

(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
11. Januar 2018 (11.01.2018)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2018/007549 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/79 (2006.01) **C08G 18/71** (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01) **C08G 18/32** (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01) **C08G 18/36** (2006.01)
C09D 175/02 (2006.01) **C08L 75/04** (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01) **D06M 15/564** (2006.01)
D06M 13/395 (2006.01) **C08F 220/18** (2006.01)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/066994

(22) Internationales Anmeldedatum:

06. Juli 2017 (06.07.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2016 212 443.9
07. Juli 2016 (07.07.2016) DE

(71) Anmelder: **RUDOLF GMBH** [DE/DE]; Altvaterstraße 58-64, 82538 Geretsried (DE).

(72) Erfinder: **GLAS, Helmut**; Wankstr. 9, 82377 Penzberg (DE). **ALBERT, Christine**; Am Bruckfeld 16, 83052 Bruckmühl (DE). **DUSCHEK, Gunther**; Caspar-Feichtmayr-Str. 21, 83671 Benediktbeuern (DE). **SIELEMANN, Dirk**; Kräuterstr. 36 b, 82515 Wolfratshausen (DE).

(74) Anwalt: **WEICKMANN & WEICKMANN PARTMBB**; Postfach 860 820, 81635 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: PREPARATION AS WATER REPELLING AGENTS

(54) Bezeichnung: ZUBEREITUNGEN ALS HYDROPHOBIERUNGSMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to preparations comprising a polyurethane and/or polyurea and a copolymer, and to the use thereof as a water repelling agent.s

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Zubereitungen umfassend ein Polyurethan und/oder Polyharnstoff und ein Copolymer sowie deren Verwendung als Hydrophobierungsmittel.

WO 2018/007549 A1

Zubereitungen als Hydrophobierungsmittel

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft Zubereitungen umfassend ein Polyurethan und/oder Polyharnstoff und ein Copolymer sowie deren Verwendung als Hydrophobierungsmittel.

Zur Hydrophobierung bzw. Oleophobierung von Textilien werden üblicherweise
10 wässrige oder Lösungsmittel-haltige Zubereitungen mit Silikonölen, Paraffinen, Fettsäuresalzen, fettsäuremodifizierten Melaminharzen, Fluorcarbonpolymeren und anderen Additiven verwendet. Die so ausgerüsteten Textilien sind gegenüber Regen, Spritzwasser oder Feuchtigkeit geschützt.

- 15 Während Zubereitungen auf Basis von Paraffinen, Fettsäuresalzen, Fettsäuremodifizierten Melaminharzen und Siliconen lediglich einen wasserabweisenden (hydrophobierenden) Effekt bewirken, führen Zubereitungen auf Basis von Fluorcarbonpolymeren zusätzlich zu einem Schmutz- und Öl-abweisenden (oleophobierenden) Effekt. Fluorcarbonausrüstungen werden sowohl im
20 Bekleidungs- und Heimtextilienbereich, als auch auf dem Gebiet technischer Textilien eingesetzt.

Üblicherweise basieren Zubereitungen für die Oleophobierung auf Polyurethanen oder Polyacrylaten, welche Perfluoralkylgruppen unterschiedlicher Kettenlänge
25 enthalten, häufig in Kombination mit anderen Additiven. Geeignete Additive können z.B. wärmehärtende Harze auf Basis von Methylolverbindungen sein, die Formbeständigkeit, Waschechtheit und Steife bewirken. Des Weiteren werden als Additive auch Extender verwendet, um die wasser- und ölabweisenden Effekte der Fluorcarbonausrüstung zu verbessern und die Waschpermanenz zu erhöhen.
30 Geeignete Extender sind z.B. fettsäuremodifizierte Melaminharze, Gemische aus Wachs und Zirkoniumsalzen oder blockierte Polyisocyanate. Die Applikation der bevorzugt wässrigen Produkte erfolgt meist über das Auszieh- und Foulardverfahren durch Sprühen, Schäumen oder Pflatschen.

Zubereitungen auf Fluorcarbonpolymerbasis sind allerdings teuer, bedingt durch deren energieaufwändige Herstellung und stehen außerdem im Verdacht, öko- und humantoxisch zu sein, so dass ihr Einsatz insbesondere im
5 Bekleidungsbereich zunehmend kritisch gesehen wird. Momentan gehen alle Bestrebungen dahin, Zubereitungen bereitzustellen, in denen perfluorierte C₈-Verbindungen durch weniger bedenkliche C₆-basierte Produkte ersetzt sind. Die Umstellung wird zusätzlich durch die angestrebte Regulierung von perfluorierten C₈-Bausteinen durch die Europäische Chemikalienbehörde ECHA beschleunigt.

10

WO 2008/022985 beschreibt Fluorcarbonpolymere, die durch Copolymerisation von kurzkettigen C₆-Perfluoroalkylethylmethacrylaten, C₁₂-C₂₂-Alkyl(meth)acrylaten, Vinyl(iden)chlorid und anderen vernetzbaren Monomeren hergestellt werden.

15

In der öffentlichen Diskussion werden jedoch mittlerweile perfluorierte organische Verbindungen im Allgemeinen aufgrund ihrer Persistenz negativ wahrgenommen, so dass zunehmend nach alternativen fluorfreien Produkten mit vergleichbarem Eigenschaftsprofil gesucht wird.

20

Derzeit lassen sich mit fluorfreien Zubereitungen nur hydrophobe jedoch keine oleophoben Effekte erzielen. Wässrige Emulsionen aus Paraffinen, Metallseifen sowie Kieselsäuresalzen polyvalenter Metalle werden eingesetzt, um die textile Oberfläche undurchlässig gegenüber Regen oder Spritzwasser zu machen.

25

Derartige Zubereitungen werden auch zur Behandlung von Papier eingesetzt, um die hydrophoben Eigenschaften zu verbessern. Aus DE 10 019 65 sind Reaktionsprodukte aus basischen Metallsalzen von höhermolekularen Fettsäuren oder Harzsäuren und niedermolekularen Di- oder Polyisocyanaten zur Hydrophobierung von Textilien bekannt.

30

Neben einer guten Anfangshydrophobie ist auch die Beständigkeit der Appretur gegenüber mehrfachen Wäschchen ein wichtiger Punkt. Es wurden deshalb schon frühzeitig Zubereitungen entwickelt, welche die ungenügende Beständigkeit

gegenüber Waschprozessen verbessern sollten. So werden in DE 10 171 33 Hydrophobiermittel beschrieben, welche durch Mischung eines Kondensationsproduktes aus Hexamethyolmelaminhexamethylether, Stearinsäure, Stearinsäurediglycerid und Triethanolamin mit Paraffin hergestellt werden. Bei den damit ausgerüsteten Flächengebilden und Fasermaterialien hat sich allerdings als nachteilig herausgestellt, dass durch die relativ hohe Aufbringungsmenge, durch den chemischen Charakter der Zubereitung und insbesondere durch die Vernetzung der fettsäuremodifizierten Methyloltriazinverbindung mit sich selbst sowie den funktionellen Gruppen des Substrats eine deutliche Verhärtung des Griffcharakters einherging. Zudem ist der Formaldehydgehalt der auf dieser Chemie basierenden Produkte oftmals kritisch, so dass die entsprechenden Produkte gekennzeichnet werden müssen. So weisen derart ausgerüstete Textilien häufig noch Formaldehydkonzentrationen auf, die über den Grenzwerten von textilen Standards, wie z.B. Ökotex, Bluesign etc., liegen.

Alternative Verfahren zur Imprägnierung von Textilien durch Auftragen von vernetzbaren Organopolysiloxanen sind ebenfalls bekannt. Die Vernetzung kann durch Kondensation von Si-H- und Si-OH-funktionellen Organopolysiloxanen mit Hilfe eines Katalysators, wie z.B. in US 4,098,701 beschrieben, erfolgen. Ebenso ist eine Vernetzung durch eine Anlagerung von Si-H-funktionellen Organopolysiloxanen an SiC-gebundene olefinische Reste möglich (vgl. z.B. US 4,154,714 und DE 33 329 97 A1). Aufgrund des reaktiven Charakters der Organopolysiloxane ist die Herstellung lagerstabiler Zubereitungen allerdings schwierig. Häufig können die Komponenten erst direkt vor der Verwendung gemischt werden, was die Handhabung in der Praxis umständlich macht.

WO 00/29663 beschreibt Zubereitungen für die permanente Faserausrüstung, die Umsetzungsprodukte von polyisocyanatfunktionellen Verbindungen mit silikonfreien und/oder silikonhaltigen Weichgriffmitteln enthalten. Sämtliche Beispiele weisen einen hydrophilen Rest auf.

Fluorfreie Hydrophobierungsmittel auf Basis von hochverzweigten Polyurethanen und Organopolysiloxanen sind in WO 2008/135208 beschrieben.

In DE 10 2013 209 170 werden Zubereitungen auf Basis von Silikonpolymeren

5 und Wachsen bzw. Fettsäureestern zum Erzielen wasserabweisender Effekte auf textilen Materialien eingesetzt.

Im Bereich Automobil-Textilien ist der Einsatz von Organopolysiloxan-haltigen

Hydrophobierungsmittel jedoch unerwünscht. Dies ist darauf zurückzuführen, dass

10 Organopolysiloxane die Lackierbarkeit von Oberflächen stark stören und zu unerwünschten Oberflächendefekten führen können.

Aus DE 10 211 549 sind Zubereitungen bekannt, die aus einer synthetischen oder

natürlichen Wachskomponente, einem hochverzweigten Polyurethan und

15 gegebenenfalls einem blockierten Polyisocyanat bestehen. Bei den Wachsen

kann es sich z.B. um Bienen-, Carnauba-, Polyethylen- oder Fischer-Tropsch-
Wachs handeln.

In WO 2010/115496 werden fluorfreie Dispersionen beschrieben, die aus einem

20 Acrylat-Copolymer und einem Paraffin bestehen und zum Hydrophobieren von Textilien eingesetzt werden. Für den Aufbau des Copolymers werden langkettige C₁₂-C₂₂-Alkyl(meth)acrylate, Styrol bzw. Methylstyrol, Vinyl(iden)chlorid und gegebenenfalls 2-Chlor-3-Hydroxypropyl(methacrylat) und/oder Glycidyl(meth)acrylat eingesetzt.

25

WO 2016/000830 beschreibt fluorfreie Zubereitungen, die aus einem Polyacrylat, einem Wachs und optional einem blockierten Isocyanat und/oder einem Organopolysiloxan und/oder einem Melaminharz bestehen. Die Polyacrylate basieren auf langkettigen C₉-C₄₀-Alkyl(meth)acrylaten, einem C₁-C₈-Alkyl(methacrylat) und einem Glycidyl- bzw. hydroxyfunktionellen Monomer.

In EP 1 424 433 werden Mischungen aus einer Paraffinwachsemulsion und einer Polymeremulsion zum Hydrophobieren von Vliesen und Textilien eingesetzt. Das

Polymer wird dabei aus Vinyl estern von verzweigten C₈-C₁₃-Carbonsäuren, C₂-C₁₂-Alkyl(meth)acrylaten und anderen ungesättigten Comonomeren aufgebaut.

JP 2000248140 beschreibt Zubereitungen auf Basis von Polyacrylaten und

5 Paraffinwachsen, die zur Hydrophobierung von Papier eingesetzt werden.

Die Paraffine in den in DE 10 211 549, WO 2010/115496, WO 2016/000830,

EP 1 424 433 und JP 2000248140 beschriebenen Zubereitungen wirken sich

allerdings nachteilig aus, da sie beim Trocknen und Kondensieren auf dem

10 textilen Substrat bei höheren Temperaturen (ab 170° C) teilweise abdampfen und

zu unerwünschten Ablagerungen im Trockner führen. Des Weiteren lassen sich

unfunktionalisierte Wachse nur sehr schlecht chemisch vernetzen, so dass die

Waschpermanenz dieser Komponente unzureichend ist.

15 In den letzten Jahren haben wasserdampfdurchlässige, atmungsaktive

Funktionstextilien enorm an Bedeutung gewonnen. Die Textilien sind so

konzipiert, dass Regen und Wind von außen nicht eindringen können, gleichzeitig

aber Schweiß in Form von Wasserdampf von innen nach außen entweichen kann.

In den meisten Fällen besitzen die Funktionstextilien einen 2- bzw. 3-lagigen

20 Aufbau. 2-lagige Lamine werden mit bereits vorgefertigten Membranen

überwiegend über eine Verklebung mit einem entsprechenden Oberstoff

hergestellt. Meistens wird der Kleber punktförmig appliziert, um möglichst wenig

Oberfläche zu belegen. Alternativ können Lamine auch über eine

Umkehrbeschichtung hergestellt werden. Dazu wird ein Releasepapier mit einem

25 Lösungsmittelhaltigen Polyurethan beschichtet. Das Textil wird dann sogleich mit

dem noch nicht getrockneten Polymerfilm in Kontakt gebracht. Nach dem

Trocknen und Kondensieren wird das Releasepapier abgelöst und man erhält das

fertige Laminat. Häufig wird der Polymerfilm auch erst auf dem Releasepapier

getrocknet und über einen zweiten Klebestrich mit dem Textil verbunden.

30 Direktbeschichtungen mit Lösungsmittelhaltigen Polyurethanen stellen eine weitere

Möglichkeit dar, atmungsaktive Funktionstextilien herzustellen.

Enthalten Hydrophobierungsmittel niedermolekulare Wachsverbindungen mit einer geringen Schmelzviskosität, wie z.B. Paraffine, können diese insbesondere bei Laminaten die Atmungsaktivität deutlich verschlechtern. Dies ist darauf zurückzuführen, dass viele Wachse im geschmolzenen Zustand in die Membran migrieren. Da bei der Herstellung des Laminats, z.B. beim Verkleben, Beschichten oder Ausrüsten Temperaturen bis zu 180° C auftreten, ist eine Migration zu erwarten. Aber auch später im Gebrauch kann eine Migration beim Waschen und Trocknen bei Temperaturen >70° C erfolgen.

10 In DE 33 329 97 A1, WO 2008/135208 und DE 10 2013 209 170 werden Organopolysiloxane als hydrophobierende Komponenten eingesetzt. Da Organopolysiloxane oftmals eine starke Trennwirkung haben, kann es bei den oben beschriebenen Technologien zu Haftungsproblemen kommen. Dies macht sich dadurch bemerkbar, dass sich die Membran bzw. die Beschichtung vom 15 Oberstoff ablöst. Dieses Problem wird durch häufiges Waschen noch verstärkt.

20 Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine fluorfreie Zubereitung bereitzustellen, die bei Aufbringen kleiner Mengen auf ein Substrat, eine optimale Hydrophobierung bewirkt, gleichzeitig aber ein nachträgliches Verkleben zulässt und die Membranfunktion nicht beeinflusst.

Überraschenderweise konnte die Aufgabe durch die Bereitstellung einer Zubereitung gelöst werden, welche mindestens ein Umsetzungsprodukt (S) (Komponente (1)), mindestens ein Copolymer (C) (Komponente (2)), 25 gegebenenfalls mindestens ein (blockiertes) Polyisocyanat (Komponente (3)) gegebenenfalls Lösungsmittel (Komponente (4)) sowie gegebenenfalls mindestens eine oberflächenaktive Substanz (Komponente (5)) umfasst.

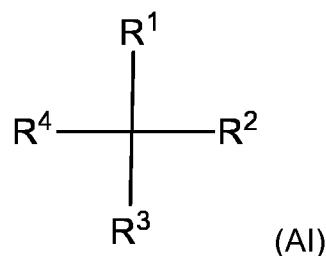
30 Die Zubereitungen zeichnen sich durch überlegene Hydrophobiereigenschaften bei geringen Einsatzmengen aus, ohne eine nachträgliche Verklebung des Substrats negativ zu beeinflussen. Es hat sich weiterhin gezeigt, dass die Zubereitung auch nach thermischer Behandlung die Membrandurchlässigkeit des

Substrats nicht negativ beeinflusst. Des Weiteren haben die erfindungsgemäßen Zubereitungen auf Substraten eine sehr gute Waschpermanenz.

