

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. Dezember 2005 (01.12.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/113885 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **D06M 23/08**,
C09D 7/02, C09K 3/18

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/005348

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA,
MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. Mai 2005 (17.05.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 025 368.4 19. Mai 2004 (19.05.2004) DE

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DIELEMAN, Cédric**
[FR/FR]; 2 Impasse de la Lauter, F-67630 Scheibenhart
(FR). **KELLER, Harald** [DE/DE]; Dammstücker Weg
29, 67069 Ludwigshafen (DE). **SCHREPP, Wolfgang**
[DE/DE]; Sitzbuchweg 114, 69118 Heidelberg (DE).
FRECHEN, Thomas [DE/DE]; Bergstr. 51, 69120
Heidelberg (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF STRUCTURED SURFACES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON STRUKTURIERTEN OBERFLÄCHEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of structured surfaces with high hydrophilicity, characterised in that the surfaces are coated with a) particles with a mean diameter (number mean) in the range of 0.1 to 10 µm and b) particles with a mean diameter (number mean) in the range of 5 nm to 0.5 µm and a surface energy at 20 °C of greater than or equal to 100 mN/m.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von strukturierten Oberflächen mit großer Hydrophilie, dadurch gekennzeichnet, dass man die Oberflächen mit (a) Partikeln mit einem mittleren Durchmesser (Zahlenmittel) im Bereich von 0,1 bis 10 µm und (b) Partikeln mit einem mittleren Durchmesser (Zahlenmittel) im Bereich von 5 nm bis 0,5 µm und einer Oberflächenenergie bei 20°C größer oder gleich 100 mN/m beschichtet.



WO 2005/113885 A1

Verfahren zur Herstellung von strukturierten Oberflächen

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von strukturierten Oberflächen mit großer Hydrophilie, dadurch gekennzeichnet, dass man die Oberflächen mit
- 10 (a) Partikeln mit einem mittleren Durchmesser (Zahlenmittel) im Bereich von 0,1 bis 10 μm und
- (b) Partikeln mit einem mittleren Durchmesser (Zahlenmittel) im Bereich von 5 nm bis 0,5 μm und einer Oberflächenenergie bei 20°C größer oder gleich 100 mN/m
- 15 beschichtet
- Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Oberflächen, erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.
- 20 Es ist allgemein wünschenswert, Oberflächen so zu modifizieren, dass sie nur geringe Neigung zum Verschmutzen aufweisen. Derartige Oberflächen sehen über längere Zeit ästhetisch aus, bleiben von Bakterien- oder Pilzbewuchs frei und sind, wenn man sie reinigt, besonders leicht zu reinigen.
- 25 Moderne Methoden bedienen sich zum Herstellen von Oberflächen mit geringer Neigung zum Verschmutzen vielfach des Lotus-Effekts®, beispielsweise WO 96/04123 und EP-B 1 171 529. Um eine Oberfläche mit einem Lotus-Effekt auszurüsten, kann man beispielsweise so vorgehen, dass man Oberflächen nach dem Vorbild der Lotus-pflanze mit einer mikrorauen Oberfläche versieht, beispielsweise mit Erhebungen und
- 30 Vertiefungen in Abmessungen, dass der Abstand der Erhebungen im Bereich von 5 bis 200 μm und die Höhe der Erhebungen im Bereich von 5 bis 100 μm liegt und mindestens die Erhebungen aus beispielsweise hydrophoben Polymeren bestehen und nicht durch Wasser oder Wasser mit Detergenzien ablösbar sind. Bei derart ausgerüsteten Oberflächen beobachtet man, dass der Kontaktwinkel zu Wasser groß ist, beispielsweise 157°, siehe beispielsweise US 3,354,022, Beispiel 9. Schmutzteilchen haben
- 35 eine geringe Adhäsion zu derart ausgerüsteten Oberflächen und können durch Abspülen mit Wasser leicht entfernt werden.
- Nachteilig bei mit Lotus-Effekt ausgerüsteten textilen Oberflächen ist jedoch, dass sie
- 40 nicht Schweiß-durchlässig sind. Schweiß-Durchlässigkeit ist jedoch insbesondere bei Bekleidungsstücken in vielen Fällen erwünscht.

Außerdem ist es erwünscht, dass Windeln den Urin halten und nicht zur Urintropfenbildung Anlass geben. Das gilt beispielsweise für Windeln, die unter Verwendung von Polypropylen und von Superabsorbent hergestellt werden.

- 5 Eine andere Methode zur Schmutz-abweisenden Ausrüstung von Oberflächen besteht darin, sie sehr hydrophil zu machen. Wasser bildet dann einen Film und löst Schmutzpartikel leicht ab, s. beispielsweise WO 03/66710.

- 10 Aus WO 01/83662 ist bekannt, dass man gewisse Partikel mit einer Teilchengröße von 5 bis 500 nm verwenden kann, um Textilien zu behandeln, damit sie innerhalb einer gewissen Zeit, im Allgemeinen bis zu 4 Wasch- oder Reinigungszyklen (Seite 2, letzter Absatz), schmutzabweisend auszurüsten. Derartig kurze Lebensdauern der Ausrüstung sind in einigen Anwendungen jedoch unerwünscht.

- 15 Aus DE-A 101 16 200 ist bekannt, dass man Oberflächen mit sogenannten feinstteiligen anorganischen Teilchen, Oberflächenmodifikatoren und gegebenenfalls einem Tensid beschichten kann, und dass die Oberflächen danach Antibeschlageigenschaften aufweisen. Derartige Beschichtungen halten jedoch keinen Wäschezyklus ohne Beeinträchtigungen aus.

- 20 Es bestand also die Aufgabe, ein Verfahren bereit zu stellen, durch das man Oberflächen behandeln kann, dass sie gut Schmutz abweisen und eine gute Haltbarkeit aufweisen. Weiterhin bestand die Aufgabe, beschichtete Oberflächen mit einer großen Hydrophilie bereit zu stellen. Schließlich bestand die Aufgabe, Verwendungen für beschichtete Oberflächen bereit zu stellen.
- 25

Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

- 30 Oberflächen mit großer Hydrophilie sind im Sinne der vorliegenden Erfindung solche Oberflächen, die einen nicht messbaren Randwinkel mit Wasser aufweisen. Auf erfindungsgemäßen Oberflächen bildet Wasser keine Tröpfchen, sondern spreitet unter Bildung eines Films.

- 35 Zur Herstellung erfindungsgemäßer strukturierter Oberflächen geht man von Gegenständen mit mindestens einer Oberfläche aus, im Folgenden werden derartige Gegenstände auch Substrate genannt, die aus einer Vielzahl von Materialien bestehen kann, beispielsweise
- Beton, Stein, verfestigtem Mörtel, Holz, Metall, Keramik, Papier, Pappe, Glas, Kunststoffe wie beispielsweise Polystyrol, Polyethylen, Polypropylen, Polyamid, Polyester,
- 40 Leder, Lederimitate und insbesondere Textil.

