(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
25. Februar 2016 (25.02.2016)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/026737 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08J 3/03 (2006.01) *D06M 15/643* (2006.01)
D06M 13/507 (2006.01) *C08L 83/08* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/068478

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. August 2015 (11.08.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2014 216 380.3
19. August 2014 (19.08.2014) DE

(71) Anmelder: **WACKER CHEMIE AG** [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(72) Erfinder: **WIMMER, Franz**; Asternweg 1a, 84489 Burghausen (DE). **BECKER, Richard**; Klausenstraße 15, 84489 Burghausen (DE).

(74) Anwälte: **FRITZ, Helmut** et al.; Wacker Chemie AG, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

WO 2016/026737 A1

(54) **Title**: EMULSIONS OF AMINOSILOXANES AND SILICATES

(54) **Bezeichnung** : EMULSIONEN VON AMINOSILOXANEN UND SILICATEN

(57) **Abstract**: The invention relates to oil-in-water emulsions, which contain (i) 100 parts by weight of a polydimethylsiloxane (P), which has aminoalkyl groups and an amine value of at least 0.1 mEq/g polydimethylsiloxane (P) and which is constructed of units of general formula (I): $R^1{}_aR^2{}_bSiO_{(4-a-b/2)}$, in which R^2 means aminoalkyl residues of general formula (II): $-R^3-NR^4R^5$, and R, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, a, and b have the meanings specified in claim 1, (ii) protonation agent, (iii) 1 to 80 parts by weight of a silicate compound, (iv) water, and (v) at most 5 parts by weight of emulsifier. The invention further relates to the use thereof to treat porous or non-porous, absorbent or non-absorbent substrates.

(57) **Zusammenfassung**: Gegenstand der Erfindung sind Öl-in-Wasser Emulsionen, die (i) 100 Gew.-Teile eines Aminoalkylgruppen aufweisenden Polydimethylsiloxans (P) mit einer Aminzahl von mindestens 0,1 mequiv/g Polydimethylsiloxan (P), aufgebaut aus Einheiten der allgemeinen Formel (I): $R^1{}_aR^2{}_bSiO_{(4-a-b/2)}$, in der R^2 Aminoalkylreste der allgemeinen Formel (II): $-R^3-NR^4R^5$, und R, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, a und b die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen, (ii) Protonierungsmittel, (iii) 1 bis 80 Gew.-Teile einer Silicatverbindung, (iv) Wasser und (v) höchstens 5 Gew.-Teile Emulgator enthalten; sowie deren Verwendung zur Behandlung von porösen oder nicht porösen, saugfähigen oder nicht saugfähigen Substraten.

Emulsionen von Aminosiloxanen und Silicaten

Die Erfindung betrifft Öl-in-Wasser Emulsionen von Aminoalkylgruppen aufweisendem Polydimethylsiloxan und Silicaten und deren Verwendung zur Behandlung von Substraten.

In der DE 102004040266 sind Öl-in-Wasser Emulsionen von Aminosiloxanen beschrieben, die zur hydrophobierenden Behandlung von porösen oder nicht porösen, saugfähigen oder nicht saugfähigen Substraten eingesetzt werden können. Nachteil dieser Emulsionen ist, dass die Wasserabweisung damit noch nicht ausreichend gut ist. Dies drückt sich in einem unzureichenden Abschneiden im Spray Test nach DIN EN 24920 aus.

Aufgabe war, Emulsionen auf Basis von Aminosiloxanen bereitzustellen, welche verbesserte Wasserabweisung in Hinblick auf die Testmethode Spray Test aufweisen.

Gegenstand der Erfindung sind Öl-in-Wasser Emulsionen, die

(i) 100 Gew.-Teile eines Aminoalkylgruppen aufweisenden Polydimethylsiloxans (P) mit einer Aminzahl von mindestens 0,1 mequiv/g Polydimethylsiloxan (P), aufgebaut aus Einheiten der allgemeinen Formel I

$$R^1_aR^2_bSiO_{(4-a-b/2)} \qquad (I),$$

in der

R^1 unsubstituierte oder mit Halogenen substituierte Alkylreste mit 1-40 Kohlenstoffatomen, Reste -OR oder -OH,

R unsubstituierte oder mit Halogenen substituierte Alkylreste mit 1-40 Kohlenstoffatomen,