Ein erster Aspekt der vorliegenden Erfindung ist daher eine Zubereitung (Z)

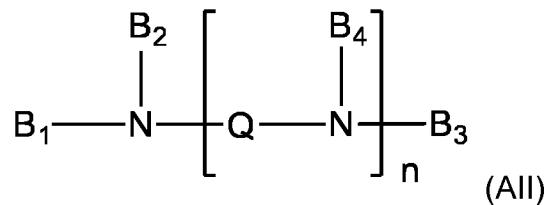
5 umfassend

(1) mindestens ein Umsetzungsprodukt (S), erhältlich durch Umsetzen mindestens einer Verbindung (A) der Formel



10

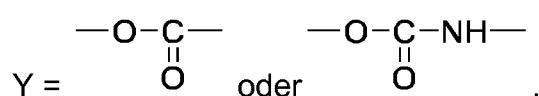
und/oder



wobei $R^1 = X-Y-Z$ oder $-Z$, bevorzugt $-X-Y-Z$ ist, mit

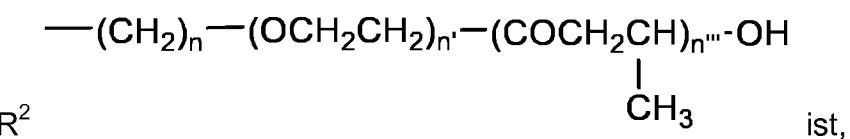
15

$$X = -(CH_2)_n -$$



$$Z = -(CH_2)_m-CH_3,$$

20

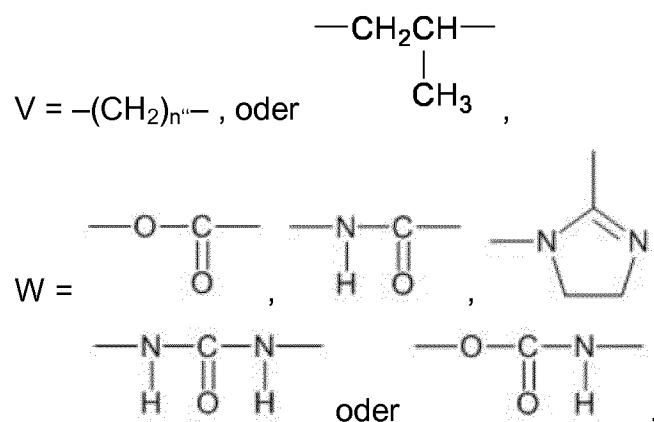


$R^3 - X - Y - Z$, $-Z$ oder $-Y - Z$ ist, mit der Maßgabe, dass im Falle der Bedeutung $-Y - Z$ im Rest $R^2 n$ durch n'' ersetzt ist,

$R^4 - X - Y - Z$ oder $-(CH_2)_nH$ ist,

5

B^1 –V–W–Z oder –Z, bevorzugt –V–W–Z ist mit



10

$$B^2 = \begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{---}(\text{CH}_2\text{CHO})_n\text{---}\text{H} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \text{oder } \text{---}(\text{CH}_2)_n\text{---}\text{NH}_2 \text{ ist.}$$

$$B^3 = -V - W - Z, -Z \text{ oder } \begin{array}{c} \text{---} \text{C} \text{---} \text{Z} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{ ist.}$$

15

$B^4 = -V - W - Z$ oder $\begin{array}{c} \text{---} \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ ist,

$Q = -(CH_2)_n-$ ist und

20

n, n', n'', n''' und m jeweils unabhängig voneinander eine ganze Zahl ist, mit

n = 0-2.

n' = 0-4.

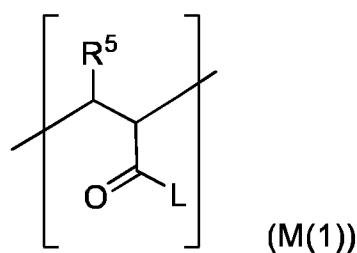
n'' = 1-4,

25

m = 8-30, bevorzugt 10-26, stärker bevorzugt 10-22,

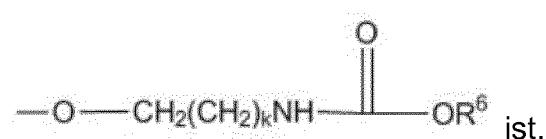
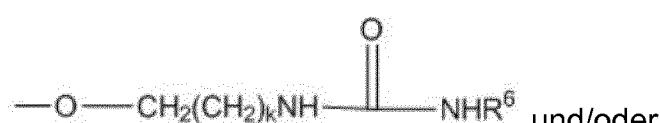
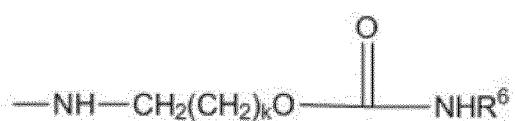
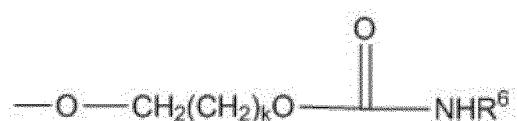
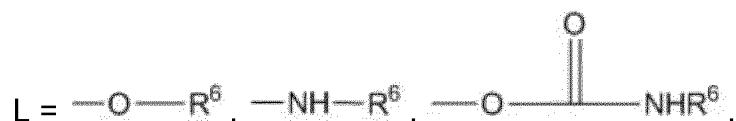
mit mindestens einem nicht blockierten oder zumindest teilweise blockierten Di-, Tri- oder Polyisocyanat (IC), wobei der Anteil an freien Isocyanat (NCO)-Gruppen im Polyisocyanat (IC) zwischen 1,8 und 10 pro Mol liegt,

(2) mindestens ein Copolymer (C) umfassend mindestens einen Baustein der Formel

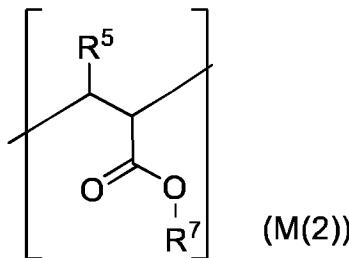


10

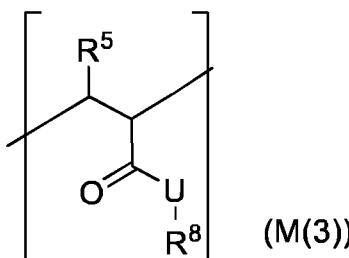
wobei



15



und/oder



5

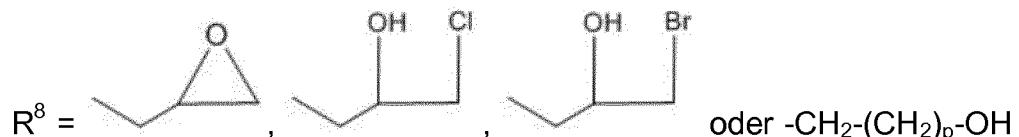
wobei

R^5 -H oder -CH₃ ist,

10 R^6 ein C₁₂-C₄₀-Kohlenwasserstoffrest ist,

R^7 ein linearer oder verzweigter aliphatischer C₁-C₈-Kohlenwasserstoffrest ist,

U = -O- oder -NH- ist,



15

ist,

und k und p jeweils unabhängig voneinander eine ganze Zahl ist mit
k = 1-5 und

p = 0-10.

20

(3) gegebenenfalls mindestens ein nicht blockiertes oder zumindest teilweise blockiertes Di-, Tri- oder Polyisocyanat (IC),

(4) gegebenenfalls Wasser und/oder mindestens ein organisches Lösungsmittel und

(5) gegebenenfalls mindestens eine oberflächenaktive Substanz.

5

Sämtliche Prozentangaben der erfindungsgemäßen Zubereitungen beziehen sich auf die Gesamtzubereitung und sind Gewichtsprozente, sofern nicht anders angegeben.

10 Bevorzugt ist die erfindungsgemäße Zubereitung (Z) frei von Fluorverbindungen.

Die Komponente (1) ist bevorzugt ein hydrophobes Umsetzungsprodukt (S). Der Ausdruck „*hydrophob*“ im Sinne der vorliegenden Erfindung definiert Verbindungen, die sich typischerweise bei 20 °C in Wasser im Wesentlichen nicht

15 lösen. Gesättigte Lösungen der „*hydrophoben*“ Verbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung enthalten bevorzugt bis zu 1 g gelöste Verbindung pro Liter Wasser (20 °C), stärker bevorzugt bis zu 0,5 g/l, noch stärker bevorzugt bis zu 0,2 g/l.

20 Das Umsetzungsprodukt (S) ist erhältlich durch Umsetzen mindestens einer Verbindung (A) mit mindestens einem nicht blockierten oder zumindest teilweise blockierten Di-, Tri- oder Polyisocyanat (IC).

Die Verbindung (A) wird bevorzugt durch Umsetzung von mehrwertigen Alkoholen

25 (a1) mit Carbonsäuren (b1) oder mit Alkylisocyanaten (b2) erhalten. Bevorzugte Beispiele für mehrwertige Alkohole (a1) sind Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, 1,2,4-Butantriol, Pentaerythrit oder Zucker, wie z.B. Glucose, bevorzugt Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, 1,2,4-Butantriol und/oder Pentaerythrit, stärker bevorzugt Glycerin.

30

Die Verbindung (AII) wird bevorzugt erhalten durch die Umsetzung von Alkanolamin (a2) und/oder Alkylamin (a3) mit Carbonsäure (b1) und/oder Alkylisocyanat (b2). Bevorzugte Alkanolamine (a2) sind 2-Amino-2,3-propandiol,

2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol, Diethanolamin, Dipropanolamin,
Diisopropanolamin, Ethanolpropanolamin, Triethanolamin, Triisopropanolamin,
N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxypropyl)ethylendiamin, Aminoethylethanolamin,
Aminopropylethanolamin, Alkyltris(hydroxyethyl)propylendiamin, und

5 Alkyldihydroxyethylamin mit bevorzugt 12-24 Kohlenstoffatomen im Alkylrest,
sowie deren Ethoxylierungsprodukte. Besonders bevorzugt sind Diethanolamin,
Diisopropanolamin, Triethanolamin, Triisopropanolamin, Aminoethylethanolamin
und Aminopropylethanolamin, stärker bevorzugt Triethanolamin.

10 Beispiele für Alkylamine (a3) sind Bis(aminoethyl)amin, Bis(aminopropyl)amin und
deren polymere Homologe, Aminoethylminopropylamin, Bis(aminopropyl)ethylen-
diamin, Tris(amino-ethyl)amin, Tris(aminopropyl)amin, Trisaminonanonan,
Aminopropylstearylamin und Aminopropylbisstearylamin. Dabei sind
Bis(aminoethyl)amin, Bis(aminopropyl)amin, Aminoethylaminopropylamin,
15 Bis(aminopropyl)ethylendiamin und Aminopropylstearylamin bevorzugt,
insbesondere Bis(aminoethyl)amin.

Die zur Herstellung der Verbindung (A) verwendeten Carbonsäuren (b1) können
gesättigt, ungesättigt, unverzweigt oder verzweigt sein und bevorzugt 10-32
20 Kohlenstoffatome, stärker bevorzugt 12-24 Kohlenstoffatome aufweisen.
Bevorzugt werden unverzweigte, gesättigte Carbonsäuren mit bevorzugt 10-32
Kohlenstoffatomen, stärker bevorzugt 12-24 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Caprin-,
Undecan-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Arachin- und Behensäure,
verwendet. Dabei sind Laurin-, Palmitin-, Stearin- und Behensäure besonders
25 bevorzugt.

Die zur Herstellung der Verbindung (A) der Formel (AI) und (AII) verwendeten
Alkylisocyanate (b2) sind bevorzugt unverzweigt, wobei der Alkylrest bevorzugt 9-
31, insbesondere 11-23 Kohlenstoffatome aufweist. Ein besonders bevorzugtes
30 Alkylisocyanat ist Stearylisocyanat.

Anstelle der unter Verwendung der mehrwertigen Alkohole (a1) oder der
Alkanolamine (a2) oder der Alkylamine (a3) sowie der Carbonsäuren (b1) oder der

Alkylisocyanate (b2) hergestellten Verbindung (A), können auch Verbindungen mit einem aktiven Wasserstoffatom und zwei hydrophoben Resten, wie beispielsweise Guerbet-Alkohole, Bis(dodecyl)amin und bevorzugt Bis(octadecyl)amin eingesetzt werden.

5

Mindestens eine Verbindung (A) wird mit mindestens einem nicht blockierten oder zumindest teilweise blockierten Di-, Tri- oder Polyisocyanaten (IC) zum hydrophoben Umsetzungsprodukt (S) umgesetzt, wobei der Anteil an freien Isocyanat (NCO)-Gruppen im Polyisocyanat (IC) zwischen 1,8 und 10 pro Mol liegt. Beispiele für nicht blockierte oder teilblockierte Isocyanate werden in 10 DE 100 17 651, Absatz [0032] bis [0037] beschrieben.

Besonders bevorzugte, nicht blockierte Di-, Tri- oder Polyisocyanate (IC) sind beispielsweise 2,4-Tolylendiisocyanat, 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 4,4'-

15 Diphenylmethandiisocyanat (MDI), höherkettige Homologe des Diphenylmethan-
diisocyanates (Polymer-MDI), 4-Methyl-cyclohexan-1,3-diisocyanat,
Tetramethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat-Trimere,
Hexamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat-Trimere,
Isophorondiisocyanat, Isophorondiisocyanat-Trimere, 2,2,4- oder 2,4,4-Trimethyl-
20 1,6-hexamethylendiisocyanat, Dimerdiisocyanat, Mischungen, wie z.B.
Mischungen aus MDI und Polymer-MDI, sowie Derivate davon. Dimerdiisocyanat
ist erhältlich von der Firma Cognis Corp., 300 Brookside Avenue, Ambler, PA
19002, USA, unter der Bezeichnung DDI 1410.

25 Derivate der Isocyanate (IC) umfassen z.B. cyclisierte Oligo- oder Polyisocyanate.
Die Herstellung cyclisierter Oligo- oder Polyisocyanate kann nach den bekannten
Methoden der Cyclisierung gemäß W. Siefken (*Liebigs Annalen der Chemie* 562,
1949, Seiten 75-136) erfolgen, wobei die Oligo- oder Polyisocyanate offenkettig
oder cyclisch vorliegen können. Derartige Derivate können aus den oben
30 genannten Di-, Tri- und Polyisocyanaten durch Verknüpfung mittels Urethan-,
Allophanat-, Harnstoff-, Biuret-, Uretdion-, Amid-, Isocyanurat-, Carbodiimid-,
Uretonimin-, Oxadiazintron- oder Iminoxadiazindion-Strukturen hergestellt
werden.

Es ist auch möglich, Teilmengen der Isocyanatgruppen mit Polyalkoxymonoalkylethern unter Zuhilfenahme entsprechender Katalysatorsysteme zu Urethanen zu derivatisieren, um die Emulgierbarkeit der 5 Komponente (1) in Wasser zu verbessern. Es können hierbei Polyethylenglykolmonomethylether mit bevorzugt 4-20 Ethylenoxideinheiten, optional mit zusätzlichen 2-6 Propylenoxydeinheiten Verwendung finden. Als Katalysatoren können die dem Fachmann bekannten Systeme auf Basis tertiärer Amine und/oder zinnorganischer Verbindungen, wie beispielsweise 10 Dibutylzinndilaurat, Dioctylzinndilaurat oder -diacetat verwendet werden.

Bevorzugte Derivate sind Hexamethylendiisocyanat-Trimere, Diphenylmethan-diisocyanat-Trimere, Urethane aus 2,4-Toluylen-diisocyanat mit freien NCO-Gruppen, und mit Polyalkoxymonoalkylether modifiziertes Di-, Tri- oder 15 Polyisocyanat (IC), insbesondere mit Polyethylenoxidmonoalkylether modifiziertes Di-, Tri- oder Polyisocyanat.