Unter Textil bzw. textilen Substraten sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Textilfasern, textile Halb- und Fertigfabrikate und daraus hergestellte Fertigwaren zu verstehen, die neben Textilien für die Bekleidungsindustrie beispielsweise auch Teppiche und andere Heimtextilien sowie technischen Zwecken dienende textile Gebilde umfassen. Dazu gehören auch ungeformte Gebilde wie beispielsweise Flocken, linienförmige Gebilde wie Bindfäden, Fäden, Garne, Leinen, Schnüre, Seile, Zwirne sowie Körpergebilde wie beispielsweise Filze, Gewebe, Vliesstoffe und Watten. Die Textilien können natürlichen Ursprungs sein, beispielsweise Baumwolle, Wolle oder Flachs, oder synthetisch, beispielsweise Polyamid, Polyester, modifiziertem Polyester, Polyester-mischgewebe, Polyamidmischgewebe, Polyacrylnitril, Triacetat, Acetat, Polycarbonat, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polyester-mikrofasern und Glasfasergewebe.

Erfindungsgemäß strukturiert man Oberflächen, und zwar dadurch, dass man sie mit

- (a) Partikeln mit einem mittleren Durchmesser (Zahlenmittel) im Bereich von 0,1 bis 10 μm , bevorzugt 0,2 bis 5 μm , besonders bevorzugt bis 1 μm und
- (b) Partikeln mit einem mittleren Durchmesser (Zahlenmittel) im Bereich von 5 nm bis 0,5 μm , bevorzugt 10 nm bis 400 nm, besonders bevorzugt 20 nm bis 300 nm, und einer Oberflächenenergie bei 20°C größer oder gleich 80 mN/m

beschichtet.

Zur Messung des Partikeldurchmessers kann man sich gängiger Methoden bedienen wie beispielsweise Transmissionselektronenmikroskopie.

Bei Partikeln (a) kann es sich um Materialien handeln, die wahlweise hydrophil oder hydrophob sein können. Partikel (b) weisen eine Oberflächenenergie größer oder gleich 100 mN/m bis etwa 1000 mN/m, auf, bestimmt beispielsweise durch Kontaktwinkelbestimmungen.

Unter hydrophob wird im Zusammenhang mit hydrophoben Materialien im Rahmen der vorliegenden Erfindung verstanden, dass sie eine Oberflächenenergie im Bereich von 10 mN/m bis 70 mN/m, bevorzugt 20 mN/m bis 60 mN/m aufweisen, ermittelt beispielsweise durch Kontaktwinkelbestimmungen.

Hydrophile und hydrophobe Materialien kann man auswählen aus anorganischen Materialien und organischen Polymeren und Copolymeren.

Als hydrophobe Materialien (a) sind hydrophobe organische Polymere zu nennen, beispielsweise Polyethylen, Polypropylen, Polyisobutylen und Polystyrol sowie Copolymere derselben miteinander oder mit einem oder mehreren weiteren Olefinen wie bei-

spielsweise Styrol, Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid oder N-Methylmaleinimid. Ein bevorzugtes Polyethylen oder Polypropylen wird beispielsweise in EP-A 0 761 696 beschrieben.

5

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung zählen auch bei Zimmertemperatur feste Silikone zu den hydrophoben organischen Polymeren.

10

Das Molekulargewicht (Gewichtsmittel) M_w von erfindungsgemäß als hydrophobes Material (a) eingesetztem hydrophobem organischem Polymer kann im Bereich von 1000 bis 10.000.000 g/mol, vorzugsweise im Bereich von 2500 bis 5.000.000 g/mol liegen, ermittelt nach mindestens einer der folgenden Methoden: Lichtstreuung, Gelpermeationschromatographie (GPC), Viskosimetrie. Wenn man ein Polymer aus der Gruppe der Polyolefine einsetzt, beispielsweise Polyethylen, Polypropylen oder Polyisobuten sowie

15

Copolymere von Ethylen mit Propylen, Butylen oder 1-Hexen, so liegt das Molekulargewicht M_w vorteilhaft im Bereich von 30.000 bis 5.000.000 g/mol. Hydrophobe organische Polymere können beispielsweise Wachs-artige Eigenschaften haben oder auch thermoplastisch sein.

20

Die Breite der Molekulargewichtsverteilung von erfindungsgemäß als hydrophobes Material (a) eingesetztem hydrophobem organischem Polymer ist an sich unkritisch und kann im Bereich von 1,1 bis 20 liegen. Üblicherweise liegt sie im Bereich von 2 bis 10.

25

Als hydrophobe anorganische Materialien (a) sind hydrophobierte anorganische Materialien, insbesondere feste anorganische Oxide, Carbonate, Carbiden, Phosphate, Silikate oder Sulfate der Gruppen 3 bis 14 des Periodensystems der Elemente zu nennen, beispielsweise Calciumoxid, Siliziumdioxid oder Aluminiumoxid, Calciumcarbonat, Calciumsulfat oder Calciumsilikat, wobei Aluminiumoxid und Siliziumdioxid bevorzugt sind.

30

Besonders bevorzugt ist Siliziumdioxid in seiner Modifikation als Kieselgel. Ganz besonders bevorzugt sind pyrogene Kieselgele. Feste anorganische Oxide und Silikat können thermisch durch Erhitzen auf 400 bis 800°C oder bevorzugt durch physisorbier- te oder chemisorbierte organische oder metallorganische Verbindungen hydrophobiert werden. Dazu setzt man Partikel vor dem Beschichtungsschritt beispielsweise mit me-

35

tallorganischen Verbindungen um, die wenigstens eine funktionelle Gruppe enthalten, beispielsweise Alkyl-Lithiumverbindungen wie Methyllithium, n-Butyllithium oder n-Hexyllithium; oder Silane wie beispielsweise Hexamethyldisilazan, Octyltrimethoxysilan und insbesondere halogenierte Silane wie Trimethylchlorsilan oder Dichlordimethylsilan.

40

Als hydrophile anorganische Materialien (a) kann man insbesondere feste anorganische Oxide, Carbonate, Phosphate, Silikate oder Sulfate der Gruppen 3 bis 14 des

