöt.	3,81		0,70	103
	5,8	tuore	4,40	0,68	0,71	104
		13 päiv.huon.lämpöt.	4,50		0,66	97
		24 "-	4,42		0,64	94
		6 viikk.huon.lämpöt.	3,80		0,51	75
35						

(jatkoa)

	% (1)	Ikä	Ph	CatS03-happo		
				Arvioitu	Havaittu	Saanto-%
5	5,8	tuore	5,36	0,68	0,65	96
		13 päiv.huon.lämpöt.	4,70		0,62	91
		24 -"-	4,40		0,56	82
		6 viikk.huon.lämpöt.	3,99		0,54	79
10	5,8	tuore	5,97	0,68	0,57	84
		13 päiv.huon.lämpöt.	5,31		0,56	82
		24 -"-	4,98		0,53	78
		6 viikk.huon.lämpöt.	4,72		0,53	78
15	5,8	tuore	7,51	0,68	0,54	79
		13 päiv.huon.lämpöt.	6,64		0,53	78
		24 -"-	6,19		0,50	74
		6 viikk.huon. -"-	5,82		0,48	71

15 Ylläolevat tulokset osoittavat selvästi pH:n kriittisyyden hydrolyyttiselle stabiilisuudella ja osoittavat erinomaiset tulokset, jotka saadaan edullisella pH-välillä 3,4-4,2.

20 Seuraavat varastointistabiilit yhdistelmät valmistetaan kuten on kuvattu esimerkissä 1.

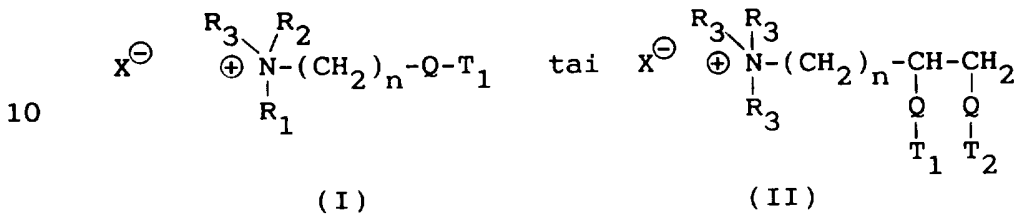
Esimerkit II-VII

	Esim.II	Esim.III	Esim.IV	Esim.V	Esim.VI	Esim.VII
25	14%	2%	10%	16%	20%	8%
	-	4%	10%	-	-	-
	-	2%	-	6%	-	2%
	-	1%	-	0,5%	0,5%	-
	-	0,5%	1%	-	0,5%	-
30	-	-	0,5%	-	0,5%	-
	0,8%	0,5%	0,8%	0,7%	0,8%	0,3%
	3,8	3,8	3,6	3,8	3,6	3,8
	Muita 7) ja vettä - loput					

- 1) N,N-di(2-talloyylioksi-2-okso-etyyli)-N,N-dimetyyli-ammoniumkloridi
- 2) Ditalidimetyyliammoniumkloridi
- 3) l-taliamidoetyyli-2-tali-imidatsoliini tai monotalidi-  
5 polyetoksiamiini
- 4) Polydimetyylisiloksaani, jonka viskositeetti on 800 centistokea
- 5) Glyseryylimonostearaatti
- 6)  $\text{CaCl}_2$ , väriaine, bakterisidi.

## Patenttivaatimukset

1. Vesipitoinen kankaan pehmennysyhdistelmä, jolla on erinomainen varastointistabiilisuus ja joka sisältää biologisesti nopeasti hajoavaa, kvaternääristä ammoniumpehennysainetta, jonka kaava on



15 jossa Q on  $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$  tai  $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}$  tai  $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$ ; R<sub>1</sub> on (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Q-T<sub>2</sub> tai T<sub>3</sub>; R<sub>2</sub> on (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Q-T<sub>4</sub> tai T<sub>5</sub> tai R<sub>3</sub>; R<sub>3</sub> on C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyyli; T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub>, T<sub>4</sub>, T<sub>5</sub> ovat (samoja tai erilaisia) C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-alkyyliä tai -alkenyylejä; n on kokonaisluku 1-4; ja X<sup>⊖</sup> on

20 pehmentimeen yhteensopiva anioni, ja haluttaessa tavantomaisia matriisin komponentteja ja lisäaineita, t u n n e t t u siitä, että yhdistelmän pH lämpötilassa 20°C on 2,5-4,2, kun yhdistelmä on laimennettu deionisoituun veteen pitoisuuteen 0,5-1 % mainittua biologisesti nopeasti hajoavaa kvaternääristä ammoniumpehennysainetta.