Alternativ zu den mittels Polyalkoxymonoalkylethern modifizierten Isocyanaten können tertiäre Alkanolamine als Zusatzstoffe Verwendung finden, um die 20 kationische Ladung der Umsetzungsprodukte (S) und damit die selbstemulgierenden Eigenschaften ohne Beeinträchtigung der Gesamteigenschaften zu verbessern. Insbesondere geeignet ist hierbei Dimethylaminoethanol.

25 Das Isocyanat (IC) kann ferner teilweise oder vollständig blockiert sein (siehe beispielsweise DE 100 17 651, Absatz [0042]). Bevorzugte Blockierungsmittel sind Caprolactam, Natriumbisulfit, Methylethylketoxim, 3,5-Dimethylpyrazol N-tert.-Butylbenzylamin, insbesondere Caprolactam.

30 Die Blockierung erfolgt durch Umsetzung von Di-, Tri- oder Polyisocyanat (IC) mit dem Blockierungsmittel in der Schmelze oder in einem gegenüber Isocyanaten inerten organischen Lösemittel (LM), vorzugsweise unter einer Schutzgasatmosphäre und in Gegenwart eines geeigneten Katalysators, wie

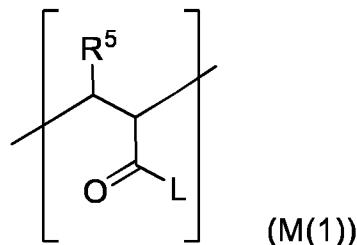
beispielsweise in EP 0 159 117 B1 oder DE 44 41 418 A1 beschrieben. Das molare Verhältnis der freien NCO-Gruppen im Isocyanat (IC) zu den Isocyanat-reaktiven Gruppen des Blockierungsmittels liegt vorzugsweise in einem stöchiometrischen Überschuss, z.B. >1:1 bis 2:1, stärker bevorzugt bis 3:1. Als geeignete, inerte organische Lösemittel (LM) werden bevorzugt wasserfreie Ester, wie beispielsweise Ethylacetat, n-Propylacetat, i-Propylacetat, n-Butylacetat, i-Butylacetat oder Amylacetat verwendet.

Zur Herstellung des Umsetzungsprodukts (S) wird das molare Verhältnis von freien Isocyanat (NCO)-Gruppen im Polyisocyanat (IC) zu Isocyanat-reaktiven Gruppen, insbesondere Hydroxygruppen und/oder primäre Aminogruppen, in Verbindung (A) auf bevorzugt 1:1 bis 1:1,3, bevorzugt 1 bis 1,1 eingestellt.

Die Komponente (1) macht bevorzugt 10-90 Gew.-%, bevorzugt 20-80 Gew.-%, stärker bevorzugt 25-65 Gew.-% oder 1-30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzubereitung (Z) aus.

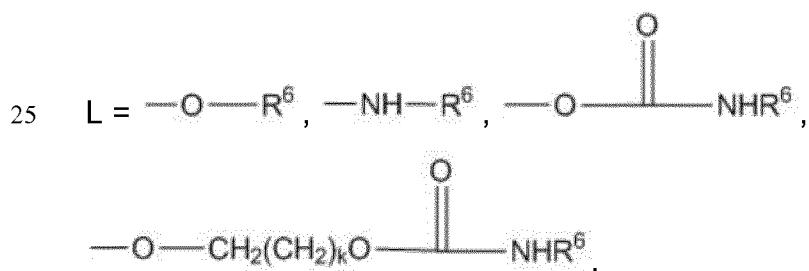
Bei der Komponente (2) handelt es sich um mindestens ein Copolymer (C), das mindestens einen Baustein der Formel

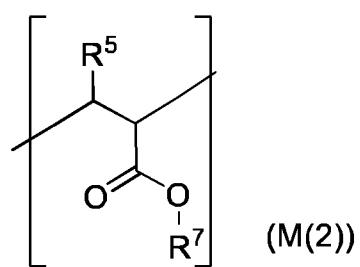
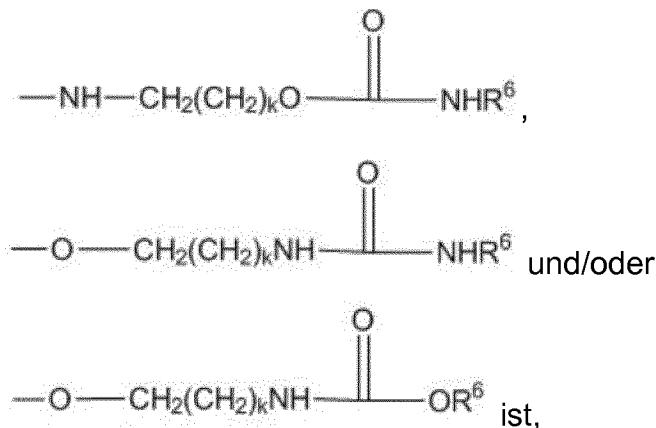
20



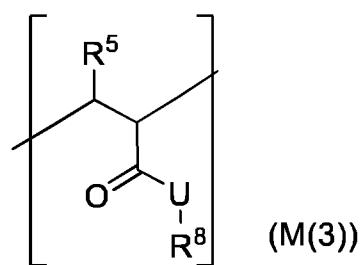
umfasst,

wobei





und/oder



10

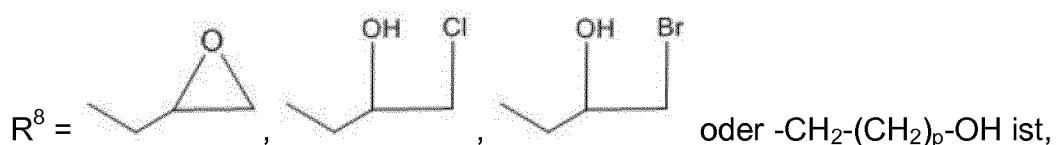
wobei

R^5 -H oder $-\text{CH}_3$ ist,

R^6 ein C_{12} - C_{40} -Kohlenwasserstoffrest ist,

15 R^7 ein linearer oder verzweigter aliphatischer C_1 - C_8 -Kohlenwasserstoffrest ist,

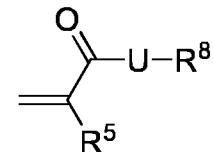
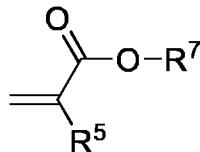
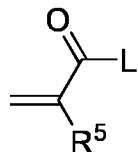
$\text{U} = -\text{O}-$ oder $-\text{NH}-$ ist,



und k und p jeweils unabhängig voneinander eine ganze Zahl ist mit

$k = 1-5$ und
 $p = 0-10$.

Die Bausteine werden durch Copolymerisation der entsprechenden Monomere



5 (M'(1)), (M'(2)) und/oder (M'(3))

erhalten, wobei R^5 , R^7 , R^8 , und L wie für M(1), M(2) und M(3) definiert sind.

Monomere M'(1), die durch Polymerisation zu einem Baustein M(1) führen, sind bevorzugt Alkyl(meth)acrylat, Alkyl(meth)acrylamid oder

10 Alkylcarbamat(meth)acrylat, wobei der Alkylrest ein $\text{C}_{12}-\text{C}_{40}$ -Kohlenwasserstoffrest (R^6) ist. Besonders bevorzugt sind Alkyl(meth)acrylate oder Alkylcarbamat(meth)acrylate. Der $\text{C}_{12}-\text{C}_{40}$ -Kohlenwasserstoffrest R^6 kann verzweigt oder unverzweigt, gesättigt oder ungesättigt sein und umfasst jeweils 12-40 Kohlenstoffatome. Bevorzugte Kohlenwasserstoffreste R^6 sind ausgewählt aus unverzweigten oder verzweigten Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Nonadecyl-, Eicosyl-, Heneicosyl-, Docosyl-, Tricosyl-, Tetracosyl-, Pentacosyl-, Hexacosyl-, Heptacosyl-, Octacosyl-, Nonacosyl- und Triacosyl-Resten. Besonders bevorzugt ist R^6 ein unverzweigter Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl-, Octadecyl- und Docosylrest. Besonders bevorzugt wird der Baustein M(1) durch Polymerisation von Alkyl(meth)acrylat mit einem unverzweigten Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl-, Octadecyl-, Cetyl- oder Docosylrest als Alkylrest erhalten.

25 Das Monomer M'(1) kann auch ein Alkylcarbamat(meth)acrylat sein, welches aus der Umsetzung eines Hydroxylalkyl(meth)acrylats mit einem Alkylisocyanat erhalten wird, wobei der Alkylrest wie oben definiert ist. Erhältlich sind Alkylcarbamat(meth)acrylate auch durch Reaktion von 3-Isocyanatoethyl(meth)acrylat mit entsprechenden Fettalkoholen oder Fettaminen. Als Ausgangsrohstoff bei der Synthese von Alkylcarbamatmonomeren dienen 30 besonders bevorzugt 2-Hydroxyethylmethacrylat oder 2-Hydroxyethylacrylat,

welches mit dem Alkylisocyanat umgesetzt wird. Die Synthese kann sowohl in Substanz als auch im Lösungsmittel bei Temperaturen zwischen 40-90 °C durchgeführt werden. Als Katalysatoren können die dem Fachmann bekannten Systeme auf Basis tertiärer Amine und/oder zinnorganischer Verbindungen, wie 5 beispielsweise Dibutylzinndilaurat, Dioctylzinndilaurat oder -diacetat verwendet werden. Die Umsetzung kann titrimetrisch oder mit Hilfe von IR-Spektroskopie überwacht werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die Komponente (2) 30-90 Mol-%, 10 bevorzugt 40-85 Mol.-%, stärker bevorzugt 50-80 Mol-%, des Bausteins M(1).

Monomere, die zu einem Baustein M(2) führen, sind bevorzugt Alkyl(meth)acrylate, wobei der Alkylrest ein C₁-C₈-Kohlenwasserstoffrest (R⁷) ist. Besonders bevorzugt ist M'(2) n-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butylmethacrylat, iso- 15 Butylmethacrylat, und 2-Ethylhexylmethacrylat.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die Komponente (2) 5-65 Mol-%, bevorzugt 10-55 Mol-%, stärker bevorzugt 16-49 Mol-%, des Bausteins M(2).

20 Monomere, die zu einem Baustein M(3) führen, sind bevorzugt (Meth)acrylate oder (Meth)acrylamide, bevorzugt (Meth)acrylate, mit einer Hydroxy- oder Epoxy- Gruppe. Bevorzugte Monomere M'(3) sind Glycidylmethacrylat und 2-Hydroxyethylmethacrylat.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die Komponente (2) 0,1-8 Mol-%, bevorzugt 0,5-5 Mol.-%, stärker bevorzugt 1-4 Mol-% des Bausteins M(3).

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die Komponente (2) den Baustein M(1), den Baustein M(2) und den Baustein M(3).

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die Komponente (2) 30-90 Mol-% des Bausteins M(1), 5-65 Mol-% des Bausteins M(2) und 0,1-5 Mol.-% des Bausteins M(3).

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die Komponente (2) keine Bausteine, die durch Polymerisation von Styrol, Methylstyrol, Vinylidenchlorid und/oder Vinylchlorid entstehen.

Das Copolymer (C) (Komponente (2)) kann in organischen Lösungsmitteln über 10 eine radikalische Polymerisation hergestellt werden. Dazu werden die Monomere M'(1), M'(2), M'(3) im Lösungsmittel gelöst und die Polymerisation unter Inertgas mit Hilfe eines Radikalinitiators bei Temperaturen zwischen 50-90 °C gestartet. Als Lösungsmittel können z.B. aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, Ester, Ketone und Ether verwendet werden. Bevorzugt werden aliphatische 15 Kohlenwasserstoffe, Methylethylketon, Methylpropylketon, Ethylacetat, Isopropylacetat, Butylacetat, Tetrahydrofuran eingesetzt. Besonders bevorzugt sind aliphatische Kohlenwasserstoffe und Isopropylacetat.

Übliche Radikalinitiatoren sind Azoverbindungen, wie z.B. Azobisisobutyronitril, 20 und Azobisvaleronitril, Hydroperoxide wie z.B. Cumolhydroperoxid und tert-Butylhydroperoxid, Dialkylperoxide wie z.B. Di-tert-butylperoxid und Dicumolperoxid und Peroxyester, wie z.B. tert-Butylperbenzoat, und Diacylperoxide wie z.B. Benzoylperoxid und Lauroylperoxid.

25 Bevorzugt wird das Copolymer (C) über eine Emulsionspolymerisation hergestellt. Dabei werden die Monomere, Wasser, oberflächenaktive Substanzen (Tenside) und gegebenenfalls weitere Lösungsmittel, wie z.B. Alkohole (z.B. Ethanol, Isopropanol, Butyldiglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol), Ether (z.B. Dipropylenglykolenmonomethylether, Tripropylenglykolenmonomethylether, Dipropylenglykolmonobutylether, Dipropylenglykoldimethylether) und Ester (wie 30 z.B. Propylenglykolmonomethyletheracetat), zu einer Präemulsion vermischt. Diese kann gegebenenfalls mit geeigneten mechanischen Hilfsmitteln, wie z.B. Rührer, Ultraturrax, Dissolverscheibe, Hochdruck-, Ultraschallhomogenisator oder

andere dem Fachmann bekannte Dispergierverfahren noch weiter behandelt werden.

Die Polymerisation wird dann üblicherweise unter Inertgas bei einer Temperatur
5 von 40-90 °C unter Röhren mit einem Radikalstarter, wie Azoverbindungen, z.B. Azobisisobutyronitril, Azobisvaleronitril, 2,2'-Azobis(2-amidinopropan) dihydrochlorid, und 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid, Hydroperoxide, z.B. Cumolhydroperoxid und tert-Butylhydroperoxid, Dialkylperoxid wie z.B. Di-tert-butylperoxid und Dicumolperoxid, Peroxyester, z.B. tert-Butylperbenzoat,
10 Diacylperoxide, z.B. Benzoylperoxid und Lauroylperoxid, anorganische Peroxide, z.B. Ammoniumpersulfat und Kaliumpersulfat oder eine Kombination davon, initiiert.

Um die Kettenlänge der Copolymere zu kontrollieren, können ferner Kettenregler,
15 wie z.B. Alkylthiole, eingesetzt werden. Der Feststoffgehalt der Polymer-suspension liegt nach vollendeter Polymerisation zwischen 15-40 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse.

Als oberflächenaktive Substanzen (Tenside) kommen nichtionische, anionische und/oder kationische Tenside oder Mischungen davon zum Einsatz. Bevorzugte nichtionische Tenside sind z.B. Alkoxylierungsprodukte von Fettsäuren, Fettsäureestern, Fettsäureamiden, aliphatischen Alkoholen, Zuckerderivaten. Bevorzugt werden Ethoxylierungsprodukte linearer oder verzweigter aliphatischer Alkohole mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen verwendet, die allein oder in Mischung
20 zur Anwendung gelangen. Als amphoteres Tensid kann Cocamidopropylbetain eingesetzt werden. Als kationische Tenside seien beispielhaft quaternäre Ammoniumsalze, wie z.B. Di-(C₁₀-C₂₄)-alkyldimethylammoniumchlorid, (C₁₀-C₂₄)-Alkyldimethylethylammoniumchlorid oder -bromid, (C₁₀-C₂₄)-Alkyltrimethylammoniumchlorid oder -bromid, (C₁₀-C₂₄)-Alkyldimethylbenzylammoniumchlorid,
25 Alkylmethylpolyoxyethylenammoniumchlorid, -bromid oder -monoalkylsulfat, Salze von primären, sekundären und tertiären Fettaminen mit 8 bis 24 C-Atomen mit organischen oder anorganischen Säuren, Salze von ethoxylierten primären und sekundären Fettaminen mit 8 bis 24 C-Atomen mit organischen oder
30

anorganischen Säuren, Imidazolinium-Derivate oder Esterquats genannt. Bevorzugt werden Di-(C₁₀-C₂₄)-Alkyldimethylammoniumchlorid, (C₁₀-C₂₄)-Alkyltrimethylammoniumchlorid oder -bromid, Salze von primären, sekundären und tertiären Fettaminen mit 8 bis 24 C-Atomen mit organischen oder 5 anorganischen Säuren und Esterquats eingesetzt. Beispiele für anionische Tenside sind Fettalkoholsulfate wie z.B. Natriumlaurylsulfat, Alkylsulfonate, wie z.B. Natriumdodecylbenzolsulfonat, und Fettsäuresalze, wie z.B. Natriumstearat.