- Periodensystems der Elemente einsetzen, die nicht hydrophobiert wurden, beispielsweise Calciumoxid, Siliziumdioxid oder Aluminiumoxid, Calciumcarbonat, Calciumsulfat oder Calciumsilikat, wobei Aluminiumoxid und Siliziumdioxid bevorzugt sind, weiterhin Quarz und Böhmit, kolloidales Kieselgel und Kieselgur. Bevorzugt sind pyrogene Kiesel-
5 selsäure, pyrogenes Titandioxid und pyrogenes Aluminiumoxid.
- Partikel (b) können beispielsweise aus hydrophilen anorganischen Materialien und aus hydrophilen Polymeren zusammengesetzt sein. Dabei sind als hydrophile anorganische Materialien (b) feste anorganische Oxide, Carbonate, Phosphate, Silikate oder Sulfate der Gruppen 3 bis 14 des Periodensystems der Elemente zu nennen, die nicht
10 hydrophobiert wurden, beispielsweise Calciumoxid, Siliziumdioxid oder Aluminiumoxid, Calciumcarbonat, Calciumsulfat oder Calciumsilikat, wobei Aluminiumoxid und Siliziumdioxid bevorzugt sind, weiterhin Quarz und Böhmit, kolloidales Kieselgel und Kieselgur. Bevorzugt sind pyrogene Kiesel-
15 säure, pyrogenes Titandioxid und pyrogenes Aluminiumoxid.
- In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung unterscheiden sich Partikel (a) und Partikel (b) nicht durch ihre Zusammensetzung, sondern nur durch ihren mittleren Partikeldurchmesser. Die Partikeldurchmesserverteilung einer Mischung von Partikeln (a) und (b) ist dann bimodal.
20
- In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung unterscheiden sich Partikel (a) und Partikel (b) nicht nur durch ihren mittleren Partikeldurchmesser, sondern auch durch ihre Zusammensetzung.
- In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man (a) oder (b) aus vorstehend genannten organischen Polymeren bzw. Copolymeren.
25
- In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beschichtet man mit Partikeln (a) und (b) in einem Gewichtsverhältnis im Bereich von 1 : 99 bis 99 : 1, bevorzugt 1 : 9 bis
30 9 : 1, besonders bevorzugt 3 : 7 bis 7 : 3.
- In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man Partikel (a) und (b) jeweils in wässriger Flotte ein, bevorzugt in einer gemeinsamen wässrigen Flotte.
35
- Unter wässrigen Flotten werden im Folgenden nicht nur Flotten verstanden, die Wasser als einziges bei Zimmertemperatur flüssiges Medium aufweisen, sondern auch solche Flotten, die eine Mischung aus Wasser und einem oder mehreren nicht-wässrigen bei Zimmertemperatur flüssigen Medium aufweisen, beispielsweise
40
- Alkohole wie z.B. Ethanol, Isopropanol, Butanol, tert-Butanol, 3-Octanol, 1-Decanol, 2-Decanol, 2-Dodecanol, 2-Hexadecanol,

Ketone wie z.B. Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Diethylketon, Ether wie z.B. THF, Di n-propylether, Dioxane wie beispielsweise 1,4-Dioxan.

- 5 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet man zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eine oder mehrere wässrige Flotten, die jeweils im Bereich von 0,1 bis 500 g/l Partikel, bevorzugt 1 bis 250 g/l und besonders bevorzugt 10 bis 100 g/l Partikel enthalten, jeweils berechnet aus der Summe von Partikeln (a) und (b).

10

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bringt man im Bereich von 0,1 bis 30 g Partikel, also Summe aus (a) und (b), pro m² zu beschichtender Oberfläche auf, bevorzugt 0,5 bis 20 g g/m² Partikel, besonders bevorzugt 1 bis 15 g/m².

- 15 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung schließt man an das Aufbringen einen Fixierschritt an, der thermisch sein kann, beispielsweise bei 80 bis 250°C, bevorzugt 100 bis 210°C. Bevorzugte Zeitdauern sind 10 bis 24 Minuten. Andere Varianten des Fixierschritts sind die Zugabe eines Vernetzers, insbesondere dann, wenn man mit Bindemittel (c) arbeitet, oder eine Fixierung mit Hilfe von aktinischer Strahlung.

20

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung führt man das erfindungsgemäße Verfahren mit einer oder mehreren wässrigen Flotten durch, von denen mindestens eine einen oder mehrere Emulgatoren enthalten, gewählt beispielsweise aus der Gruppe der ionischen und nichtionischen Emulgatoren.

25

Geeignete nichtionische Emulgatoren sind z.B. ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (Ethoxylierungs-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄-C₁₂) sowie ethoxylierte Fettalkohole (Ethoxylierungs-Grad: 3 bis 80; Alkylrest: C₈-C₃₆). Beispiele hierfür sind die Lutensol[®]-Marken der BASF Aktiengesellschaft oder die Triton[®]-Marken der Union Carbide. Zu ethoxylierende Alkohole können synthetischen oder natürlichen Ursprungs sein, beispielsweise Kokosfettalkoholalkohol, Palmfettalkohol, Talgfettalkohol und Oleylalkohol.

30

- 35 Geeignete anionische Emulgatoren sind z.B. Alkalimetall- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C₈ bis C₁₂), von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter Alkanole (Ethoxylierungs-Grad: 4 bis 30, Alkylrest: C₁₂-C₁₈) und ethoxylierter Alkylphenole (Ethoxylierungs-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄-C₁₂), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C₁₂-C₁₈), C₁-C₁₀-Mono- oder Dialkylester von Sulfobernsteinsäure und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C₉-C₁₈).

40

Geeignete kationische Emulgatoren sind in der Regel einen C₆-C₁₈-Alkyl-, -Aralkyl- oder heterocyclischen Rest aufweisende primäre, sekundäre, tertiäre oder quartäre

- Ammoniumsalze, Alkanolammoniumsalze, Pyridiniumsalze, Imidazoliniumsalze, Oxazoliniumsalze, Morpholiniumsalze, Thiazoliniumsalze sowie Salze von Aminoxiden, Chinoliniumsalze, Isochinoliniumsalze, Tropyliumsalze, Sulfoniumsalze und Phosphoniumsalze. Beispielhaft genannt seien Dodecylammoniumacetat oder das entsprechende Hydrochlorid, die Chloride oder Acetate der verschiedenen
- 5 2-(*N,N,N*-Trimethylammonium)ethylparaffinsäureester, *N*-Cetylpyridiniumchlorid, *N*-Laurylpyridiniumsulfat sowie *N*-Cetyl-*N,N,N*-trimethylammoniumbromid, *N*-Dodecyl-*N,N,N*-trimethylammoniumbromid, *N,N*-Distearyl-*N,N*-dimethylammoniumchlorid sowie das Gemini-Tensid *N,N*-(Lauryldimethyl)ethylendiamindibromid. Zahlreiche weitere
- 10 Beispiele finden sich in H. Stache, *Tensid-Taschenbuch*, Carl-Hanser-Verlag, München, Wien, 1981 und in McCutcheon's, *Emulsifiers & Detergents*, MC Publishing Company, Glen Rock, 1989. Weitere geeignete kationische Emulgatoren sind einfach bis zehnfach alkoxylierte, bevorzugt einfach bis vierfach ethoxylierte C₁₀C₂₀-Alkylamine.
- 15 Ganz besonders geeignete Emulgatoren sind beispielsweise Copolymerisate von Ethylen und mindestens einer α,β -ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure oder mindestens einem Anhydrid einer α,β -ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure,
- 20 Methylenmalonsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid. Die Carboxylgruppen können partiell oder vorzugsweise vollständig neutralisiert sein, beispielsweise mit Alkalimetallionen, Erdalkalimetallionen, Ammonium oder Aminen, beispielsweise Amine wie Triethylamin, Diethylamin, Ethylamin, Trimethylamin, Dimethylamin, Methylamin, Ethyldiisopropylamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, *N*-Methyldiethanolamin, *N*-(*n*-Butyl)diethanolamin oder *N,N*-Dimethylethanolamin.
- 25

Der Anteil an Emulgator lässt sich in weiten Grenzen wählen und kann 0,1 bis 200 g/l wässrige Flotte betragen, bevorzugt 0,2 bis 100 g/l, besonders bevorzugt 1 bis 50 g/l.