R^2 Aminoalkylreste der allgemeinen Formel II

$$-R^3-NR^4R^5 \qquad (II),$$

R^3 zweiwertige Kohlenwasserstoffreste mit 1-40 Kohlenstoffatomen,

R^4, $R^{4'}$ einwertige Kohlenwasserstoffreste mit 1-40 Kohlenstoffatomen oder H,

R^5 einen Rest der allgemeinen Formel III

$$-(R^6-NR^4)_xR^4 \qquad (III),$$

R^6 einen zweiwertigen Rest der allgemeinen Formel IV

$$-(CR^{4'}R^{4'}-)_y \qquad (IV),$$

x den Wert 0 oder einen Wert von 1 bis 40,

y den Wert 1 oder 2,

a den Wert 0, 1, 2 oder 3,

b den Wert 0, 1, 2 oder 3 und

a+b einen durchschnittlichen Wert von 1,5 bis 2,5 bedeuten,

wobei höchstens 20 mol% der Reste R^1 OH oder OR sind,

(ii) Protonierungsmittel,

(iii) 1 bis 80 Gew.-Teile einer Silicatverbindung, die ausgewählt wird aus dem Tetraalkoxysilicat der allgemeinen Formel V

$$R^7O_4Si \qquad (V),$$

und einer Polysilicatverbindung die mindestens 80 Mol-% Einheiten der allgemeinen Formeln VI und VII und mindestens 2 Einheiten der allgemeinen Formel VI

$R^7O_3SiO_{1/2}$ (VI),

$R^7O_2SiO_{2/2}$ (VII),

aufweist und deren Gemischen, wobei

R^7 unsubstituierte oder mit Halogenen substituierte Kohlenwasserstoffreste mit 1-18 Kohlenstoffatomen bedeuten,

(iv) Wasser und

(v) höchstens 5 Gew.-Teile Emulgator enthalten.

Die Emulsionen sind ohne weiteren Zusatz anderer stabilisierender Inhaltsstoffe, wie Emulgatoren oder Silicon-Polyether-Copolymer-Emulgatoren homogen, stabil und verdünnungsstabil. Sie enthalten vorzugsweise höchstens 3, besonders bevorzugt höchstens 1, insbesondere höchstens 0,1 Gew.-Teile Emulgator.
Die Emulsionen zeigen hervorragende Wasserabweisung auf vielen Substraten, insbesondere Fasern und Textilien. Der Test nach DIN EN 24920 an den mit den Emulsionen behandelten Textilien fällt sehr gut aus.
Ferner zeigen die mit den Emulsionen behandelten Substrate verbesserte Schmutzabweisung.

Die Alkylreste R^1 und R können linear, zyklisch, verzweigt, gesättigt oder ungesättigt sein. Vorzugsweise weisen die Alkylreste R^1 und R 1-18 Kohlenstoffatome, insbesondere 1 bis 6 Kohlenstoffatome auf, besonders bevorzugt sind Methylrest oder Ethylrest. Bevorzugte Halogensubstituenten sind Fluor und Chlor. Besonders bevorzugte Reste R^1 sind Methylrest, Methoxirest, Ethoxirest oder -OH.

Die zweiwertigen Kohlenwasserstoffreste R^3 können halogensubstituiert, linear, zyklisch, verzweigt, aromatisch, gesättigt oder ungesättigt sein. Vorzugsweise weisen die Reste R^3 1 bis 6 Kohlenstoffatome auf, besonders bevorzugt sind Alkylenreste, insbesondere Propylen. Bevorzugte Halogensubstituenten sind Fluor und Chlor.

Die einwertigen Kohlenwasserstoffreste R^4 und $R^{4'}$ können unterschiedliche Bedeutungen aufweisen. Die einwertigen Kohlenwasserstoffreste R^4, $R^{4'}$ können halogensubstituiert, linear, zyklisch, verzweigt, aromatisch, gesättigt oder ungesättigt sein. Vorzugsweise weisen die Reste R^4, $R^{4'}$ 1 bis 6 Kohlenstoffatome auf, besonders bevorzugt sind Alkylreste. Bevorzugte Halogensubstituenten sind Fluor und Chlor. Besonders bevorzugte Substituenten R^4, $R^{4'}$ sind Methyl, Ethyl, Cyclohexyl und H.

Vorzugsweise beträgt **b** den Wert 0 oder 1. Vorzugsweise beträgt **a+b** einen durchschnittlichen Wert von 1,9 bis 2,2.

Vorzugsweise weist **x** den Wert 0 oder einen Wert von 1 bis 18, besonders bevorzugt 1 bis 6 auf.