In einer bevorzugten Ausführungsform macht die Komponente (2) (also das reine 10 Copolymer) 10-90 Gew.-%, bevorzugt 20-80 Gew.-%, stärker bevorzugt 30-70 Gew.-% oder 5-30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzubereitung (Z) aus.

Der Zusatz der Komponente (3) ist optional. Als Komponente (3) werden bevorzugt die oben beschriebenen nicht blockierten oder zumindest teilweise 15 blockierten Di-, Tri oder Polyisocyanate (IC) verwendet. Verbindungen der Komponente (3) werden auch als Booster bezeichnet und bewirken wasserabweisende Eigenschaften. Gleichzeitig wird aufgrund der Polyfunktionalität des Isocyanates (IC) eine Vernetzung zwischen den auf den meisten Substraten vorhandenen funktionellen Gruppen (z.B. -OH, -COOH oder - 20 NH₂-Gruppen) und den nicht umgesetzten funktionellen Gruppen der Komponente (1) (z.B. -OH, -COOH oder -NH₂-Gruppen) bewirkt, wodurch die Beständigkeit gegenüber Waschprozessen deutlich verbessert und die Resistenz gegenüber Abrasion erhöht werden kann.

25 Die Komponente (3) kann sowohl in nicht blockierter als auch in zumindest teilweise blockierter Form zur Verwendung gelangen. Bei der Verwendung der nicht blockierten oder teilweise blockierten Formen der Komponente (3) muss bei der Verwendung in protischen Lösungsmitteln oder Wasser eine vorzeitige Umsetzung der freien NCO-Gruppen mit den reaktionsfähigen aktiven 30 Wasserstoffatomen des Anwendungsmediums minimiert bzw. vermieden werden. D.h. die nicht blockierten oder teilweise blockierten Polyisocyanate haben nur eine begrenzte Topfzeit in diesen Anwendungsmedien.

Sofern die Komponente (3) aus Anwendungsmedien auf Flächengebilde appliziert werden soll, welche aktive Wasserstoffatome tragen, ist häufig ein vollständiger Schutz der reaktionsfähigen NCO-Gruppen durch Blockierung mit geeigneten Blockierungsmitteln notwendig. Bevorzugtes blockiertes Isocyanat (IC) ist bereits oben beschrieben. Um eine vollständige Blockierung zu erzielen, wird üblicherweise ein geringer stöchiometrischer Überschuss an Blockierungsagens eingesetzt. Sofern Produkte für wässrige Anwendungen herzustellen sind, müssen die blockierten Di-, Tri- oder Polyisocyanate, gegebenenfalls gelöst in organischem Lösemittel unter Verwendung geeigneter oberflächenaktiver Substanzen (Tenside) in eine Emulsion überführt werden.

In einer besonderen Ausführungsform können als Booster auch Derivate von Di-, Tri- oder Polyisocyanaten (Komponente (3)) eingesetzt werden, deren Selbstemulgierfähigkeit in Wasser verbessert ist. Bevorzugt wird als Komponente (3) mit Polyalkoxymonoalkylether modifiziertes Di-, Tri- oder Polyisocyanat (IC), insbesondere mit Polyethylenoxidmonoalkylether modifiziertes Di-, Tri- oder Polyisocyanat (IC) (siehe oben) verwendet. Diese Derivate bilden beim Eintrag in Wasser spontan feinteilige Emulsionen mit hoher Stabilität und guter Verträglichkeit mit den anderen Komponenten der Zubereitung.

Vorzugsweise werden 0-50 Gew.-%, bevorzugt 1-35 Gew.-%, stärker bevorzugt 5-35 Gew.-%, stärker bevorzugt 5-25 Gew.-%, noch stärker bevorzugt 5-15 Gew.-% der Komponente (3) bezogen auf die Gesamtzubereitung eingesetzt. Komponente (3) kann auch aus lösemittelhaltigen, wasserfreien Medien direkt und ohne Formulierungshilfsmittel eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäße Zubereitung kann ferner Wasser und/oder mindestens ein organisches Lösungsmittel enthalten. Bevorzugt ist die Komponente (4) Wasser oder ein Gemisch aus Wasser und mindestens einem organischen Lösungsmittel. Bevorzugte organische Lösungsmittel sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Estern, z.B. Ethylacetat, n-Propylacetat, Isopropylacetat, n-Butylacetat, Isobutylacetat oder Amylacetat, Ketonen, z.B. Aceton oder Methylethylketon, und gesättigten Kohlenwasserstoffen, wie z.B. n-Hexan, n-Heptan oder n-Octan.

Die Komponente (4) kann separat zugesetzt werden oder zusammen mit den Komponenten (1), (2), (3) und/oder (5) in die Zubereitung eingebracht werden. Die einzelnen Komponenten (1), (2) und gegebenenfalls (3) und (5) werden bevorzugt

5 unter Verwendung der Komponente (4) als Lösung oder Suspension, z.B. Dispersion oder Emulsion, stärker bevorzugt Emulsion, stärker bevorzugt Öl-in-Wasser-Emulsion, separat hergestellt, und anschließend zur erfindungsgemäßen Zubereitung formuliert.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform macht die Komponente (4) 20-99,9 Gew.-%, bevorzugt 40-99,8 Gew.-%, stärker bevorzugt 50-99 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzubereitung (Z) aus.

15 Die erfindungsgemäße Zubereitung (Z) kann ferner mindestens eine oberflächenaktive Substanz umfassen. Bevorzugt ist die oberflächenaktive Substanz ein Tensid. Komponente (5) ist insbesondere zu verwenden, wenn die Zubereitung in Form einer Suspension, insbesondere einer Dispersion oder Emulsion, vorliegt. Die Tenside gewährleisten eine möglichst homogene Verteilung der Phasen, insbesondere der Öl-Phase in der wässrigen Phase. Als 20 oberflächenaktive Substanz werden insbesondere nicht ionische, kationische oder anionische Tenside verwendet.

Bevorzugte nichtionische, anionische oder kationische Tenside sind oben beschrieben.

25 Die Komponente (5) kann separat zugesetzt werden oder zusammen mit den Komponenten (1), (2), (3) und/oder (4) in die Zubereitung eingebracht werden. Die einzelnen Komponenten (1), (2) und gegebenenfalls (3) werden bevorzugt unter Verwendung der Komponente (5) als Lösung oder Suspension, z.B. Dispersion oder Emulsion, stärker bevorzugt Emulsion, stärker bevorzugt Öl-in-Wasser-Emulsion, separat hergestellt, und anschließend zur erfindungsgemäßen 30 Zubereitung formuliert.

Die üblichen Anwendungsmengen der Komponente (5) liegen vorzugsweise bei 0-20 Gew.-%, bevorzugt 1-20 Gew.-%, stärker bevorzugt 2-15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (1), (2), ggf. (3) und/oder ggf. (5).

5 Die erfindungsgemäße Zubereitung (Z) kann ferner mindestens ein Umsetzungsprodukt (CDI) umfassen. Bevorzugt wird das Umsetzungsprodukt (CDI) durch folgende Schritte erhalten

- a) Bereitstellen mindestens eines Di-, Tri- oder Polyisocyanats (IC),
- b) Umsetzen von (IC) mit mindestens einer organischen Verbindung (O), die mindestens eine Isocyanat-reaktive Gruppe enthält, wobei das molare Verhältnis von Isocyanatgruppen zu Isocyanat-reaktiven Gruppen auf 10:1 bis 3:2, bevorzugt 4:1 bis 2:1, eingestellt ist, und
- c) Carbodiimidisieren der nach Schritt b) vorliegenden Produkte mit einem Katalysator bei Temperaturen von 25-150 °C, bevorzugt 40-100 °C.

15

Alternativ kann das Umsetzungsprodukt (CDI) erhalten werden durch folgende Schritte

- a) Bereitstellen mindestens eines Di-, Tri- oder Polyisocyanats (IC),
- b) Carbodiimidisieren von (IC) mit einem Katalysator bei Temperaturen von 25-150 °C, bevorzugt 40-100 °C, und
- c) Umsetzen der nach Schritt b) vorliegenden Produkte mit mindestens einer organischen Verbindung (O), die mindestens eine Isocyanat-reaktive Gruppe enthält, wobei das molare Verhältnis von Isocyanatgruppen zu Isocyanat-reaktiven Gruppen auf ein Verhältnis von 1:1 eingestellt ist.

25

Bevorzugt ist die organische Verbindung (O) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Monoamin, Monoalkohol, Diamin, Diol, Polyamin und Polyol, bevorzugt Monoamin, Monoalkohol, Diamin und Diol. Besonders bevorzugt ist die organische Verbindung (O) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

- 30 $R^9\text{-OH}$,
 $R^9\text{-NH}_2$,
 $HO\text{-}R^{10}\text{-OH}$ und
 $H_2N\text{-}R^{10}\text{-NH}_2$, wobei

5 R⁹ ein gesättigter oder ungestättigter Kohlenwasserstoffrest mit 12-40 Kohlenstoffatomen ist, der gegebenenfalls mindestens eine Gruppe ausgewählt aus -CO-O-, -CO-, -CO-NH- und -O- enthalten kann und gegebenenfalls substituiert ist mit mindestens einer Polyalkylenoxid-, kationischen, anionischen und/oder amphoteren Gruppe, und

10 R¹⁰ ein gesättigter oder ungestättigter Kohlenwasserstoffrest mit 12-40 Kohlenstoffatomen ist, der gegebenenfalls mindestens eine Gruppe ausgewählt aus -CO-O-, -CO-, -CO-NH- und -O- enthalten kann und gegebenenfalls substituiert ist mit mindestens einer Polyalkylenoxid-, kationischen, anionischen und/oder amphoteren Gruppe.

15 Dabei kann die kationische Gruppe ausgewählt sein aus einer Amoniumgruppe. Die anionische Gruppe kann ausgewählt sein aus einer Carboxylat-, Sulfonat- und/oder Phosphatgruppe. Die amphotere Gruppe ist bevorzugt ausgewählt aus einem Betain und/oder Sulfobetain. In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Monoalkohol ausgewählt aus Cetylalkohol, Stearylalkohol, Behenylalkohol, Glycerindistearat, Glycerindibehenat, Pentaerythrittristearat, Sorbitantristearat, Triethanolamindistearat und Mischungen davon. Als Monoamin werden bevorzugt Stearylamin, Distearylamin, Umsetzungsprodukte aus Diethanolamin mit Fettsäuren und Mischungen davon verwendet. Geeignete Diamine sind z.B. Dimerfettsäurediamine. Geeignete Diole sind beispielsweise Dimerfettsäurediole.

20 Die Carbodiimidisierung erfolgt bevorzugt katalytisch. Katalysatoren sind dem Fachmann bekannt und können ausgewählt sein aus Phospholenoxiden, insbesondere 3-Methyl-1-phenyl-2-phospholenoxid, 1-Methyl-3-phospholenoxid, 1-Methyl-2-phospholenoxid, 1,3-Dimethyl-2-phospholenoxid und 1,3-Dimethyl-3-phospholenoxid, und Quecksilberverbindungen.

25 Die Carbodiimidisierung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 25-150 °C, bevorzugt 40-100 °C, stärker bevorzugt 50-80 °C. Bevorzugt wird der Katalysator mit 0,1-1 Mol-% bezogen auf die bei der Carbodiimidisierung vorliegenden Isocyanatgruppen eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform liegt der Gehalt des Umsetzungsprodukts (CDI) vorzugsweise bei 0-50 Gew.-%, bevorzugt 1-50 Gew.-%, stärker bevorzugt 5-35 Gew.-%, noch stärker bevorzugt 5-15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzubereitung. Das Umsetzungsprodukt (CDI) kann gegebenenfalls in 5 Wasser und/oder mindestens einem organischen Lösungsmittel wie oben beschrieben gelöst bzw. dispergiert werden. In diesem Fall können auch oberflächenaktive Substanzen (Tenside) - wie hierin beschrieben - eingesetzt werden. Das Umsetzungsprodukt (CDI) kann separat zugesetzt werden oder zusammen mit den Komponenten (1), (2) und/oder gegebenenfalls (3) und/oder 10 gegebenenfalls (4) und/oder gegebenenfalls (5) in die Zubereitung eingebracht werden.

Das Umsetzungsproduct (CDI) kann auch aus lösemittelhaltigen wasserfreien Medien direkt und ohne Formulierungshilfsmittel verwendet werden.

15

Bevorzugt umfasst die erfindungsgemäße Zubereitung keine Wachskomponente.

Die erfindungsgemäße Zubereitung (Z) liegt bevorzugt in Form einer Suspension, bevorzugt Dispersion oder Emulsion, oder in Form einer Lösung vor. Bevorzugt ist 20 die Zubereitung eine Emulsion (bei 20°C) oder Dispersion (bei 20°C). In diesen Fällen ist der Feststoffanteil der Zubereitung (Z) (Komponenten (1) + (2) + ggf. (3) + ggf. (5)) bevorzugt bei 20-99 Gew.-%, bevorzugt 15-35 Gew.-% bezogen auf die Gesamtzubereitung.

25 Gegebenenfalls können zusätzliche Solubilisierungsmittel, wie z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, Dipropylenglykolmonomethylether, Mono- oder Diethyleneglykolmonobutylether oder N-Methylpyrrolidon verwendet werden. Die Emulgierung kann dabei unter Zuhilfenahme von Hochdruckhomogenisiermaschinen erfolgen.

30

Zur Herstellung der Suspension werden die bekannten Methoden zur Bildung von Sekundäremulsionen angewendet. Üblicherweise liegt die Emulgiertemperatur oberhalb des Schmelzbereiches der Wirksubstanzen der verwendeten

Komponenten (1), (2) und gegebenenfalls (3), vorzugsweise zwischen 50 und 80 °C. Um möglichst feinteilige, besonders stabile Emulsionen zu erzeugen, wird häufig zunächst eine grobteilige Voremulsion hergestellt, deren Partikel anschließend unter Zuhilfenahme von Hochdruckhomogenisatoren auf die 5 notwendige durchschnittliche Teilchengröße zwischen 0,1 und 10 Mikrometer verkleinert werden.

Gegebenenfalls kann die Komponente (4), insbesondere organische Lösungsmittel, zumindest teilweise nach der Herstellung der Suspension oder 10 Lösung z.B. destillativ entfernt werden.

Üblicherweise wird Komponente (1), (2) und ggf. (3) jeweils separat ggf. unter Verwendung von Komponenten (4) und/oder (5) als Suspension oder Lösung hergestellt und anschließend zur Zubereitung (Z) formuliert.

15

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Zubereitung als Hydrophobierungsmittel, insbesondere als Hydrophobierungsmittel auf Flächengebilden oder Fasern, wie z.B. textilen Substraten, Papier, Leder und mineralischen Flächengebilden, oder 20 linienförmigen Textilien, wie z.B. Garnen, Zwirnen oder Seilen. Die Zubereitung wird vorzugsweise zur Hydrophobierung auf die Flächengebilde mit Auflagen von 0,5-5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5-3 Gew.-% Festsubstanz bezogen auf das Gewicht des zu behandelnden Flächengebildes, aufgetragen.

25

„Fasern“ im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Naturfasern sowie Kunstfasern. Naturfasern sind bevorzugt Baumwolle, Wolle oder Seide. Synthetische Fasern oder Kunstfasern werden synthetisch aus natürlichen oder synthetischen Polymeren hergestellt und sind bevorzugt aus Polyester, Polyolefin, bevorzugt Polyethylen oder Polypropylen, stärker bevorzugt Polypropylen, 30 Polyamid, Polyaramid, wie z.B. Kevlar® und Nomex®, Polyacrylnitril, Elasthan oder Viskose.