- 30 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geht man vorzugsweise so vor, dass man Substrat mit (a) und (b) behandelt, beispielsweise in wässriger Flotte. Geeignete Vorgehensweise sind Aufsprühen, Tauchen, Walzenauftrag, Schaumauftrag und Aufrakeln und insbesondere das Aufbringen mit Hilfe eines oder mehrerer Foulards.

- 35 Das erfindungsgemäße Verfahren kann man so durchführen, dass man Substrate und insbesondere textile Substrate mit mindestens einer wässrigen Flotte behandelt. Dabei ist es auch möglich, mehrere Behandlungsschritte mit gleichartigen oder verschiedenen Flotten durchzuführen.

- 40 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung führt man das erfindungsgemäße Verfahren so durch, dass man zu behandelnde Substrate und insbesondere textile

Substrate zunächst mit einer Flotte behandelt, die (b) enthält und gegebenenfalls mindestens einen Emulgator, und anschließend eine weitere Behandlung mit einer neuen Flotte anschließt, die (a) und gegebenenfalls mindestens einen Emulgator enthält.

- 5 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung führt man das erfindungsgemäße Verfahren so durch, dass man zu behandelnde Substrate und insbesondere textile Substrate zunächst mit einer Flotte behandelt, die (a) enthält und gegebenenfalls mindestens einen Emulgator, und anschließend eine weitere Behandlung mit einer neuen Flotte anschließt, die (b) und gegebenenfalls mindestens einen Emulgator enthält.
- 10 Die Temperatur zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist an sich unkritisch. Die Flottentemperatur liegt kann im Bereich von 10 bis 100°C liegen, bevorzugt 15 bis 60°C.

- Das erfindungsgemäße Verfahren kann in gängigen Maschinen durchgeführt werden, die für die Ausrüstung von Substraten und insbesondere Textilien eingesetzt werden, beispielsweise Foulards. Bevorzugt sind Foulards mit senkrechtem Textileinzug, die als wesentliches Element zwei aufeinandergepresste Rollen enthalten, durch die das Textil geführt wird. Oberhalb der Rollen ist die Flüssigkeit eingefüllt und benetzt das Textil. Durch den Druck wird das Textil abgequetscht und ein konstanter Auftrag gewährleistet.
- 15
- 20

- In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man einen Foulard ein, den man mit einem Textileinzug im Bereich von 1 bis 40 m/min, bevorzugt bis 30 m/min betreibt.
- 25

- Die Flottenaufnahme kann man so wählen, dass durch das erfindungsgemäße Verfahren eine Flottenaufnahme von 25 Gew.-% bis 85 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 70 Gew.-% resultiert.

- 30 Im Anschluss an die erfindungsgemäße Behandlung kann man das behandelte Substrat und insbesondere Textil nach üblichen bzw. nach in der Textilindustrie üblichen Methoden trocknen.

- Im Anschluss an die erfindungsgemäße Behandlung kann man tempern, und zwar kontinuierlich oder diskontinuierlich. Die Dauer der Temperung kann man in weiten Grenzen wählen. Üblicherweise kann man über die Dauer von etwa 10 Sekunden bis etwa 30 Minuten, insbesondere 30 Sekunden bis 5 Minuten tempern. Zur Durchführung einer Temperung erhitzt man auf Temperaturen von bis zu 180°C, bevorzugt bis zu 150°C. Natürlich ist es erforderlich, die Temperatur der Temperung an die Empfindlichkeit des Substrats anzupassen.
- 35
- 40

Geeignete Methode zur Temperung ist beispielsweise eine Heißlufttrocknung.

Wünscht man Textil zu beschichten, so kann man in einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung man das textile Material vor der eigentlichen Beschichtung mit einer Haftschrift versehen. Dazu kann man einen oder mehrere sogenannte Primer einsetzen. Die Aufbringung von Primers ist bevorzugt, wenn man Synthesefasern auszurüsten wünscht.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man als Haftschrift beispielsweise ein oder mehrere Polymere auf das zu behandelnde textile Material aufbringen, wobei die Polymersynthese auch auf dem textilen Material durchgeführt werden kann. Besonders gut geeignete Polymere sind solche Polymere, die vernetzte oder zur Vernetzung fähige Gruppen aufweisen, beispielsweise natürliche oder synthetische Polymeren mit freien Hydroxylgruppen, Carbonylgruppen, primären oder sekundären Aminogruppen oder Thiolgruppen. Beispiele für gut geeignete Polymere sind Lignin, Polysaccharide, Polyvinylalkohol und Polyethylenimin. Eine Vernetzung kann beispielsweise durch anschließende Umsetzung mit beispielsweise Isocyanaten, Dimethylolharnstoff oder N,N-Dimethylol-4,5-Dihydroxyethylenharnstoff (DMDHEU) gelingen. Andere besonders bevorzugte Vernetzer sind Melamin-Formaldehyd-Harze, die mit Alkoholen wie Methanol, n-Butanol oder Ethylenglykol verethert sein können.

In einer anderen Ausführungsform werden bei zu behandelnden Polyestern oder Polyamiden durch partielle Verseifung mit starken Alkalien wie wässriger Natronlauge oder Kalilauge 0,01 bis 1 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-% des Textils verseift.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält mindestens eine im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte wässrige Flotte mindestens ein Bindemittel (c).

Als Bindemittel (c) sind im Grundsatz alle in der Beschichtungstechnologie üblichen Bindemittel geeignet.

Für textile Substrate sind insbesondere sogenannte selbstvernetzende Bindemittel geeignet. Darunter sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Polymere, vorzugsweise in Form wässriger Polymerdispersionen, die beim Trocknen der erfindungsgemäß hergestellten Beschichtung intra- und/oder intermolekulare Vernetzungsreaktionen eingehen. Vernetzungsreaktionen werden dadurch bewirkt, dass die als Bindemittel eingesetzten Polymere entweder unterschiedliche funktionelle Gruppen aufweisen, die miteinander unter Ausbildung von ionischen oder covalenten Bindungen reagieren, oder dadurch, dass man als Bindemittel eingesetzten Polymeren, die funktionelle Gruppen aufweisen, einen oder mehrere Vernetzer zugibt, der beispielsweise niedermolekular sein kann, d.h. sein Molekulargewicht M_w kann beispielsweise 500 g/mol oder niedriger sein. Der oder die Vernetzer weisen mindestens zwei funktionelle Gruppen pro Molekül auf, die jeweils gleich oder verschieden sein können und mit den funk-

tionellen Gruppen des Polymers reagieren können. Geeignete reaktive Gruppen in Polymeren sind beispielsweise