Besonders bevorzugte Reste R^2 sind $-CH_2N(R^4)_2$, $-(CH_2)_3N(R^4)_2$, $-(CH_2)_3N(R^4)(CH_2)_2N(R^4)_2$, insbesondere Aminoethylaminopropylrest und Cyclohexylaminopropylrest.

Vorzugsweise ist das Polydimethylsiloxan (P) aufgebaut aus mindestens 3, insbesondere mindestens 10 Einheiten und vorzugsweise höchstens 200 Einheiten der allgemeinen Formel I.

Das Verhältnis von **a** zu **b** ist so gewählt, daß das Polydimethylsiloxan (P) vorzugsweise mindestens eine Aminzahl von 0,1 mequiv/g Polydimethylsiloxan (P), besonders bevorzugt mindestens 0,3 mequiv/g Polydimethylsiloxan (P) aufweist. Die Aminzahl des Polydimethylsiloxans (P) beträgt vorzugsweise höchstens 7 mequiv/g Polydimethylsiloxan (P).

Vorzugsweise sind höchstens 15 mol%, insbesondere höchstens 10 mol% der Reste R^1 OH oder OR. Die Viskosität des Polydimethylsiloxans (P) beträgt vorzugsweise 1 bis 100000 mPa·s, insbesondere 10 bis 10000 mPa·s bei 20°C.

Vorzugsweise enthalten die Emulsionen Hilfsmittel, die ausgewählt werden aus Mono- oder Polyalkoholen und deren Ethern, welche einen Siedepunkt oder Siedebereich von höchstens 260 °C bei 0,10 MPa aufweisen.

Das Protonierungsmittel ist vorzugsweise eine einprotonige oder mehrprotonige, wasserlösliche oder wasserunlösliche, organische oder anorganische Säure, besonders bevorzugt Ameisensäure, Essigsäure, Schwefelsäure, Salzsäure oder Zitronensäure. Protonierungsmittel wird vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 2 Mol Proton pro Mol basisches Stickstoffatom der Reste R^2 zugesetzt.

Die einwertigen Kohlenwasserstoffreste R^7 können halogensubstituiert, linear, zyklisch, verzweigt, aromatisch, gesättigt oder ungesättigt sein. Vorzugsweise weisen die Reste R^7 1 bis 6 Kohlenstoffatome auf, besonders bevorzugt sind Alkylreste und Phenylreste. Bevorzugte Halogensubstituenten sind Fluor und Chlor. Besonders bevorzugte Reste R^7 sind Methyl, Ethyl und Propyl.

Vorzugsweise enthalten die Emulsionen 5 bis 50 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 10 bis 30 Gew.-Teile der Silicatverbindung.

Vorzugsweise enthält die Polysilicatverbindung mindestens 90, insbesondere mindestens 95 Mol-% Einheiten der allgemeinen Formeln VI und VII.

Die restlichen Einheiten der Polysilicatverbindung können beispielsweise Einheiten der allgemeinen Formeln VIII und IX

$$R^7OSiO_{3/2} \quad \text{(VIII)},$$

$$SiO_{4/2} \quad \text{(IX)},$$

sein, wobei R^7 die vorstehenden Bedeutungen aufweist.

Das Wasser ist vollentsalztes oder salzhaltiges Wasser, bevorzugt vollentsalztes Wasser.

Die Öl-in-Wasser Emulsionen können auch noch zusätzlich Siliconharze enthalten, vorzugsweise in Mengen von höchstens 10 Gew.-Teilen, insbesondere höchstens 2 Gew.-Teilen.

Die Öl-in-Wasser Emulsionen können noch weitere Stoffe, wie Konservierungsmittel, Duftstoffe, Rostschutzmittel und Farbstoffe enthalten.

Die Emulsionen können leicht hergestellt werden, durch Zusammengegeben und Vermischen der einzelnen Komponenten in beliebiger Reihenfolge.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der Emulsionen zur Behandlung von porösen oder nicht porösen, saugfähigen oder nicht saugfähigen Substraten, bevorzugt von

Zellulosen, Papier, natürlichen und/oder synthetischen Textilfasern, mineralischen Baumaterialien, Stein, Fliesen, Marmor, Metallen, lackierten Metallen, Glas, Keramiken, Glaskeramik, Kunststoffen, lackierten Kunststoffen, Holz, Laminat, Kork, Gummi, Lederimitat, Leder und kosmetische Anwendungen, wie z. B. Haut und Haar. Besonders bevorzugt ist die Verwendung der Emulsionen zur Imprägnierung von Textilien.