25 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu pH on 3,4-4,2.

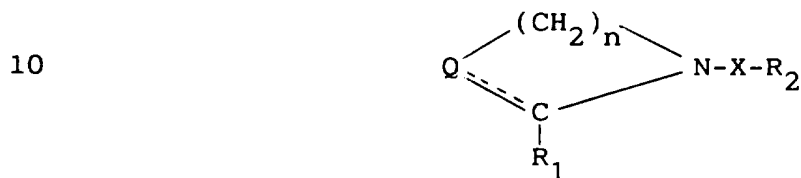
30 3. Patenttivaatimusten 1 tai 2 mukainen yhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että biologisesti nopeasti hajoava kvaternäärinen ammoniumpehennysaine on N,N-di-(2-talloyylioksi-etyyli)-N,N-dimetyyliammoniumkloridi.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen yhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että se käsittää 2-25 % biologisesti nopeasti hajoavaa kvaternääristä ammoniumpehennysainetta.

35 5. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen yhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että se käsittää edelleen 2-

25 % tavanomaista pehmenysaktiivista yhdistettä, joka on kvaternäärinen ammoniumsuola, jossa on vähintään yksi asyklinen alifaattinen C<sub>15</sub>-C<sub>22</sub>-hiilivetyryhmä.

5 6. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen yhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että se käsittää edelleen 1-40 % di(korkeampi alkyylisyklistä amiinia, jonka kaava on



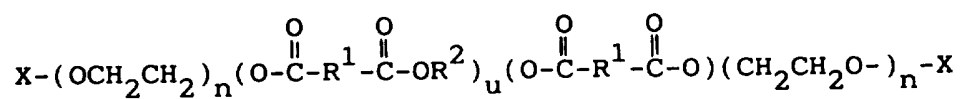
15 jossa n on 2 tai 3, edullisesti 2; R<sub>1</sub> ja R<sub>2</sub> ovat riippumattomasti C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-alkyylejä tai -alkenyylejä, edullisesti C<sub>11</sub>-C<sub>22</sub>-alkyylejä, erityisesti C<sub>15</sub>-C<sub>18</sub>-alkyylejä, tai tällaisten alkyyliradikaalien seoksia.

20 7. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen yhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että se käsittää edelleen 0,1-10 % vallitsevasti lineaarista di-(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-alkyyli- tai C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alkyyliaryylisiloksaania, jossa alkyyliryhmät voivat olla osittain tai kokonaan fluorattuja ja jotka voivat olla substituoituja kationisilla typpiryhmillä, jolloin siloksaanin viskositeetti 25°C:ssa on vähintään 100 centistokea ja enintään 100 000 centistokea.

25 8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen yhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että siloksaani on polydimetyylisiloksaani.

30 9. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen yhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että se käsittää edelleen 0,1-10 % lianirroitusainetta.

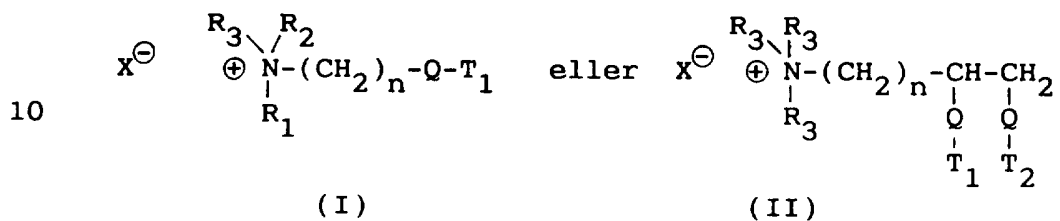
35 10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen yhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että lianirroituspolymeerin kaava on



- 5 jossa  $R^1$  on 1,4-fenyleeni;  $R^2$  on 1,2-propyleeni; X on vety, n on kokonaisluku 6-120; ja u on yleensä kokonaisluku 5 tai pienempi siten, että vähintään 20-40 %:ssa ainetta u on 3-5.