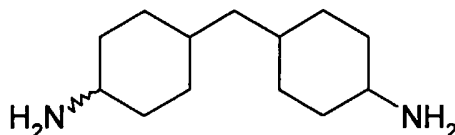
Carboxylgruppen, die beispielsweise mit Hydroxylgruppen, Aminogruppen, Epoxygruppen oder Aziridingruppen oder mit mehrwertigen Metallionen wie beispielsweise Ca^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} und Zn^{2+} reagieren können,

Hydroxylgruppen, die beispielsweise mit Carboxylgruppen, Isocyanat, Epoxid, Carbonsäureanhydridgruppen, Epoxidgruppen oder Aldehydgruppen reagieren können,

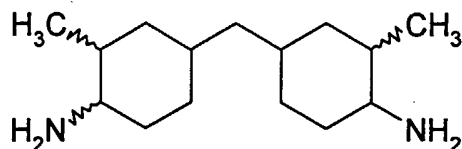
Aldehyd- oder Ketogruppen, die mit Aminogruppen und Hydrazinen reagieren können, N-Methylolamino- und N-Methoylolamido-gruppen, die mit einer weiteren N-Methylolamino- oder N-Methoylolamidogruppe reagieren können, Isocyanatgruppen, die verkappt, d.h. reversibel blockiert mit beispielsweise Phenol, tert.-Butanol, 1,3-Diketonen, Malonestern, cyclischen Amiden wie ϵ -Caprolactam, Nitrilen, Aldehyden oder Oximen, oder unverkappt sein können, und die – verkappt oder unverkappt – reagieren können mit beispielsweise Aminogruppen und Hydroxylgruppen.

Die theoretische Vernetzungsdichte geeigneter selbstvernetzender Bindemittel, ausgedrückt in mol Vernetzungspunkten pro kg Bindemittel, die bei vollständiger Reaktion auf dem Polymer, das als Bindemittel dient, entstehen, liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 1 mol/kg Bindemittel.

Beispiele für geeignete Vernetzer sind Diole und Polyole wie beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Tetraethylenglykol, Propan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Hexan-1,6-diol, sekundäre oder vorzugsweise primäre Diamine wie beispielsweise C_2 - C_{12} -Alkylen-diamine, in denen bis zu 5 nicht-benachbarte C-Atome durch Sauerstoff ersetzt sein können, z.B. Hexamethyldiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylen-pentamin, N,N-bis-(Aminopropyl)aminoethan, 3,6-Dioxaoctan-1,8-diamin, 3,7-Dioxanonan-1,9-diamin, 3,6,9-Trioxaundecan-1,11-diamin, weiterhin Jeffamine wie beispielsweise 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan



und 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldicyclohexylmethan,



- Aminoalkohole wie z. B. Ethanolamin, 3-Hydroxypropylamin, ein- und mehrfach ethoxylierte Di- und Oligoamine, Dihydrazide von aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren wie beispielsweise Adipinsäuredihydrazid, Dialdehyde wie Glyoxal, partiell oder vollständig O-methylierte Melamine, Salze zweiwertiger Metalle, insbesondere Magnesiumchlorid, beispielsweise als Hydrat ($\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), und außerdem Verbindungen, die im Mittel (Zahlenmittel) 2 oder mehr, bevorzugt 3 oder mehr Isocyanatgruppen oder blockierte Isocyanatgruppen pro Molekül aufweisen.

10

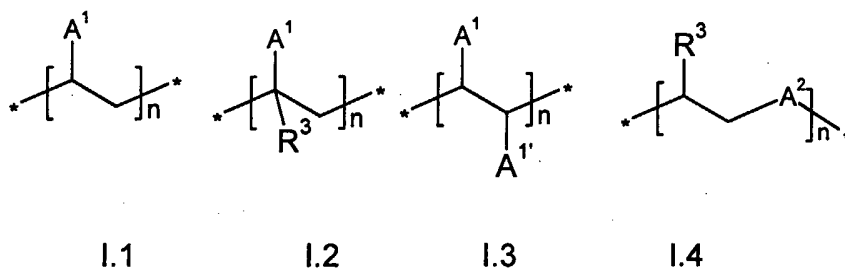
In einer Ausführungsform enthalten im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte wässrige Flotten 100 bis 800 g/l Bindemittel, bevorzugt 200 bis 500 g/l.

- In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man einen oder mehrere Haftvermittler (d) zusetzen.

15

Ganz besonders bevorzugt setzt man hydrophile organische Polymere als Haftvermittler (d) ein.

- In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei hydrophilen als Haftvermittler (d) eingesetzten organischen Polymeren um Polymere oder Copolymere, die Strukturelemente I.1 bis I.4



25

aufweisen.

- In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt in hydrophilen organischen Polymeren bzw. Copolymeren die Summe aus Stickstoffatomen und Sauerstoffatomen zu den Kohlenstoffatomen im Bereich von 2:1 bis 1:5, insbesondere von 3:2 bis 1:3.

30

In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man als Haftvermittler (d) solche hydrophilen organischen Polymere, die bei pH-Werten von 3 bis 12 nicht ionisierbare polare Strukturelemente enthalten, beispielsweise Polyurethaneinhei-

ten, Polyethylenglykoleinheiten, Polyvinylpyrrolidoneinheiten, Polyvinylalkoholeinheiten, Polyvinylformamideinheiten oder Polysaccharideinheiten.

5 Natürlich sind auch solche Copolymere geeignet, die verschiedene Strukturelemente I.1 bis I.4 aufweisen.

Beispiele für geeignete hydrophile Polymere bzw. Copolymere sind solche mit folgenden polaren Gruppen A¹ bzw. A^{1'}:

10 $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_3^- \text{X}^+$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{PO}_3^{2-} 2 \text{X}^+$, $-\text{O}-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}^1$, $-\text{COO}^- \text{X}^+$,
 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^1\text{R}^2$, $-\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{NR}^1\text{R}^2$,
 $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$.

15 In der Kette von geeigneten hydrophilen organischen Polymeren bzw. Copolymeren können sich beispielsweise eine oder mehrere der folgenden divalenten Gruppen A² befinden:

20 $-\text{O}-$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{NR}^1-\text{C}(\text{O})\text{NR}^2-$, $-\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{NR}^1-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^1\text{C}(\text{O})-$,
 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{NR}^1\text{C}(\text{O})-$, $-\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{NR}^1\text{C}(\text{O})-\text{O}-$, $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^1\text{C}(\text{O})\text{NR}^2-$, $-\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{NR}^1\text{C}(\text{O})\text{NR}^2-$,
 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{NR}^1\text{C}(\text{O})-\text{O}-$,

X steht für Li, Na, K, Rb, Cs oder Ammoniumionen der Formel $\text{N}(\text{R}^3)_4$;

25 R¹ bis R² sind jeweils gleich oder verschieden und stehen für H, C₁-C₄-Alkyl, gewählt aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

n ist eine ganze Zahl im Bereich von 8 bis 80.000, bevorzugt 10 bis 16.000.