Ein Textil im Sinne der Erfindung ist aus mehreren Fasern hergestellt. Bevorzugt ist das Textil linienförmig oder flächig. Unter „*linienförmigem Textil*“ wird beispielsweise ein Garn, ein Zwirn oder ein Seil verstanden. „*Flächige Textilien*“ sind bevorzugt Vliese, Filze, Gewebe, Gewirke und Geflechte. Erfindungsgemäß können Textilien auch Mischungen von Naturfasern und synthetischen Fasern enthalten.

10 Besonders bevorzugt sind Flächengebilde aus textilen Substraten, wie z.B. Gewebe, Gewirke, vorverfestigte Faservliese (non-wovens). Die textilen Substrate können aus nativen Fasern, z.B. Wolle oder Baumwolle, oder aus synthetischen Fasern, beispielsweise PES-PA, und Regeneratfasern und deren Mischungen verwendet werden.

15 Bei der Anwendung auf textilen Flächengebilden können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch mit den in der Textilindustrie üblichen Textilhilfsmitteln kombiniert werden. Hervorzuheben sind Mittel, welche die Entknitterungseigenschaften verbessern, beispielsweise Methylolverbindungen des Dihydroxyethylenharnstoffes oder Methylolmelaminether unterschiedlichen Methylolierungsgrades. Ferner kommen als Textilhilfsmittel solche in Betracht, welche die Flammfestigkeit verbessern oder dem Flächengebilde einen bevorzugten Griff verleihen. Der gewünschte Warengriff kann jedoch allein durch die erfindungsgemäße Kombination der Komponenten (1) bis (3) eingestellt werden, weshalb in diesen Fällen auf weitere Textilhilfsmittel verzichtet werden kann.

25 Die Flächengebilde können auch aus Papier bestehen, welches nach den bekannten Papiermachermethoden und aus allen in diesem Anwendungsbereich üblichen Grundstoffen hergestellt sein kann. Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können dabei entweder als Zusatz zur Papiermasse oder durch Auftrag auf die Oberfläche des maschinenglatten Papiers mittels Streichanlagen unter Anwendung von Walzen-, Rakel- oder Luftbürstenstreichverfahren und anschließender Infrarot-, Heißluft- oder Zylindertrocknung angewendet werden.

Flächengebilde aus Leder sind ebenfalls gut für die Appretur mit den erfindungsgemäßen Zubereitungen geeignet. Sofern die Anwendung in den der Gerberei nachgeschalteten Zurichtungsprozessen erfolgt, kann dies mit den bekannten Auftragsverfahren oder durch Sprühen oder Tränken erfolgen.

5

Die Behandlung anderer Flächengebilde ist ebenfalls möglich. So können mineralische Flächengebilde, wie z.B. nicht lasierte Fliesen, Keramikteile oder auch Wandflächen durch Tränken mit der erfindungsgemäßen Appreturflotte hervorragende Wasserabweisung erhalten.

10

In einer anderen Ausführungsform kann die erfindungsgemäße Zubereitung (Z) als Additiv zur Hydrophobierung in Farben, Lacken oder Putzen eingesetzt werden. Üblicherweise liegt der Anteil an der erfindungsgemäßen Zubereitung in diesem Fall bei 1 bis 10 Gew.-% Festsubstanz der erfindungsgemäßen Zubereitung bezogen auf die Gesamtzusammensetzung.

15

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Hydrophobierung von Substraten, insbesondere von Flächengebilden wie oben beschrieben durch Aufbringen der erfindungsgemäßen Zubereitung (Z) auf ein Substrat. Das Aufbringen erfolgt über die dem Fachmann bekannten Verfahren, beispielsweise durch Sprühen, Tauchen, Tränken, Streichen oder durch Schwammauftrag. Im Falle von Textilsubstraten kann die Zubereitung durch Aufbringen mittels Zwangsapplikation oder Ausziehverfahren aufgebracht werden. Üblicherweise wird bei der Zwangsapplikation eine Flotte in der gewünschten Konzentration bereitgestellt und mittels einer Zwangsapplikation aus wässrigem Medium auf dem Foulard mit Flottenaufnahmen von 40-100 % aufgebracht.

20

Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst ferner bevorzugt einen Nachbehandlungsschritt, insbesondere zur Trocknung. Bevorzugt wird das Substrat, welches mit der Zubereitung (Z) ausgerüstet wurde, zunächst bei etwa 80-110 °C, stärker bevorzugt 90-100 °C vorgetrocknet und anschließend bei etwa 30-170 °C, bevorzugt 140-160 °C für bevorzugt 1-5 min, stärker bevorzugt 1-4 min

25

behandelt. Die Dauer der Hitzebehandlung ist jeweils abhängig von den angewandten Temperaturen.

Viele konfektionierte Artikel werden entweder im häuslichen Bereich in 5 Haushaltswaschmaschinen oder in Industriewaschmaschinen gewaschen oder einer chemischen Reinigung unterzogen. Die durch die Zubereitung ölf-, wasser- und schmutzabweisend appretierten Kleidungsstücke erleiden durch die Wäsche oder Reinigung einen Verlust dieser Eigenschaften. Durch eine Nachbehandlung 10 der gewaschenen textilen Substrate mit der erfindungsgemäßen Zubereitung gemäß oben beschriebenen Verfahren können diese Eigenschaften wieder aufgefrischt und revitalisiert werden. Bevorzugt wird das Verfahren daher auch auf textilen Substraten angewendet, die bereits (mehrmals) gewaschen sind.

Die Behandlung der gewaschenen textilen Substrate erfolgt in der Wasch- bzw. 15 Schleudertrommel durch Aufgießen einer Flotte der erfindungsgemäßen Zubereitungen auf die schleuderfeuchten Waschartikel und anschließendes Trocknen im Tumbler.

Beispiele

20

Ausrüstung Gewebe, Wasserabweisung

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Die Applikation der Appreturen auf textilen Flächengebilden erfolgte auf einem Laborfoulard des Typs 25 LFV 350/2 „RFA“ (Fa. Benz, Schweiz) mit nachfolgender Trocknung und Heißbehandlung auf einem Laborspannrahmen des Typs TKF 15/M 350 (Fa. Benz, Schweiz). Die Bestimmung der Flottenaufnahme erfolgte durch Auswiegen der appretierten Testmuster vor und nach der Applikation.

30 Die Prüfung der modifizierten Substrate erfolgte im Normklima (20 °C, 65 % rel. Luftfeuchtigkeit) 24 Stunden nach Konditionierung. Auflagemengen sowie die Bedingungen der Heißbehandlung sind in den Tabellen 3a und 3b aufgeführt.

Die Wasserabweisung wurde auf den textilen Flächengebilden sowohl mittels Spraytest gemäß AATCC Standard Test Method 22 als auch mittels des wesentlich stärker differenzierenden „Bundesmanntests“ gemäß DIN 53 888 getestet. Die Prüfung gemäß AATCC Standard Test Method 22 erfolgt durch 5 Aufsprühen von destilliertem Wasser unter kontrollierten Bedingungen auf das zu testende textile Substrat und anschließendem visuellen Vergleich des Benetzungsmusters zu Bildern eines in der Testmethode aufgeführten Beurteilungsstandards. Die angegebenen Zahlenwerte beziehen sich dabei auf 10 das Erscheinungsbild der Oberfläche nach dem Aufsprühen des Wassers und haben folgende Bedeutung:

100 = Kein Anhaften von Wassertropfen oder Benetzung der oberen Oberfläche
90 = Vereinzeltes Anhaften von Wassertropfen oder Benetzung der oberen 15 Oberfläche
80 = Benetzung der oberen Oberfläche an den Auftreffpunkten des Wassers
70 = Teilweise Benetzung der ganzen oberen Oberfläche
50 = Vollständige Benetzung der ganzen oberen Oberfläche
0 = Vollständige Benetzung der ganzen oberen und unteren Oberfläche 20 (Durchnetzung).

Beim „Bundesmanntest“ gemäß DIN 53 888 wird das zu testende textile Substrat der Einwirkung eines definierten künstlichen Regens ausgesetzt und die nach einer bestimmtem Dauer aufgenommene Wassermenge in Prozent bestimmt (in 25 den Tabellen 3a und 3b als „Wasseraufnahme“ gekennzeichnet). Weiterhin wird der in Tabellen 3a und 3b als „Abperleffekt“ gekennzeichnete Wasser-Abperleffekt zur Beurteilung herangezogen. Dieser wird durch visuellen Vergleich der berechneten Testmuster mit in der DIN-Vorschrift aufgeführten Bildern nach 5 Noten beurteilt, die wie folgt gekennzeichnet sind:

30
Note 5 = Kleine Tropfen perlen lebhaft ab
Note 4 = Ausbildung größerer Tropfen
Note 3 = Tropfen bleiben stellenweise auf der Messprobe hängen

Note 2 = Messprobe teilweise angenetzt

Note 1 = Messprobe auf der gesamten Fläche an- bzw. durchgenetzt.

Um die Beständigkeit der appretierten Flächengebilde gegenüber

5 Waschprozessen zu prüfen, wurden die Testmuster gemäß EN ISO 6330:2000 bei 60 °C gewaschen und getrocknet.

Bestimmung der Atmungsaktivität, Migrationstest

10 Ein Laminat bestehend aus einem nicht ausgerüstetem Polyester Oberstoffgewebe und einer atmungsaktiven Sympatexmembran wird mit der erfindungsgemäßen Zubereitung ausgerüstet. Die Zubereitung wird auf das aufgespannte Laminat mittels Pumpspray auf das Polyester-Oberstoffgewebe einseitig aufgebracht. Die Einsatz- und Auflagemengen sind Tabelle 3c zu
15 entnehmen.

Die Wasserdampfdurchlässigkeit wird analog zu JIS L 1099 Method B2 gemessen. Dabei wird ein mit dem Hydrophobierungsmittel ausgerüstetes Laminat über einen mit Kaliumacetat befüllten Becher gespannt. Dieser wird
20 umgekehrt mit der bespannten Seite auf ein nasses Vlies platziert und man misst die Wassermenge, die das hygrokopische Salz durch die Membran hindurch aufnimmt. Man erhält den Atmungsaktivitätswert in g/24h/m².

Wärmelagerungstest - Migrationstest

25 Die ausgerüsteten Lamine (Tabelle 3c) werden bei 60 °C eine Woche im Ofen gelagert. Anschließend wird die Atmungsaktivität bestimmt und der Verlust der Atmungsaktivität gegenüber den Originalwerten in Prozent (%) berechnet. Ziel ist ein möglichst geringer Verlust.

Delamination – Haftung

Über das Foulardverfahren ausgerüstete PES-Gewebemuster Tabelle 4 werden mit dem entsprechenden Klebervlies sandwichartig zusammenlaminiert. Dazu legt 5 man zwischen 2 ausgerüstete Gewebemuster das Klebervlies und verpresst die Struktur mit einer ThermoDruckpresse der Firma Wagner (Modell: Motifprint Printstar) 30 sec bei einem Druck von 2,5 bar bei 135 °C. Zur Prüfung der Haftung werden anschließend Prüflinge einer Größe von 30x 5cm ausgestanzt. Die Haftung wird analog zu DIN 54310 mit einer Zwick Prüfmaschine gemessen. Der 10 Wert wird als Trennkraft angegeben. Je höher die Trennkraft desto höher die Haftung.

Folgende kommerziell erhältliche Produkte wurden eingesetzt:

Ruco-Guard WEB: Feststoffgehalt: 25 %, wässrige Emulsion eines Butanonoxim- 15 blockierten aromatischen Polyisocyanats; Rudolf GmbH

Ruco-Guard AFB6 conc.: Feststoffgehalt: 27 %, wässrige Emulsion eines Oleo- und Hydrophobierungsmittels auf Basis eines 2-(Perfluorhexyl)ethylmethacrylat enthaltenden Fluorcarbonpolymers, Rudolf GmbH

Freepell 1225: Feststoffgehalt: 25 %, wässrige Emulsion eines Paraffinwaches 20 und eines Fettsäure-modifizierten Melaminharzes, Emerald Performance Materials

Phobotex APK: Feststoffgehalt: 25 %, wässrige Emulsion eines Paraffinwachs und eines Fettsäure-Aluminiumsalzes, Huntsman

Xiameter MEM-0075: Feststoffgehalt: 60 %, wässrige Emulsion eines reaktiven 25 Methylwasserstoffpolysiloxans, Xiameter

Lutensol ON 110: Isodecanol 11 EO ; BASF

Arquad 2C75: Dicocosdimethylammoniumchlorid, Akzo Nobel

Ethoquat HT25: Stearyl-N,N-Polyoxyethylenmethylammoniumchlorid, Akzo Nobel

Beispiele zur Herstellung der Komponente (1)**Verbindung (A):****Allgemeine Herstellungsvorschrift für Verbindungen (A) der Formel (Al)**
5 und/oder (All)

In einem geeignet dimensionierten Dreihalskolben, ausgestattet mit Destillationskühler, regelbarem Rührer und Innenthermometer werden die in der Tabelle 1 angegebenen Edukte (a1, a2 oder a3) und (b1) in den dort 10 angegebenen Mengen in Gramm unter Schutzgas und Röhren aufgeschmolzen. Anschließend wird das Gemisch auf die in der Tabelle 1 angegebene Endtemperatur (T) aufgeheizt und solange weitergerührt bis kein Reaktionswasser mehr abdestilliert und die in den Tabelle 1 genannte Säurezahl (SZ) erreicht ist. Bedarfsweise kann bei den Veresterungsreaktionen 0,1 % Schwefelsäure als 15 Katalysator zugesetzt werden. Bei den Amidierungsreaktionen ist kein Zusatz von Katalysator notwendig. Das resultierende Kondensationsprodukt wird ausgegossen und nach dem Abkühlen zu Schuppen verarbeitet.

Verbindung (A):**20 Besondere Herstellungsvorschrift für Verbindungen (A) der Formel (Al)**
und/oder (All) unter Verwendung von Alkylisocyanaten (b2) und
Weiterverarbeitung zum Umsetzungsprodukte (S)

In einem geeignet dimensionierten Dreihalskolben, ausgestattet mit 25 Rückflusskühler, regelbarem Rührer, Innenthermometer und Tropftrichter werden die in der Tabelle 1 angegebenen Verbindungen (a1) und (b2) in Gramm in Isopropylacetat (Lösungsmittel (LM)) vorgelegt. Anschließend werden, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten, 0,05 % 1,4-Diazabicyclo(2,2,2)octan als Katalysator zugesetzt und die Mischung solange bei 80 °C gerührt, bis im IR- 30 spektrum keine NCO-Bande mehr erkennbar ist. Anschließend wird dem Gemisch zur Herstellung des Umsetzungsproduktes (S) die in Tabelle 1 angegebene Menge in Gramm von Komponente (IC) zugegeben und solange bei 80 °C weitergerührt, bis im IR-Spektrum keine NCO-Bande mehr erkennbar ist.

Umsetzungsprodukte (S) (= Komponente (1)):**Allgemeine Herstellungsvorschrift für Umsetzungsprodukte (S) aus einer Verbindung (A) und nicht blockierten oder teilblockierten Di-, Tri- oder Polyisocyanaten (IC)**

5 In einem geeignet dimensionierten Dreihalskolben, ausgestattet mit Rückflusskühler, regelbarem Rührer, Innenthermometer und Tropftrichter werden die in der Tabelle 1 angegebenen Verbindungen (A) und die Komponenten (IC) in 10 den dort angegebenen Mengen in Gramm in Isopropylacetat (LM) vorgelegt. Anschließend werden, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten, 0,05 % 1,4-Diazabicyclo(2,2,2)octan als Katalysator zugesetzt und die Mischung solange bei 65 °C gerührt, bis im IR-Spektrum keine NCO-Bande mehr erkennbar ist.

15 **Besondere Herstellungsvorschrift für die in den Emulsionen (E) 3 und 8 eingesetzten Umsetzungsprodukte (S) (=Komponente 1)**

Zur Herstellung der Emulsionen (E) 3 gemäß Tabelle 1 wird ein 20 Umsetzungsprodukt (S) verwendet, bei dessen Herstellung (Reaktion der Komponente (A) mit dem Isocyanat (IC)) noch die in der Tabelle 1 angegebene Menge in Gramm Dimethylaminoethanol zugesetzt wird. Zur Herstellung der Emulsionen (E) 8 gemäß Tabelle 1 wird ein Umsetzungsprodukt (S) verwendet, bei dessen Herstellung (Reaktion der Komponente (A) mit dem Isocyanat (IC)) 25 noch die in der Tabelle 1 angegebene Menge in Gramm Bisoctadecylamin zugesetzt wird.