## Patentkrav

1. Vattenhaltig mjukgöringssammansättning för tyg,  
vilken sammansättning har utomordentlig lagringsstabi-  
5 tet och innehåller ett biologiskt snabbt nedbrytbart kva-  
ternärt ammoniummjukgöringsmedel med formeln



15 där Q är  $-O-\overset{O}{\parallel}C$  eller  $-\overset{O}{\parallel}C-O$  eller  $-O-\overset{O}{\parallel}C-O-$ ;  $R_1$  är  $(CH_2)_n-Q-T_2$   
eller  $T_3$ ;  $R_2$  är  $(CH_2)_n-Q-T_4$  eller  $T_5$  eller  $R_3$ ;  $R_3$  är  $C_1-C_4$ -  
alkyl;  $T_1, T_2, T_3, T_4, T_5$  är (lika eller olika)  $C_{12}-C_{22}$ -al-  
kyler eller -alkenyler;  $n$  är ett heltal 1-4; och  $x^{\ominus}$  är en  
med mjukgöraren kompatibel anjon, och om så önskas kon-  
20 ventionella matriskomponenter och tillsatsmedel, k ä n -  
n e t e c k n a t därav, att sammansättningen pH vid en  
temperatur av 20 °C är 2,5-4,2, då sammansättningen ut-  
spätts i dejoniserat vatten till en koncentration av 0,5-  
1 % av nämnda biologiskt snabbt nedbrytbara kvaternära  
25 ammoniummjukgöringsmedel.

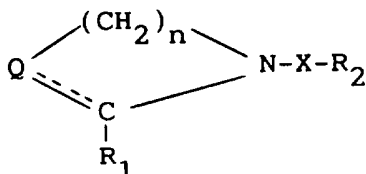
2. Sammansättning enligt patentkravet 1, k ä n -  
n e t e c k n a t därav, att nämnda pH är 3,4-4,2.

3. Sammansättning enligt patentkravet 1 eller 2,  
k ä n n e t e c k n a t därav, att det biologiskt snabbt  
30 nedbrytbara kvaternära ammoniummjukgöringsmedlet är N,N-  
di(2-talloyloxi-etyl)-N,N-dimetylammoniumklorid.

4. Sammansättning enligt patentkravet 1, k ä n -  
n e t e c k n a t därav, att den omfattar 2-25 % biolo-  
giskt snabbt nedbrytbart kvaternärt ammoniummjukgörings-  
35 medel.

5. Sammansättning enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att den ytterligare omfattar 2-25 % av en konventionell mjukgöringsaktiv förening, som är ett kvaternärt ammoniumsalt med minst en acyklisk alifatisk C<sub>15</sub>-C<sub>22</sub>-kolvätegrupp.

6. Sammansättning enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t därav, att den ytterligare omfattar 1-40 % av en di(högre alkyl)cyklisk amin med formeln



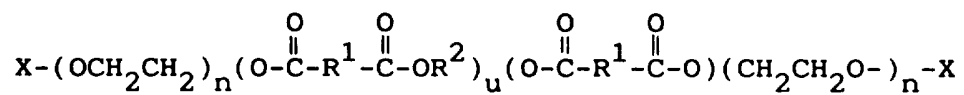
där n är 2 eller 3, företrädesvis 2; R<sub>1</sub> och R<sub>2</sub> är självständigt C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-alkyler eller -alkenyler, företrädesvis C<sub>11</sub>-C<sub>22</sub>-alkyler, speciellt C<sub>15</sub>-C<sub>18</sub>-alkyler, eller blandningar av dylika alkylradikaler.

7. Sammansättning enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t därav, att den ytterligare omfattar 0,1-10 % övervägande lineärt di-(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-alkyl- eller C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alkylarylsiloxan, där alkylgrupperna kan vara partiellt eller helt fluorerade och som kan vara substituerade med katjoniska kvävegrupper, varvid siloxanets viskositet vid 25 °C är minst 100 centistoke och högst 100 000 centistoke.

8. Sammansättning enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att siloxanet är ett polydimetylsiloxan.

9. Sammansättning enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t därav, att den ytterligare omfattar 0,1-10 % smutsfrigöringsmedel.

10. Sammansättning enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a t därav, att smutsfrigöringspolymeren har formeln



- 5 där R<sup>1</sup> är 1,4-fenylen; R<sup>2</sup> är 1,2-propylen; X är väte; n är ett heltal 6-120; och u är i allmänhet ett heltal 5 eller lägre så, att i minst 20-40 % av ämnet u är 3-5.