30 R³ sind jeweils gleich oder verschieden und ausgewählt aus

Wasserstoff;

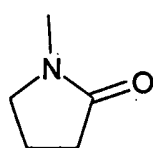
C₁-C₄-Alkyl, gewählt aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

35 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$

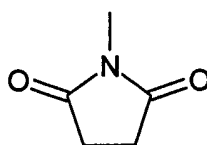
Benzyl oder C₆-C₁₄-Aryl, bevorzugt Phenyl.

40 Beispielhaft seien die folgenden Ammoniumionen genannt: NH_4^+ , CH_3NH_3^+ ,
 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$, $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$, $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2^+$, $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3^+$,
 $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2^+$, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2^+$.

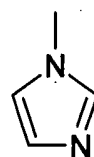
Ganz besonders bevorzugte polare Gruppen sind die einfach an die Polymerkette gebundenen a.1.1 bis a.1.7



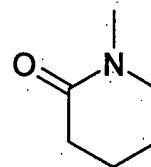
I.1.1



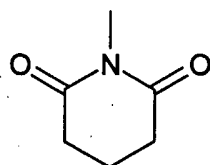
I.1.2



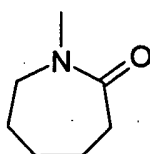
I.1.3



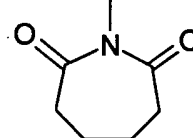
I.1.4



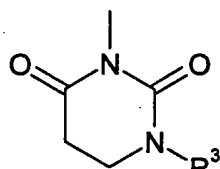
I.1.5



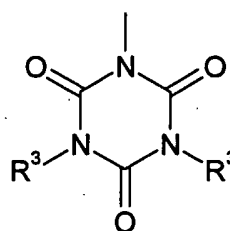
I.1.6



I.1.7



I.1.8



I.1.9

5

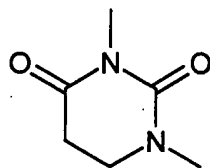
Gruppen I.1.1 bis I.1.9 können dabei in der Polymerhauptkette bzw. Copolymerhauptkette oder – so es sich beispielsweise um ein verzweigtes oder vernetztes Polymer oder Copolymer handelt – in den Polymerseitenketten von hydrophilen organischem Polymer bzw. Copolymer sein.

10

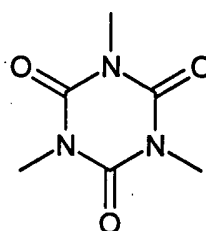
Gruppen I.1.1 bis I.1.9 können über das Polymerelement von hydrophilen organischem Polymer bzw. Copolymer gleichmäßig, d.h. statistisch oder alternierend, verteilt sein oder ungleichmäßig, wie das zum Beispiel bei Blockcopolymeren und insbesondere bei Propfcopolymeren der Fall ist.

15

Erfindungsgemäß eingesetzte Polymere bzw. Copolymere können auch die Gruppen I.1.1a und/oder I.1.2a



I.1.1a



I.1.2a

5

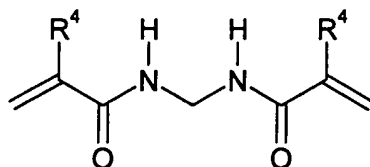
enthalten, wobei erfindungsgemäß eingesetzte Polymere bzw. Copolymere über diese Gruppen vorzugsweise verzweigte oder vernetzte Strukturen bilden.

Gruppen I.1.1a und I.1.2a können dabei in der Polymerhauptkette bzw. Copolymer-
hauptkette oder – so es sich beispielsweise um ein verzweigtes oder vernetztes Poly-
mer oder Copolymer handelt – in den Polymerseitenketten sein. Gruppen I.1.1a und
I.1.2a können über das Polymerelement gleichmäßig, d.h. statistisch oder alternierend,
verteilt sein oder ungleichmäßig, wie das zum Beispiel bei Blockcopolymeren der Fall
ist.

15

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man der wässrigen Flotte
1 bis 150 g/l Haftvermittler zu, bevorzugt mindestens 4 g/l und besonders bevorzugt
mindestens 5 g/l.

Im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte wässrige Flotten kann man zur Einstel-
lung der Viskosität einen oder mehrere Verdicker zusetzen, die beispielsweise natürli-
chen oder synthetischen Ursprungs sein können. Geeignete synthetische Verdicker
sind Poly(meth)acrylverbindungen, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide
und Polyurethane, insbesondere Copolymere mit 85 bis 95 Gew.-% Acrylsäure, 4 bis
14 Gew.-% Acrylamid und etwa 0,01 bis 1 Gew.-% des (Meth)acrylamidderivats der
Formel II



II

mit Molekulargewichten M_w im Bereich von 100.000 bis 200.000 g/mol, in denen R^4 für
Methyl oder vorzugsweise Wasserstoff steht. Als Beispiele für Verdicker natürlichen

Ursprungs seien genannt: Agar-Agar, Carrageen, modifizierte Stärke und modifizierte Cellulose.

Man kann beispielsweise 0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Flotte, an Verdicker einsetzen, bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-% und
5 besonders bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-%.

Vorzugsweise haben im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte wässrige Flotten bei Zimmertemperatur eine dynamische Viskosität im Bereich von 10 bis 5000 mPa·s, bevorzugt 20 bis 4000 mPa·s und besonders bevorzugt 50 bis 2000 mPa·s, gemessen
10 beispielsweise mit einem Brookfield-Viskosimeter nach DIN 51562-1 bis 4.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten wässrigen Flotten ein oder mehrere Pigmente zufügen, beispielsweise anorganische oder organische Pigmente, vorzugsweise in Form von
15 Tensid-haltigen Pigmentpräparationen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Oberflächen, beispielsweise Oberflächen von Substraten, erhältlich durch das erfindungsgemäße Verfahren. Vorzugsweise handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Oberflächen um textile Oberflächen. Erfindungsgemäße Oberflächen zeichnen sich durch gutes Reinigungsverhalten gegenüber Schmutz aus, wobei Schmutz beispielsweise aus festen und flüssigen
20 Stoffen gewählt werden kann. Beispiele für feste Stoffe sind Erde, Schlamm, Ruß, Staub, Pollen; Beispiele für flüssige Stoffe sind Urin, Öl wie Olivenöl und Kaffee, Tee, Fruchtsäfte, Bier und Rotwein. Schmutz lässt sich leicht von erfindungsgemäßen Oberflächen entfernen. Weiterhin beobachtet man eine gute Haltbarkeit von erfindungsgemäßen Oberflächen. Erfindungsgemäße textile Oberflächen lassen sich mehr als 5 mal in konventionellen Waschmaschinen waschen, ohne dass ihre vorteilhaften Eigenschaften verloren gehen. Erfindungsgemäße Oberflächen weisen außerdem sehr gute optische Eigenschaften wie beispielsweise eine hohe Transparenz auf.
25
30

Wasser bildet auf erfindungsgemäßen Oberflächen sehr schwer und im Idealfalle keine Tropfen. Der Kontaktwinkel von Wasser beträgt in der Regel weniger als 10°, bevorzugt weniger als 5°; im Idealfalle sind sie nicht messbar. Daher lassen sich nasse erfindungsgemäße Oberflächen leicht trocknen. Trockene erfindungsgemäße Oberflächen zeigen wenig Tendenz zum Beschlagen.
35

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Kleidungsstücke mit erfindungsgemäßen Oberflächen und insbesondere Kleidungsstücke mit Außenflächen, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden.
40

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Windeln mit erfindungsgemäßen Oberflächen. Sie halten Urin besonders gut.