Emulsionen (E):**Allgemeine Herstellungsvorschrift für Emulsionen (E) aus den Umsetzungsprodukten (S) (=Komponente (1))**

30

Ölige Phase: In einem geeignet dimensionierten Becherglas werden die in Tabelle 1 angegebenen Mengen in Gramm von Umsetzungsprodukt (S), vorliegend im vorstehend genannten Isopropylacetat vorgelegt und unter Rühren

auf 65-70 °C aufgeheizt, bis sich eine klare, homogene Lösung ergibt. Das zu verwendende Umsetzungsprodukt (S) muss gegebenenfalls vor der Anwendung bei 65-70 °C aufgeschmolzen werden, um ein homogenes Produkt zu erhalten.

- 5 **Wässrige Phase:** In einem geeignet dimensionierten Becherglas werden die in der Tabelle 1 angegebenen Mengen in Gramm an Komponente (5) in der angegebenen Menge Wasser bei 65 °C gelöst. Unter einem Schnellrührer werden beide Phasen zu einer grobteiligen Voremulsion verrührt und anschließend bei 65 °C auf der Hochdruckhomogenisiermaschine bei 300-500 bar homogenisiert,
- 10 bis eine durchschnittliche Teilchengröße zwischen 0,1 und 10 Mikrometer erreicht ist. Anschließend wird das Lösemittel (LM) auf dem Rotationsverdampfer im Vakuum durch azeotrope Destillation entfernt. Gegebenenfalls wird der pH-Wert der erhaltenen Emulsion mit Essigsäure 60%ig auf 5-7 eingestellt, die erhaltene weiße Emulsion über einen Filter mit 20 Mikrometer filtriert und mit Wasser auf
- 15 einen Feststoffgehalt von 25 % eingestellt.

Beispiele zur Herstellung der Komponente (2)

Acrylsäure-2-[[²⁰(octadecylamine)carbonyl]oxy]ethylester wird analog zu Beispiel 2 in EP0448399 B1 hergestellt.

Copolymer Emulsion (CE(1))

62,7 g (0,150 mol) Acrylsäure-2-[[²⁵(octadecylamine)carbonyl]oxy]ethylester, 11,1 g (0,078 mol) Isobutylmethacrylat und 1,5 g (0,015 mol) Glycidylmethacrylat werden zusammen mit 20 g Dipropylenglykol vermischt und auf 80 °C erhitzt. Parallel dazu wird bei 80 °C in einem separaten Gefäß eine Lösung von 0,25 g Ethoquad HT 25, 1,0 g Arquad 2C75 und 7,7 g Lutensol ON 110 in 145 g Wasser hergestellt. Anschließend werden die wässrige und die organische Phase mit einem Ultra-Turrax unter starkem Rühren miteinander vermischt und ³⁰ darauffolgend noch mit einem Ultraschall-Homogenisator 3 min homogenisiert bis eine feinteilige Emulsion entsteht. Die Präemulsion wird in einen Drehalskolben überführt. Nach mehrmaligem Inertisieren mit Stickstoff werden 0,18 g Laurylmercaptan zur Präemulsion hinzugegeben. Die Polymerisation wird durch

die Zugabe von 1,05 g 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan)dihydrochlorid bei ca. 80 °C gestartet. Man röhrt weitere 4 h bei 80 °C und erhält eine weiße Emulsion mit einem Feststoffgehalt von ca. 32 %.

5 Molverhältnis in Mol[%]: Monomer M'(1): Monomer M'(2):Monomer M'(3) = z.B. 63:32:5

Copolymer Emulsion (CE(2))

265,2 g (0,75 mol) Stearylmethacrylat, 29,5 g (0,21 mol) tert.-Butylmethacrylat und
10 2,63 g (0,012 mol) Glycidylmethacrylat und 2,63 g (0,02 mol) 2-
Hydroxyethylmethacrylat werden zusammen mit 79,5 g Dipropylenglykol vermischt
und auf 60 °C erhitzt. Parallel dazu wird bei 60 °C in einem separaten Gefäß eine
Lösung von 1,0 g Ehoquad HT 25, 4,0 g Arquad 2C75 und 30,8 g Lutensol ON
15 110 in 600 g Wasser hergestellt. Anschließend werden die wässrige und die
organische Phase mit einem Ultra-Turrax unter starkem Rühren miteinander
vermischt und darauffolgend noch mit einem Ultraschall-Homogenisator 3 min
homogenisiert bis eine feinteilige Emulsion entsteht. Die Präemulsion wird in
einen Drehalskolben überführt. Nach mehrmaligem Inertisieren mit Stickstoff
werden 0,72 g Laurylmercaptan zur Präemulsion hinzugegeben. Die
20 Polymerisation wird durch die Zugabe von 4,2 g 2,2'-Azobis(2-
amidinopropan)dihydrochlorid bei ca. 60 °C gestartet. Man röhrt weitere 4 h bei
60 °C und erhält eine weiße Emulsion mit einem Feststoffgehalt von ca. 32 %.

Molverhältnis in Mol[%]: Monomer M'(1): Monomer M'(2):Monomer M'(3) = z.B.
25 76:21:3

Copolymer Emulsion (CE(3))

275,0 g (0,67 mol) Behenylmethacrylat, 19,0 g (0,096 mol) 2-
Ethylhexylmethacrylat und 2,63 g (0,012 mol) Glycidylmethacrylat werden
30 zusammen mit 79,5 g Dipropylenglykol vermischt und auf 60 °C erhitzt. Parallel
dazu wird bei 60 °C in einem separaten Gefäß eine Lösung von 5,0 g Ehoquad
HT 25 und 30,8 g Lutensol ON 110 in 600 g Wasser hergestellt. Anschließend
werden die wässrige und die organische Phase mit einem Ultra-Turrax unter

starkem Rühren miteinander vermischt und darauffolgend noch mit einem Ultraschall-Homogenisator 3 min homogenisiert bis eine feinteilige Emulsion entsteht. Die Präemulsion wird in einen Dreihalskolben überführt. Nach mehrmaligem Inertisieren mit Stickstoff werden 0,72 g Laurylmercaptopan zur 5 Präemulsion hinzugegeben. Die Polymerisation wird durch die Zugabe von 4,2 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid bei ca. 60 °C gestartet. Man röhrt weitere 4 h bei 60 °C und erhält eine weiße Emulsion mit einem Feststoffgehalt von ca. 32 %.

10 Molverhältnis in Mol[%]: Monomer M'(1): Monomer M'(2):Monomer M'(3) = z.B. 86:12:2

Copolymer Emulsion (CE(4))

265,0 g (0,67 mol) Behenylacrylat, 25,0 g (0,18 mol) tert.-Butylmethacrylat, 2,63 g

15 (0,02 mol) 2-Hydroxyethylmethacrylat und 2,63 g (0,012 mol) Glycidylmethacrylat werden zusammen mit 79,5 g Dipropylenglykol vermischt und auf 60 °C erhitzt. Parallel dazu wird bei 60 °C in einem separaten Gefäß eine Lösung von 5,0 g Ethoquad HT 25 und 30,8 g Lutensol ON 110 in 600 g Wasser hergestellt. Anschließend werden die wässrige und die organische Phase mit einem Ultra- 20 Turrax unter starkem Rühren miteinander vermischt und darauffolgend noch mit einem Ultraschall-Homogenisator 3 min homogenisiert bis eine feinteilige Emulsion entsteht. Die Präemulsion wird in einen Dreihalskolben überführt. Nach mehrmaligem Inertisieren mit Stickstoff werden 0,72 g Laurylmercaptopan zur Präemulsion hinzugegeben. Die Polymerisation wird durch die Zugabe von 4,2 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid bei ca. 60 °C gestartet. Man röhrt weitere 4 h bei 60 °C und erhält eine weiße Emulsion mit einem Feststoffgehalt 25 von ca. 32 %.

Molverhältnis in Mol[%]: Monomer M'(1): Monomer M'(2):Monomer M'(3) = z.B.

30 76:20:4

Herstellung des Umsetzungsprodukts ((CDI) 1)

In einem geeignet dimensionierten Dreihalskolben, ausgestattet mit Rückflusskühler, regelbarem Rührer und Innenthermometer, werden 174 g (1 mol)

5 Toluoldiisocyanat (Mischung 2,4-Isomer : 2,6-Isomer 80:20) gelöst in 309 g Methylethylketon vorgelegt. Anschließend werden in Portionen 135 g (0,5 mol) Stearylalkohol hinzugegeben, während die Mischung langsam auf ca. 80 °C erhitzt wird. Nach 1 h Rühren wird der freie NCO-Gehalt bestimmt. Sofern der Stearylalkohol komplett umgesetzt ist, gibt man 0,7 g LUBIO Polykat 2 10 (Phospholenoxyd-Derivat) hinzu und startet die Carbodiimidisierungs-Reaktion. Das Reaktionsgemisch wird 9 h bei 80 °C erhitzt bis im IR-Spektrum keine NCO-Bande mehr zu sehen ist.

In einem geeignet dimensionierten Becherglas werden 1,73 g Ethoquad HT 25,

15 0,65 g Arquad 2 C 75 und 1,29 g Lutensol ON 110 in 346 g Wasser bei 65 °C gelöst.

Mit einem Schnellrührer werden nun die wässrige Phase und 200 g der

Reaktionsmischung zu einer grobteiligen Voremulsion verrührt und anschließend 20 bei 65 °C im Hochdruckhomogenisator bei 300-500 bar homogenisiert bis eine durchschnittliche Teilchengröße zwischen 0,1 und 10 Mikrometer erreicht ist. Anschließend wird das Lösemittel auf einem Rotationsverdampfer im Vakuum durch Destillation entfernt. Gegebenenfalls wird der pH-Wert der erhaltenen Emulsion mit Essigsäure 60 %-ig auf 5-7 eingestellt, die erhaltene weiße Emulsion 25 über einen Filter mit 20 Mikrometer filtriert und mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von 20 % eingestellt.

Herstellung des Umsetzungsprodukts ((CDI) 2)

In einem geeignet dimensionierten Dreihalskolben, ausgestattet mit

30 Rückflusskühler, regelbarem Rührer und Innenthermometer, werden 174 g (1 Mol) Toluoldiisocyanat (Mischung 2,4-Isomer : 2,6-Isomer 80:20) gelöst in 328 g Methylethylketon vorgelegt. Anschließend werden in Portionen 82 g (0,25 mol)

Behenylalkohol und 71 g (0,13 mol) Pripol 23 (Dimerfettsäurediol) zugegeben, während die Mischung langsam auf ca. 80 °C erhitzt wird. Nach 1 h Rühren wird der freie NCO-Gehalt bestimmt. Sofern die beiden Alkohole komplett umgesetzt sind, gibt man 0,7 g LUBIO Polykat 2 (Phospholenoxyd-Derivat) hinzu und startet 5 die Carbodiimidisierungs-Reaktion. Das Reaktionsgemisch wird 9 h bei 80 °C erhitzt bis im IR-Spektrum keine NCO-Bande mehr zu sehen ist.

In einem geeignet dimensionierten Becherglas werden 0,73 g Ethoquad HT 25, 1,65 g Arquad 2 C 75 und 1,29 g Lutensol ON 110 in 346 g Wasser bei 65 °C 10 gelöst.

Mit einem Schnellrührer werden nun die wässrige Phase und 200 g der Reaktionsmischung zu einer grobteiligen Voremulsion verrührt und anschließend bei 65 °C im Hochdruckhomogenisator bei 300-500 bar homogenisiert bis eine 15 durchschnittliche Teilchengröße zwischen 0,1 und 10 Mikrometer erreicht ist. Anschließend wird das Lösemittel auf einem Rotationsverdampfer im Vakuum durch Destillation entfernt. Gegebenenfalls wird der pH-Wert der erhaltenen Emulsion mit Essigsäure 60 %-ig auf 5- 7 eingestellt, die erhaltene weiße Emulsion über einen Filter mit 20 Mikrometer filtriert und mit Wasser auf einen 20 Feststoffgehalt von 20 % eingestellt.

Herstellung der erfindungsgemäßen Zubereitungen (Z)

Die in der Tabelle 1 aufgeführten Emulsionen (E), enthaltend die Komponenten 25 (1) und (5), werden mit Komponente (2) abgemischt. Gegebenenfalls werden die Komponenten (3) und (4) (Wasser) und ggf. (CDI) in den angegebenen Gewichtsverhältnissen hinzugegeben, wobei die in den Tabellen 2a und 5 genannten Zubereitungen (Z) erhalten werden. In der Tabelle 2 b sind nicht erfindungsgemäße Hydrophobierungsmittel aufgeführt, die unverändert in den 30 Anwendungsbeispielen eingesetzt werden.

Appreturbeispiele**Anwendung von Zubereitungen (Z) auf wässriger Basis auf textilen Flächengebilden :**

5

Ausrüstungskonditionen und Prüfergebnisse sind in den Tabellen 3a, 3b, 3c, 4, 6, 7, 8 und 9 aufgeführt.

Tabelle 2a: Mischungsverhältnisse der erfindungsgemäßen Zubereitung (Z)

| Gew. Teile [%] Emulsion (E), enthaltend Komponente (1) und (5) | Gew. Teile [%] Copolymeremulsion (CE) enthaltend Komponente (2) und (5) | RUCO-GUARD WEB | Komponente (3) Wasser | Gew. Teile [%] Wasser | Zubereitung (Z) |
|---|--|-----------------------|----------------------------------|--------------------------------------|------------------------|
| 45 von (E) 1 | 45 von (CE) 1 | - | 10 | 1 | (erfindungsgemäß) |
| 45 von (E) 1 | 45 von (CE) 1 | 10 | - | 2 | (erfindungsgemäß) |
| 45 von (E) 2 | 45 von (CE) 1 | - | 10 | 3 | (erfindungsgemäß) |
| 45 von (E) 2 | 45 von (CE) 1 | 10 | - | 4 | (erfindungsgemäß) |
| 45 von (E) 3 | 45 von (CE) 2 | - | 10 | 5 | (erfindungsgemäß) |
| 45 von (E) 3 | 45 von (CE) 2 | 10 | - | 6 | (erfindungsgemäß) |
| 45 von (E) 4 | 45 von (CE) 2 | - | 10 | 7 | (erfindungsgemäß) |
| 45 von (E) 4 | 45 von (CE) 2 | 10 | - | 8 | (erfindungsgemäß) |
| 45 von (E) 5 | 45 von (CE) 3 | - | 10 | 9 | (erfindungsgemäß) |
| 45 von (E) 5 | 45 von (CE) 3 | 10 | - | 10 | (erfindungsgemäß) |
| 45 von (E) 6 | 45 von (CE) 3 | - | 10 | 11 | (erfindungsgemäß) |
| 45 von (E) 6 | 45 von (CE) 3 | 10 | - | 12 | (erfindungsgemäß) |
| 45 von (E) 7 | 45 von (CE) 4 | - | 10 | 13 | (erfindungsgemäß) |
| 45 von (E) 7 | 45 von (CE) 4 | 10 | - | 14 | (erfindungsgemäß) |
| 45 von (E) 8 | 45 von (CE) 4 | - | 10 | 15 | (erfindungsgemäß) |
| 45 von (E) 8 | 45 von (CE) 4 | 10 | - | 16 | (erfindungsgemäß) |

Tabelle 2b: nicht erfindungsgemäße Zubereitungen (Z)

| Produkte | Zubereitung (Z) |
|----------------------|----------------------------|
| RUCO-GUARD AFB6 conc | 17 (nicht erfindungsgemäß) |
| Frepell 1225 | 18 (nicht erfindungsgemäß) |
| Phobotex APK | 19 (nicht erfindungsgemäß) |
| Xiameter MEM-0075 | 20 (nicht erfindungsgemäß) |

Tabelle 3a: Zwangssapplikation auf Baumwoll-Popeline, 155g/m²; Ausrüstungsergebnisse

Einsatzmenge von Zubereitung (Z) 40g/l in Wasser

Flottenaufnahme: 80%

Trocknung und Kondensation: 2 Minuten bei 170°C

| | | erfindungsgemäß | | | | | | | | | | | | nicht erfindungsgemäß | | | | | | | |
|--|-----|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|----|----|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 |
| Zubereitung (Z) gemäß Tab. 2a/2b | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 |
| AATCC Standard Test Method 22 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 90 | 90 |
| DIN 53 888 Abperleffekt | 4 | 5 | 4 | 4 | 3 | 4 | 4 | 5 | 2 | 3 | 4 | 5 | 4 | 5 | 4 | 5 | 2 | 3 | 5 | 1 | 2 |
| DIN 53 888 Wasser- aufnahme in % | 20 | 14 | 22 | 26 | 24 | 23 | 20 | 16 | 28 | 25 | 21 | 16 | 22 | 15 | 31 | 26 | 12 | 41 | 35 | 38 | |
| AATCC Standard Test Method 22 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 80 | 80 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 70 | 70 | 70 | |
| Nach 10 x 60°C- Waschen* | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

* = gemäß EN ISO 6330:2000; Tumblertrocknung (70°C)

Tabelle 3b: Zwangssapplikation auf PES Gewebe, 75 g/m²; Ausrüstungsergebnisse

Einsatzmenge von Zubereitung (Z) 40g/l in Wasser

Flottenaufnahme: 80%

Trocknung und Kondensation: 2 Minuten bei 170°C

| | | erfindungsgemäß | | | | | | | | | | nicht erfindungsgemäß | | | | | | | | | |
|----------------------------------|-----|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 |
| Zubereitung (Z) gemäß Tab. 2a/2b | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AATCC Standard Test Method 22 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| DIN 53 888 Abperleffekt | 5 | 5 | 4 | 5 | 4 | 5 | 5 | 5 | 4 | 4 | 4 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 4 | 4 | 4 | 5 | 2 |
| DIN 53 888 Wasseraufnahme in % | 15 | 11 | 19 | 14 | 19 | 12 | 14 | 12 | 21 | 18 | 14 | 13 | 13 | 11 | 11 | 21 | 20 | 10 | 29 | 32 | 26 |
| AATCC Standard Test Method 22 | 100 | 100 | 90 | 100 | 100 | 90 | 100 | 100 | 90 | 100 | 100 | 90 | 100 | 100 | 90 | 100 | 100 | 70 | 70 | 80 | |
| Nach 10 x 60°C-Wäscherei* | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

* = gemäß EN ISO 6330:2000; Tumblertrocknung (70°C)

Tabelle 3c: Sprayapplikation auf Polyestergewebe, einseitig laminiert mit Polyesterfolie, 125 g/m²Ausrüstungsergebnis und Atmungsaktivität (g/m²/24h) vor und nach Lagerung

Einsatzmenge von Zubereitung (Z) 40g/l in Wasser

Flottenaufnahme: 80%

5 Trocknung und Kondensation: 2 Minuten bei 170°C

| | | erfindungsgemäß | | | | | | | | | | | | nicht erfindungsgemäß | | | | | | | |
|--|------|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----------------------|------|------|------|------|------|------|----|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 |
| Zubereitung (Z) gemäß Tab. 2a/2b | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| AATCC Standard | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 90 | 100 | |
| Method 22 Test | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Original Atmungsaktivität JIS L 1099 Method B2 | 7856 | 8512 | 9246 | 8632 | 7985 | 8647 | 9254 | 7968 | 8347 | 8047 | 7583 | 9224 | 8547 | 8145 | 9158 | 8025 | 7941 | 9784 | 3226 | 8032 | |
| AATCC Standard | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 90 | 100 | |
| Method 22 Test | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Atmungsaktivität JIS L 1099 Method B2 | 7653 | 8045 | 8268 | 7871 | 7654 | 8207 | 8635 | 7057 | 8197 | 7640 | 7045 | 8067 | 7952 | 7421 | 8547 | 7057 | 7819 | 1099 | 2488 | 7354 | |
| Abnahme in % | 3% | 5% | 11% | 9% | 4% | 5% | 7% | 11% | 2% | 5% | 7% | 13% | 7% | 9% | 7% | 12% | 2% | 89% | 23% | 8% | |

Tabelle 4: Zwangssapplikation auf PES Gewebe, 75 g/m²

anschließend Haftungsversuche mit Klebevlies

Einsatzmenge von Zubereitung (Z) 40g/l in Wasser

Flottenaufnahme: 80%

5 Trocknung und Kondensation: 2 Minuten bei 170°C

Verpressung mit Klebevlies: 20 Sekunden 120°C, 2,5 bar

| | erfindungsgemäß | | | | | | | | | | nicht erfindungsgemäß | | | | | | | | | |
|----------------------------------|-----------------|------|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|------|-----------------------|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Zubereitung (Z) gemäß Tab. 2a/2b | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 |
| Kraft nach DIN 54310 * | 9,5 | 10,1 | 9,6 | 8,9 | 9,1 | 11,2 | 8,1 | 9,0 | 9,7 | 10,2 | 9,8 | 9,1 | 11,1 | 9,8 | 9,5 | 8,8 | 6,0 | 5,2 | 4,6 | 0,8 |

* Trennkraft

10 Einspannlänge 200 mm

Vormeßweglänge 20 mm

Prüfgeschwindigkeit 230 mm

Meßweg 230 mm

Tabelle 5: Mischungsverhältnisse der erfindungsgemäßien Zubereitungen (Z)

| | | Zubereitung (Z) | | |
|---|------------------------|--|-------------------------|--------------------------|
| Gew. Teile [%] Emulsion (E), enthaltend | Komponente (1) und (5) | Gew. Teile [%] Copolymeremulsion (CE) enthaltend | Gew. Teile [%] (CDI) | Gew. Teile [%] Wasser |
| 45 von (E) 1 | 45 von (CE) 1 | 10 (CDI) 1 | - | 21 (erfindungsgemäß) |
| 45 von (E) 2 | 45 von (CE) 1 | 10 (CDI) 2 | - | 22 (erfindungsgemäß) |

Tabelle 6: Zwangsapplikation auf Baumwoll-Popeline, 155 g/m²,

Ausrüstungsergebnisse

- 5 Einsatzmenge von Zubereitung (Z): 40 g/l in Wasser
 Flottenaufnahme: 80 %
 Trocknung und Kondensation: 2 Minuten bei 170 °C

| | | erfindungsgemäß | |
|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------|-----|
| Zubereitung (Z) gemäß Tab. 5 | | 21 | 22 |
| Original | AATCC Standard Test Method 22 | 100 | 100 |
| | DIN 53 888 Abperleffekt | 5 | 5 |
| | DIN 53 888 Wasseraufnahme in % | 17 | 16 |
| Nach 10 x 60 °C- Wäschchen * | AATCC Standard Test Method 22 | 90 | 90 |
| | | | |

Tabelle 7: Zwangsapplikation auf PES Gewebe, 75 g/m²

Ausrüstungsergebnisse

- 5 Einsatzmenge von Zubereitung (Z): 40 g/l in Wasser
 Flottenaufnahme: 80 %
 Trocknung und Kondensation: 2 Minuten bei 170 °C

| | | erfindungsgemäß | |
|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------|-----|
| Zubereitung (Z) gemäß Tab. 5 | | 21 | 22 |
| Original | AATCC Standard Test Method 22 | 100 | 100 |
| | DIN 53 888 Abperleffekt | 5 | 5 |
| | DIN 53 888 Wasseraufnahme in % | 12 | 11 |
| Nach 10 x 60 °C- Wäschchen * | AATCC Standard Test Method 22 | 100 | 100 |
| | | | |

Tabelle 8: Sprayapplikation auf Polyestergewebe, einseitig laminiert mit Polyesterfolie, 125 g/m²

Ausrüstungsergebnisse und Atmungsaktivität (g/m² / 24 h) vor und nach Lagerung

5

Einsatzmenge von Zubereitung (Z): 40 g/l in Wasser
 Flottenaufnahme: 80 %
 Trocknung und Kondensation: 2 Minuten bei 170 °C

| | | erfindungsgemäß | |
|------------------------------|---------------------------------------|-----------------|------|
| Zubereitung (Z) gemäß Tab. 5 | | 21 | 22 |
| Original | AATCC Standard Test Method 22 | 100 | 100 |
| | Atmungsaktivität JIS L 1099 Method B2 | 8432 | 8158 |
| 7 d, 60 °C | AATCC Standard Test Method 22 | 100 | 100 |
| | Atmungsaktivität JIS L 1099 Method B2 | 8015 | 7796 |
| | Abnahme in % | 5 % | 4 % |

10

Tabelle 9: Zwangsapplikation auf PES Gewebe, 75 g/m², anschließend Haftungsversuche mit Klebevlies

Einsatzmenge von Zubereitung (Z): 40 g/l in Wasser

5 Flottenaufnahme: 80 %

Trocknung und Kondensation: 2 Minuten bei 170 °C

Verpressung mit Klebevlies: 20 Sekunden 120 °C, 2,5 bar

| | erfindungsgemäß | |
|------------------------------|-----------------|-----|
| Zubereitung (Z) gemäß Tab. 5 | 21 | 22 |
| Kraft nach DIN 54310 * | 9,0 | 8,5 |

10 * Trennkraft

Einspannlänge 200 mm

Vormessweglänge 20 mm

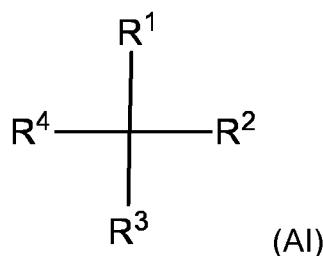
Prüfgeschwindigkeit 230 mm

Messweg 230 mm

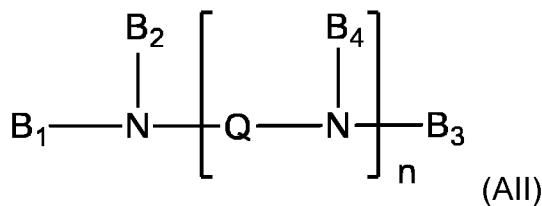
Ansprüche

5 1. Zubereitung (Z), umfassend

(1) mindestens ein Umsetzungsprodukt (S), erhältlich durch Umsetzen
mindestens einer Verbindung (A) der Formel



10 und/oder



wobei $R^1 - X - Y - Z$ oder $-Z$ ist, mit

15

$X = -(CH_2)_n -$,

$Y = \begin{array}{c} -O-C- \\ \parallel \\ O \end{array}$ oder $\begin{array}{c} -O-C-NH- \\ \parallel \\ O \end{array}$,

20

$Z = -(CH_2)_m - CH_3$,

$\begin{array}{c} -(CH_2)_n -(OCH_2CH_2)_n -(COCH_2CH)_n - OH \\ | \\ CH_3 \end{array}$ ist,

R^3 $-X-Y-Z$, $-Z$ oder $-Y-Z$ ist, mit der Maßgabe, dass im Falle der Bedeutung

$-Y-Z$ im Rest R^2 n durch n'' ersetzt ist,

5 R^4 $-X-Y-Z$ oder $-(CH_2)_nH$ ist,

B^1 $-V-W-Z$ oder $-Z$ ist, mit

$V = -(CH_2)_n-$ oder $\begin{array}{c} -CH_2CH- \\ | \\ CH_3 \end{array}$,

10

$W = \begin{array}{c} -O-C=O \\ | \\ O \end{array}$, $\begin{array}{c} -N-C=O \\ | \\ H \end{array}$, $\begin{array}{c} -N \\ | \\ C=O \\ | \\ N \end{array}$,

$\begin{array}{c} -N-C=O-N \\ | \\ H \end{array}$ oder $\begin{array}{c} -O-C=O-N \\ | \\ O \end{array}$,

15

$B^2 = -(CH_2)_n-NH_2$, oder $-(CH_2CH_2O)_n-(CH_2CHO)_n-H$



ist,

$B^3 = -V-W-Z$, $-Z$ oder $\begin{array}{c} -C-Z \\ | \\ O \end{array}$ ist,

20

$B^4 = -V-W-Z$ oder $\begin{array}{c} -C^{20}Z \\ | \\ O \end{array}$ ist,

$Q = -(CH_2)_n-$ ist und

n , n' , n'' , n''' und m jeweils unabhängig voneinander eine ganze Zahl ist, mit

25

$n = 0-2$,

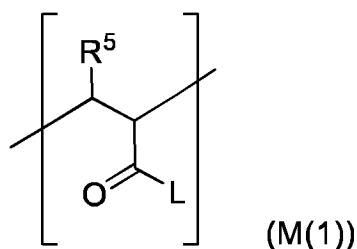
n' = 0-4,
 n'' = 1-4,
 n''' = 0-4 und
 m = 8-30, bevorzugt 10-26, stärker bevorzugt 10-22,

5

mit mindestens einem nicht blockierten oder zumindest teilweise blockierten Di-, Tri- oder Polyisocyanat (IC), wobei der Anteil an freien Isocyanat (NCO)-Gruppen im Polyisocyanat (IC) zwischen 1,8 und 10 pro Mol liegt,

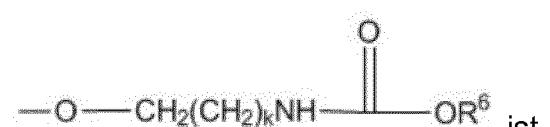
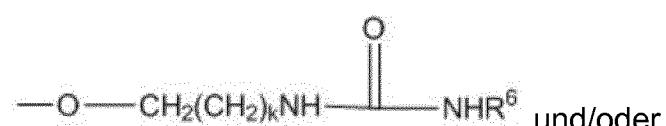
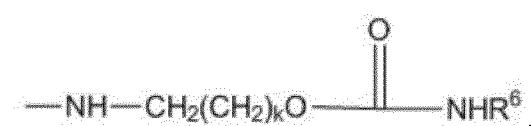
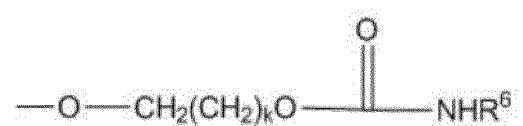
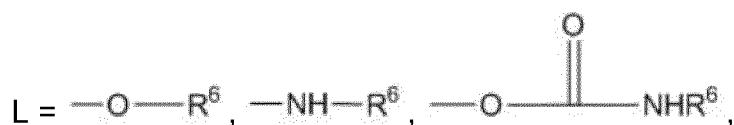
10

(2) mindestens ein Copolymer (C) umfassend mindestens einen Baustein der Formel

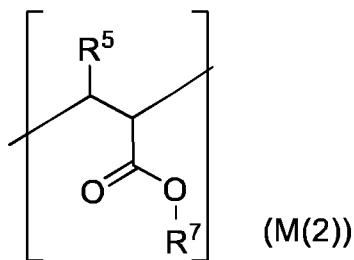


15

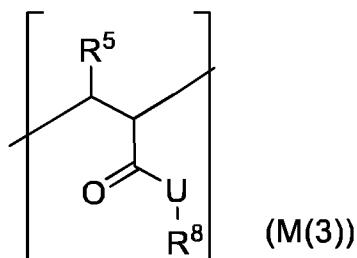
wobei



20



und/oder



5

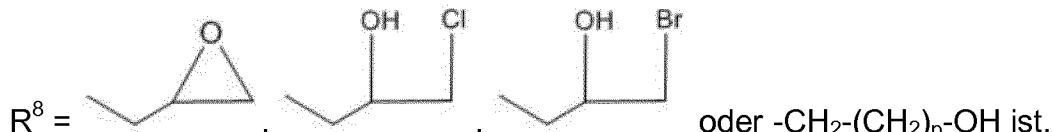
wobei

R^5 -H oder $-CH_3$ ist,

10 R^6 ein C_{12} - C_{40} -Kohlenwasserstoffrest ist,

R^7 ein linearer oder verzweigter aliphatischer C_1 - C_8 -Kohlenwasserstoffrest ist,

$U = -O-$ oder $-NH-$ ist,



15 und k und p jeweils unabhängig voneinander eine ganze Zahl ist mit

$k = 1-5$ und

$p = 0-10$.