Die Erfindung wird durch Arbeitsbeispiele erläutert.

Arbeitsbeispiele

5 Allgemeine Vorbemerkungen

Die Messungen zur Bestimmung der Oberflächenenergie (entspricht der Oberflächenspannung) wurden durchgeführt wie in WO 01/96433, S. 19 beschrieben.

- 10 Die Bestimmung der Saugfähigkeit erfolgte in Anlehnung an DIN 53924. Als Steigflüssigkeit wurde eine 0,5 Gew.-% wässrige Lösung des substantiven Farbstoffs Lurantürkisblau GL eingesetzt. Die Steighöhe betrug jeweils 1 cm und wurde bei Geweben jeweils in Kettrichtung bestimmt. Mit einem gemäß DIN 53924 genormten Stempel wurde eine Markierung auf eine Probe von beschichtetem bzw. unbeschichtetem textilem
- 15 Flächengebilde (Gewebe) aufgebracht, das eine Größe von mindestens 8 cm · 4 cm aufwies. Die Probe wurde senkrecht eingespannt und das untere Ende mit einer Hutklammer beschwert, so dass das untere Ende in die Steigflüssigkeit tauchte. Die Steigflüssigkeit begann dann im Gewebe zu steigen. Sobald die Steigflüssigkeit auf der gemittelten Breite die Ziellinie überschritt, wurde die Zeit genommen.

- 20 Der Tropftest wurde als TEGEWA-Tropftest gemäß *Melliand Textilberichte* 1987, 68, 581-3 durchgeführt.

Herstellung erfindungsgemäßer Oberflächen

25

1.1 Herstellung von wässrigen Flotten

1.1.1 Herstellung von wässriger Flotte 1

- 30 In einer Flasche wurden vermischt:

601,15 g destilliertes Wasser,
200 g Ethanol,

- (a.1): 60 g einer 10 Gew.-% wässriger Dispersion von amorpher Kieselsäure, Partikeldurchmesser 5,5 µm (Medianwert, Zahlenmittel), bestimmt durch Laserbeugung mit einem Beckman Coulter LS 230; BET-Oberfläche nach DIN 66131: 750 m²/g, Oberflächenenergie 150 mN/m, hergestellt durch Vermischen von vorstehend bezeichneter amorpher Kieselsäure und Wasser mit Hilfe eines Ultraturrax;

40

- (b.1): 60 g einer 10 Gew.-% wässrigen Dispersion von amorpher Kieselsäure, Partikeldurchmesser 22 nm (Medianwert, Zahlenmittel), bestimmt durch Laserbeugung mit einem Beckman Coulter LS 230; BET-Oberfläche nach DIN 66131: 140 m²/g, Oberflächenenergie 150 mN/m, hergestellt durch Verrühren von vorstehend bezeichneter amorpher Kieselsäure und Wasser;
- (c.1): 18,85 selbstvernetzendes Bindemittel, zusammengesetzt aus 17,14 einer 70 Gew.-% wässrigen Lösung 1,3-Dimethylol-4,5-dihydroxyethylenharnstoff (DMDHEU) und 1,71 kristallinem Magnesiumchlorid (MgCl₂·6 H₂O)
- (d.1): 60 g einer 10 Gew.-% wässrigen Lösung von Polyvinylpyrrolidon mit M_w von 50.000 g/mol, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie, und einem K-Wert nach Fikentscher von 30, gemessen nach H. Fikentscher bei 25 °C in Wasser und einer Polyvinylpyrrolidonkonzentration von 1 Gew.-%.

Man erhielt wässrige Flotte 1.

1.1.2 Herstellung weiterer wässriger Flotten 2 bis 8

Man ging vor wie unter 1.1.1 beschrieben, wählte jedoch die Mengen von destilliertem Wasser, Ethanol, (a.1), (b.1), (c.1) und (d.1) gemäß Tabelle 1. Mengenangaben von (a.1), (b.1), (c.1) und (d.1) beziehen sich jeweils auf wässrige Dispersionen/Mischungen, wie unter 1.1.1 angegeben. Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Zusammensetzung der wässrigen Flotten 1 bis 5

Nr.	Destilliertes Wasser [g]	Ethanol [g]	(a.1) [g]	(b.1) [g]	(c.1) [g]	(d.1) [g]
1	601,15	200	60	60	18,85	60
2	601,15	200	84	36	18,85	60
3	601,15	200	36	84	18,85	60
4	601,15	200	120	0	18,85	60
5	601,15	200	0	120	18,85	60
6	620	200	60	60	-	60
7	620	200	36	84	-	60
8	620	200	-	120	-	60

1.1.3 Herstellung der wässrigen Flotte 9

Man vermischte

- 5 940 g destilliertes Wasser,
60 g einer 10 Gew.-% wässrigen Di-n-octylsulfosuccinat-Lösung.

Man erhielt wässrige Flotte 9.

10 1.2. Beschichtung von Oberflächen

1.2.1. Beschichtung von Polyestergewebe

- 15 Polyestergewebe mit einem Flächengewicht von 220 g/m² wurde mit einer Flotte gemäß Tabelle 1 bzw. 2 auf einem Foulard (Hersteller Fa. Mathis, Typ Nr. HVF12085) behandelt. Die Auftragsgeschwindigkeit betrug 1 m/min. Der Anpressdruck betrug 10 bar. Daraus resultierte ein Belegungsgrad im Bereich vom 1,8 bis 2,7 g/m². Anschließend wurde das behandelte Polyestergewebe bei 120°C auf einem Spannrahmen getrocknet. Die abschließende Temperung erfolgte über einen Zeitraum von 3 min bei
20 150°C unter Umluft. Man erhielt beschichtetes Polyestergewebe gemäß Tabelle 2.

Tabelle 2: Erfindungsgemäße beschichtete Polyestergewebe 1.2.1 bis 1.2.3 und Vergleichsgewebe V1.2.4 bis V1.2.5

Gewebe	Beschichtung mit Flotte Nr.	Saugtest [s/cm]	Einsinkzeit [s]
1.2.1	1	3,7	1,5
1.2.2	2	3,2	1,6
1.2.3	3	2,1	1,0
V1.2.4	4	5,6	3,4
V1.2.5	5	6,2	3,4
Unbehandeltes Polyestergewebe (Ausgangsmaterial)	-	> 90	> 60

25

1.2.2 Beschichtung von Polypropylenvlies

- 30 Polypropylenvlies mit einem Flächengewicht von 10 g/m² wurde mit einer Flotte gemäß Tabelle 1 bzw. 3 auf einem Foulard (Hersteller Fa. Mathis, Typ Nr. HVF12085) behandelt. Die Auftragsgeschwindigkeit betrug 1 m/min. Der Anpressdruck betrug 10 bar. Daraus resultierte ein Belegungsgrad im Bereich vom 0,08 bis 0,12 g/m². Anschließend

wurde das behandelte Polypropylenvlies bei 80°C auf einem Spannrahmen getrocknet. Man erhielt beschichtetes Polypropylenvlies gemäß Tabelle 3.

5 Tabelle 3: Erfindungsgemäße beschichtete Polypropylenvliese 1.2.6 bis 1.2.8 und Vergleichsvlies V1.2.9

Gewebe	Flotte	Edana RUN-OFF Test [ml]				Oberflächen-Spannung [mN/m]
		1.Schwall	2.Schwall	3.Schwall	4. Schwall	
1.2.6	6	1,886	1,486	0,837	1,977	68,55
1.2.7	7	3,589	1,807	0,139	0,046	68,80
1.2.8	8	7,653	3,868	2,566	6,368	68,60
V1.2.9	9	14,097	23,42	24,233	n.b.	50,27

n.b.: nicht bestimmt

10 Untersuchungen an erfindungsgemäßen beschichteten Oberflächen und Vergleichsoberflächen

Erfindungsgemäß beschichtete Oberflächen und Vergleichsoberflächen wurden auf ihre anwendungstechnischen Eigenschaften untersucht. Die Daten finden sich in den Tabellen 2 bzw. 3.

15

Polypropylenvliese wurden nach dem Edana RUN-OFF Test (152.0-99) untersucht, einem Test, der von der EDANA (Europäischer Vliesstoff-Verband) empfohlen wird.

20 Beschichtetes Vlies wurde auf einer schiefen Ebene (Neigung: 25°) fixiert. Unter dem Vlies wurde ein saugfähiger Karton fixiert, um durchgeleitete Flüssigkeit aufzunehmen. 25 g künstlicher Urin (wässrige NaCl-Lösung, 0,9 Gew.-%) wurde dann in 4x (1. Schwall, 2. Schwall, 3. Schwall, 4. Schwall) über das Vlies geleitet, wobei der Karton jeweils zwischen zwei Schwällen ausgetauscht wurde. Die Menge Wasser, die über das Vlies hinweglief, wurde am Fuß der schiefen Ebene aufgefangen und jeweils des-
 25 sen Volumen bestimmt. Je weniger künstliches Urin über das Vlies lief, desto besser die Hydrophilie.

30 Die Oberflächenspannung bezieht sich jeweils auf aufgefangenen künstlichen Urin. Je höher die Oberflächenspannung, desto besser eignen sich Propylenvliese als oder zur Herstellung von Windeln.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von strukturierten Oberflächen mit großer Hydrophilie, dadurch gekennzeichnet, dass man die Oberflächen mit
- 5 (a) Partikeln mit einem mittleren Durchmesser (Zahlenmittel) im Bereich von 0,1 bis 10 μm und
- (b) Partikeln mit einem mittleren Durchmesser (Zahlenmittel) im Bereich von 5
- 10 nm bis 0,5 μm und einer Oberflächenenergie bei 20°C größer oder gleich 80 mN/m
- beschichtet.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei Partikeln (a) um ein oder mehrere hydrophobe Polymere handelt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei Partikeln (b) um ein oder mehrere anorganische Materialien handelt.
- 20 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Oberfläche mit einer oder mehreren Dispersionen, enthaltend
- (a) Partikel mit einem mittleren Durchmesser (Zahlenmittel) im Bereich von 0,1
- 25 bis 10 μm und
- (b) Partikeln mit einem mittleren Durchmesser (Zahlenmittel) im Bereich von 5 nm bis 0,5 μm und einer Oberflächenenergie größer oder gleich 80 mN/m,
- 30 behandelt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man es in wässriger Flotte durchführt.
- 35 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine wässrige Flotte mindestens einen Emulgator enthält.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man zu beschichtende Oberflächen vor der Beschichtung mit einer Haftschrift
- 40 versieht.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man (c) mindestens ein Bindemittel einsetzt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man (d) mindestens einen Haftvermittler einsetzt.
10. Oberflächen, erhältlich nach einem Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9.
- 10 11. Oberflächen nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei ihnen um textile Oberflächen handelt.
12. Bekleidungsstücke mit Außenflächen nach einem der Ansprüche 9 oder 10.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/005348

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 D06M23/08 C09D7/02 C09K3/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 D06M C09D C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 02/103105 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; HAMERS, CHRISTOPH; BOECKH, DIETER; SCHMIDT, K) 27 December 2002 (2002-12-27) page 2, line 15 - page 4, line 10; claims -----	1-12
A	WO 02/31080 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; KELLER, HARALD; JAHNS, EKKEHARD; LACH, CHRIST) 18 April 2002 (2002-04-18) page 2, line 5 - line 10 page 4, line 28 - line 39 -----	1-12



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 September 2005

Date of mailing of the international search report

08/09/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Koegler-Hoffmann, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/005348

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 02103105	A	27-12-2002	DE 10128894 A1	19-12-2002
			BR 0210362 A	10-08-2004
			CA 2450264 A1	27-12-2002
			WO 02103105 A2	27-12-2002
			EP 1402106 A2	31-03-2004
			JP 2004534157 T	11-11-2004
			MX PA03011368 A	01-07-2004
			US 2004171515 A1	02-09-2004
WO 0231080	A	18-04-2002	DE 10050788 A1	18-04-2002
			WO 0231080 A1	18-04-2002
			EP 1325096 A1	09-07-2003
			JP 2004511618 T	15-04-2004
			US 2004014865 A1	22-01-2004

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/005348

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 D06M23/08 C09D7/02 C09K3/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 D06M C09D C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Belr. Anspruch Nr.
A	WO 02/103105 A (BASF AKTIENGESellschaft; HAMERS, CHRISTOPH; BOECKH, DIETER; SCHMIDT, K) 27. Dezember 2002 (2002-12-27) Seite 2, Zeile 15 - Seite 4, Zeile 10; Ansprüche	1-12
A	WO 02/31080 A (BASF AKTIENGESellschaft; KELLER, HARALD; JAHNS, EKKEHARD; LACH, CHRIST) 18. April 2002 (2002-04-18) Seite 2, Zeile 5 - Zeile 10 Seite 4, Zeile 28 - Zeile 39	1-12

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. September 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08/09/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Koegler-Hoffmann, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/005348

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 02103105	A	27-12-2002	DE	10128894 A1	19-12-2002
			BR	0210362 A	10-08-2004
			CA	2450264 A1	27-12-2002
			WO	02103105 A2	27-12-2002
			EP	1402106 A2	31-03-2004
			JP	2004534157 T	11-11-2004
			MX	PA03011368 A	01-07-2004
			US	2004171515 A1	02-09-2004

WO 0231080	A	18-04-2002	DE	10050788 A1	18-04-2002
			WO	0231080 A1	18-04-2002
			EP	1325096 A1	09-07-2003
			JP	2004511618 T	15-04-2004
			US	2004014865 A1	22-01-2004