20 (3) gegebenenfalls mindestens ein nicht blockiertes oder zumindest teilweise blockiertes Di-, Tri- oder Polyisocyanat (IC),

(4) gegebenenfalls Wasser und/oder mindestens ein organisches Lösungsmittel und

- (5) gegebenenfalls mindestens eine oberflächenaktive Substanz.
2. Zubereitung (Z) nach Anspruch 1, wobei diese frei von Fluorverbindungen
5 ist.
3. Zubereitung (Z) nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Komponente (1) 10-90 Gew.-%, bevorzugt 20-80 Gew.-%, stärker bevorzugt 25-65 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzubereitung (Z) ausmacht.
- 10 4. Zubereitung (Z) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Komponente (2) 10-90 Gew.-%, bevorzugt 20-80 Gew.-%, stärker bevorzugt 30-70 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzubereitung (Z) ausmacht.
- 15 5. Zubereitung (Z) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Komponente (3) 0-50 Gew.-%, bevorzugt 5-35 Gew.-%, stärker bevorzugt 10-25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzubereitung (Z) ausmacht.
- 20 6. Zubereitung (Z) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Komponente (4) 20-99,9 Gew.-%, bevorzugt 40-99,8 Gew.-%, stärker bevorzugt 50-99 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzubereitung (Z) ausmacht.
- 25 7. Zubereitung (Z) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Komponente (5) 0-20 Gew.-%, bevorzugt 1-20 Gew.-%, stärker bevorzugt 2-15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (1), (2) und ggf. (3) und/oder ggf. (5) ausmacht.
- 30 8. Zubereitung (Z) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Komponente (2) 30-90 Mol.-%, bevorzugt 40-85 Mol.-%, stärker bevorzugt 50-80 Mol.-%, des Bausteins M(1) enthält.

9. Zubereitung (Z) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Komponente (2) 5-65 Mol-%, bevorzugt 10-55 Mol-%, stärker bevorzugt 16-49 Mol-%, des Bausteins M(2) enthält.

5 10. Zubereitung (Z) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Komponente (2) 0,1-8 Mol-%, bevorzugt 0,5-5 Mol-%, stärker bevorzugt 1-4 Mol-%, des Bausteins M(3) enthält.

10 11. Zubereitung (Z) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Komponente (2) 30-90 Mol-% des Bausteins M(1), 5-65 Mol-% des Bausteins M(2) und 0,1-5 Mol-% des Bausteins M(3) enthält.

15 12. Zubereitung (Z) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei für das Umsetzungsprodukt (S) das molare Verhältnis von freien Isocyanat (NCO)-Gruppen im Polyisocyanat (IC) zu Isocyanat-reaktiven Gruppen in Verbindung (A) auf 1:1 bis 1:1,3, bevorzugt 1 bis 1,1 eingestellt ist.

13. Zubereitung (Z) nach Anspruch 12, wobei die Isocyanat-reaktiven Gruppen Hydroxygruppen und/oder primäre Aminogruppen sind.

20 14. Zubereitung (Z) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Verbindung (A) hydrophob ist.

25 15. Zubereitung (Z) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Isocyanat (IC) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 2,4-Toluylendiisocyanat, 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), höherkettigen Homologen des Diphenylmethandiisocyanates (Polymer-MDI), 4-Methyl-cyclohexan-1,3-diisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat-Trimere, Hexamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat-Trimere, Isophorondiisocyanat, Isophorondiisocyanat-Trimere, 2,2,4- oder 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethylendiisocyanat, Dimerdiisocyanat und Mischungen, wie z.B. Mischungen aus MDI und Polymer-MDI, sowie Derivaten davon.

16. Zubereitung (Z) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das organische Lösungsmittel gemäß Komponente (4) ausgewählt ist aus Estern, z.B. Ethylacetat, n-Propylacetat, Isopropylacetat, n-Butylacetat, Isobutylacetat oder Amylacetat, Ketonen, z.B. Aceton, Methylethylketon und gesättigten Kohlenwasserstoffen, wie z.B. n-Hexan, n-Heptan oder n-Oktan.
17. Zubereitung (Z) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Komponente (5) ausgewählt ist aus anionischen, kationischen und nicht-ionischen Tensiden.
18. Zubereitung (Z) nach einem der Ansprüche 1-17, ferner umfassend mindestens ein Umsetzungsprodukt (CDI), erhältlich durch folgende Schritte
 - a) Bereitstellen mindestens eines Di-, Tri- oder Polyisocyanats (IC),
 - b) Umsetzen von (IC) mit mindestens einer organischen Verbindung (O), die mindestens eine Isocyanat-reaktive Gruppe enthält, wobei das molare Verhältnis von Isocyanatgruppen zu Isocyanat-reaktiven Gruppen auf 10:1 bis 3:2, bevorzugt 4:1 bis 2:1, eingestellt ist, und
 - c) Carbodiimidisieren der nach Schritt b) vorliegenden Produkte mit einem Katalysator bei Temperaturen von 25-150 °C, bevorzugt 40-100 °C.
19. Zubereitung (Z) nach einem der Ansprüche 1-17, ferner umfassend mindestens ein Umsetzungsprodukt (CDI), erhältlich durch folgende Schritte
 - a) Bereitstellen mindestens eines Di-, Tri- oder Polyisocyanats (IC),
 - b) Carbodiimidisieren von (IC) mit einem Katalysator bei Temperaturen von 25-150 °C, bevorzugt 40-100 °C, und
 - c) Umsetzen der nach Schritt b) vorliegenden Produkte mit mindestens einer organischen Verbindung (O), die mindestens eine Isocyanat-reaktive Gruppe enthält, wobei das molare Verhältnis von Isocyanatgruppen zu Isocyanat-reaktiven Gruppen auf ein Verhältnis

von 1:1 eingestellt ist.

20. Zubereitung (Z) nach einem der Ansprüche 18-19, wobei die organische Verbindung (O) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Monoamin, 5 Monoalkohol, Diamin, Diol, Polyamin und Polyol, bevorzugt Monoamin, Monoalkohol, Diamin und Diol.
21. Zubereitung (Z) nach einem der Ansprüche 18-20, wobei die organische Verbindung (O) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 10 R^9 -OH,
 R^9 -NH₂,
HO- R^{10} -OH und
 $H_2N-R^{10}-NH_2$, wobei
 R^9 ein gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 12-40 Kohlenstoffatomen ist, der gegebenenfalls mindestens eine Gruppe 15 ausgewählt aus -CO-O-, -CO-, -CO-NH- und -O- enthalten kann und gegebenenfalls substituiert ist mit mindestens einer Polyalkylenoxid-, kationischen, anionischen und/oder amphoteren Gruppe, und
 R^{10} ein gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 12-40 Kohlenstoffatomen ist, der gegebenenfalls mindestens eine Gruppe 20 ausgewählt aus -CO-O-, -CO-, -CO-NH- und -O- enthalten kann und gegebenenfalls substituiert ist mit mindestens einer Polyalkylenoxid-, kationischen, anionischen und/oder amphoteren Gruppe.
22. Zubereitung (Z) nach Anspruch 21, wobei die kationische Gruppe ausgewählt ist aus einer Ammoniumgruppe.
23. Zubereitung (Z) nach Anspruch 21, wobei die anionische Gruppe ausgewählt ist aus Carboxylat, Sulfonat und/oder Phosphat.
24. Zubereitung (Z) nach Anspruch 21, wobei die amphoter Gruppe ausgewählt ist aus einem Betain und/oder Sulfobetain.
25. Zubereitung (Z) nach einem der Ansprüche 20-24, wobei der Monoalkohol

ausgewählt ist aus Cetylalkohol, Stearylalkohol, Behenylalkohol, Glycerindistearat, Glycerindibehenat, Pentaerythrittristearat, Sorbitantristearat, Triethanolamindistearat und Mischungen davon.

- 5 26. Zubereitung (Z) nach einem der Ansprüche 20-24, wobei das Monoamin ausgewählt ist aus Stearylamin, Distearylamin, Umsetzungsprodukten aus Diethanolamin mit Fettsäuren, und Mischungen davon.
- 10 27. Zubereitung (Z) nach einem der Ansprüche 20-24, wobei das Diamin ausgewählt ist aus Dimerfettsäurediaminen.
28. Zubereitung (Z) nach einem der Ansprüche 20-24, wobei das Diol ausgewählt ist aus Dimerfettsäurediolen.
- 15 29. Zubereitung (Z) nach einem der Ansprüche 18-28, wobei der Katalysator zum Carbodiimidisieren ausgewählt ist aus Phospholenoxiden, insbesondere 3-Methyl-1-phenyl-2-phospholenoxid, 1-Methyl-3-phospholenoxid, 1-Methyl-2-phospholenoxid, 1,3-Dimethyl-2-phospholenoxid und 1,3-Dimethyl-3-phospholenoxid, und Quecksilberverbindungen.
- 20 30. Zubereitung (Z) nach einem der Ansprüche 18-29, wobei das Umsetzungsprodukt (CDI) 1-50 Gew.-%, bevorzugt 5-35 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzubereitung ausmacht.
- 25 31. Verwendung einer Zubereitung (Z) gemäß einem der Ansprüche 1-30 als Hydrophobierungsmittel.
- 30 32. Verwendung der Zubereitung (Z) nach Anspruch 31 als Hydrophobierungsmittel auf Flächengebilden, insbesondere textilen Substraten, Papier, Leder und mineralischen Flächengebilden.
33. Verwendung der Zubereitung (Z) nach Anspruch 31 als Additiv in Farben, Lacken oder Putzen.

34. Verfahren zur Hydrophobierung von Substraten, umfassend Aufbringen der Zubereitung (Z) nach einem der Ansprüche 1-30 auf ein Substrat, bevorzugt ein Flächengebiilde, stärker bevorzugt ein textiles Substrat, Papier, Leder oder mineralisches Substrat.

5

35. Verfahren nach Anspruch 34, wobei das Aufbringen mittels Sprühen, Tauchen, Tränken, Streichen oder durch Schwammauftrag erfolgt.

36. Verfahren nach Anspruch 34 oder 35, wobei die Zubereitung (Z) mittels Zwangsapplikation oder im Ausziehverfahren auf ein textiles Substrat aufgebracht wird.

10

37. Verfahren nach einem der Ansprüche 34 bis 36, wobei die Zubereitung (Z) auf ein bereits gewaschenes textiles Substrat aufgebracht wird.

15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/066994

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

| | | | | | |
|------------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|
| INV. | C08G18/79 | C08G18/10 | C08G18/28 | C09D175/02 | C09D175/04 |
| D06M13/395 | | C08G18/71 | C08G18/32 | C08G18/36 | C08L75/04 |
| D06M15/564 | | | | | |

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)

C08G C09D D06M C08L C08F

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | US 2005/085573 A1 (SANDNER BERNHARD [DE] ET AL) 21 April 2005 (2005-04-21) claims 1-8; examples 1-15; tables 1-3 ----- A WO 2016/000830 A1 (ARCHROMA IP GMBH [CH]) 7 January 2016 (2016-01-07) cited in the application examples 1-10; table 1 paragraph [0011] ----- | 1-37 1-37 |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family 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 application or patent 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

Date of mailing of the international search report

7 September 2017

19/09/2017

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Sütterlin, Martin

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/066994

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|----|------------------|
| US 2005085573 | A1 21-04-2005 | AT 401449 | T | 15-08-2008 |
| | | AU 2003219053 | A1 | 29-09-2003 |
| | | DE 10211549 | A1 | 09-10-2003 |
| | | DK 1485533 | T3 | 01-12-2008 |
| | | EP 1485533 | A1 | 15-12-2004 |
| | | HK 1066984 | A1 | 05-09-2008 |
| | | US 2005085573 | A1 | 21-04-2005 |
| | | WO 03078725 | A1 | 25-09-2003 |
| <hr/> | | | | |
| WO 2016000830 | A1 07-01-2016 | CN 106536622 | A | 22-03-2017 |
| | | CN 106661303 | A | 10-05-2017 |
| | | CN 106661822 | A | 10-05-2017 |
| | | DE 15734300 | T1 | 03-08-2017 |
| | | DE 15734579 | T1 | 17-08-2017 |
| | | DE 15736193 | T1 | 17-08-2017 |
| | | EP 3164425 | A1 | 10-05-2017 |
| | | EP 3164426 | A1 | 10-05-2017 |
| | | EP 3164427 | A1 | 10-05-2017 |
| | | JP 2017521517 | A | 03-08-2017 |
| | | JP 2017521518 | A | 03-08-2017 |
| | | KR 20170026518 | A | 08-03-2017 |
| | | KR 20170026578 | A | 08-03-2017 |
| | | KR 20170026579 | A | 08-03-2017 |
| | | TW 201615728 | A | 01-05-2016 |
| | | TW 201627383 | A | 01-08-2016 |
| | | TW 201638194 | A | 01-11-2016 |
| | | US 2017130394 | A1 | 11-05-2017 |
| | | US 2017158850 | A1 | 08-06-2017 |
| | | US 2017204558 | A1 | 20-07-2017 |
| | | WO 2016000829 | A1 | 07-01-2016 |
| | | WO 2016000830 | A1 | 07-01-2016 |
| | | WO 2016000831 | A1 | 07-01-2016 |
| <hr/> | | | | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/066994

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C08G18/79 C08G18/10 C08G18/28 C09D175/02 C09D175/04
 D06M13/395 C08G18/71 C08G18/32 C08G18/36 C08L75/04
 D06M15/564

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C08G C09D D06M C08L C08F

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A | US 2005/085573 A1 (SANDNER BERNHARD [DE] ET AL) 21. April 2005 (2005-04-21) Ansprüche 1-8; Beispiele 1-15; Tabellen 1-3 ----- A WO 2016/000830 A1 (ARCHROMA IP GMBH [CH]) 7. Januar 2016 (2016-01-07) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 1-10; Tabelle 1 Absatz [0011] ----- | 1-37 |
| | | 1-37 |



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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

7. September 2017

19/09/2017

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Sütterlin, Martin

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/066994

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|----|-------------------------------|
| US 2005085573 | 21-04-2005 | AT 401449 | T | 15-08-2008 |
| | | AU 2003219053 | A1 | 29-09-2003 |
| | | DE 10211549 | A1 | 09-10-2003 |
| | | DK 1485533 | T3 | 01-12-2008 |
| | | EP 1485533 | A1 | 15-12-2004 |
| | | HK 1066984 | A1 | 05-09-2008 |
| | | US 2005085573 | A1 | 21-04-2005 |
| | | WO 03078725 | A1 | 25-09-2003 |
| <hr/> | | | | |
| WO 2016000830 | 07-01-2016 | CN 106536622 | A | 22-03-2017 |
| | | CN 106661303 | A | 10-05-2017 |
| | | CN 106661822 | A | 10-05-2017 |
| | | DE 15734300 | T1 | 03-08-2017 |
| | | DE 15734579 | T1 | 17-08-2017 |
| | | DE 15736193 | T1 | 17-08-2017 |
| | | EP 3164425 | A1 | 10-05-2017 |
| | | EP 3164426 | A1 | 10-05-2017 |
| | | EP 3164427 | A1 | 10-05-2017 |
| | | JP 2017521517 | A | 03-08-2017 |
| | | JP 2017521518 | A | 03-08-2017 |
| | | KR 20170026518 | A | 08-03-2017 |
| | | KR 20170026578 | A | 08-03-2017 |
| | | KR 20170026579 | A | 08-03-2017 |
| | | TW 201615728 | A | 01-05-2016 |
| | | TW 201627383 | A | 01-08-2016 |
| | | TW 201638194 | A | 01-11-2016 |
| | | US 2017130394 | A1 | 11-05-2017 |
| | | US 2017158850 | A1 | 08-06-2017 |
| | | US 2017204558 | A1 | 20-07-2017 |
| | | WO 2016000829 | A1 | 07-01-2016 |
| | | WO 2016000830 | A1 | 07-01-2016 |
| | | WO 2016000831 | A1 | 07-01-2016 |
| <hr/> | | | | |