Alle vorstehenden Symbole der vorstehenden Formeln weisen ihre Bedeutungen jeweils unabhängig voneinander auf. In allen Formeln ist das Siliciumatom vierwertig. Die Summe aller Bestandteile der Siliconmischung ergeben 100 Gew.-%.

Die Aminzahl in mequiv/g entspricht der Menge an Stickstoff in mmol in 1g Substanz.
Bestimmt wird die Aminzahl als Anzahl der ml 1N HCl, die zur Neutralisation von 1 g Substanz erforderlich ist.

In den folgenden Beispielen sind, falls jeweils nicht anders angegeben, alle Mengen- und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen, alle Drücke 0,10 MPa (abs.) und alle Temperaturen 20°C.

Beispiele:

Um den Vorteil der beanspruchten Formulierung mit Polysilicatverbindung aufzuzeigen, wird diese im Vergleich zu einer Formulierung mit MQ-Methylsiliconharz getestet.

Die Imprägnierwirkung wird auf Baumwolle geprüft.

Das in den Testbeispielen verwendete aminohaltige Organopolysiloxan mit den funktionellen Gruppen

$-(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH_2$ weist eine Viskosität von ca. 1000 mm^2/s bei 20°C und eine Aminzahl von 0,3 mequiv/g auf. Dieses Öl wird nachfolgend einfach als Aminöl bezeichnet.

Die in den Testbeispielen verwendete Silicatmischung ist ein Gemisch aus Tetraethoxysilicat der allgemeinen Formel V und einer Polysilicatverbindung mit 2 Einheiten der allgemeinen Formel VI und 1 bis 7 Einheiten der allgemeinen Formel VII, wobei R^7 einen Ethylrest bedeutet, mit einem SiO_2-Gehalt von 40 Gew.-%.

Herstellen der verschiedenen Formulierungen:

Erfindungsgemäße Formulierung A:

12,6 g des oben beschriebenen Aminöls, 2,2 g eines Dimethylpolysiloxans mit einer Viskosität von 5 mm^2/s bei 20 °C, 2,2 g Silicatmischung und 3 g Ethylenglykolmonohexylether (käuflich erhältlich bei der Fa. BASF) werden bei Raumtemperatur vorgelegt und vermischt, dann wird bei Raumtemperatur nacheinander 6 g Diethylenglykolmonobutylether (käuflich erhältlich bei der Fa. BASF), 0,25 g Essigsäure (käuflich erhältlich bei der Fa. VWR International) und 73,75 g entmineralisiertes Wasser eingerührt. Erhalten wird eine milchig, opake Emulsion. Zum Anwendungstest wird die Emulsion auf einen Wirkstoffanteil von 5 % mit entionisiertem Wasser verdünnt.

Vergleichsbeispiel Formulierung B, nicht erfindungsgemäß:

12,6 g des oben beschriebenen Aminöls, 2,2 g eines Dimethylpolysiloxans mit einer Viskosität von 5 mm^2/s bei 25 °C, 2,2 g MQ-Methylsiliconharz und 3 g

Ethylenglykolmonohexylether (käuflich erhältlich bei der Fa. BASF) werden bei Raumtemperatur vorgelegt und vermischt, dann wird bei Raumtemperatur nacheinander 6 g Diethylenglykolmonobutylether (käuflich erhältlich bei der Fa. BASF), 0,25 g Essigsäure (käuflich erhältlich bei der Fa. VWR International) und 73,75 g entmineralisiertes Wasser eingerührt. Erhalten wird eine leicht trübe Emulsion. Zum Anwendungstest wird die Emulsion auf einen Wirkstoffanteil von 5 % mit entionisiertem Wasser verdünnt.

Testung auf Baumwolle:

Testmethoden:

Testbeispiel 1: Wasserabweisungstest (Wasser / Alkohol - Tropfentest)

Diese Testmethode dient dazu, die hydrophobe Ausrüstung von Baumwolle zu bestimmen.

Ausrüstung der Baumwolle:

Zur Prüfung wird 100 %ige Baumwolle mit einem Stoffgewicht von 300g/m^2 verwendet. Die Prüfmuster werden durch Tauchen in der Imprägnierflüssigkeit oder durch Auftrag mittels Pipette behandelt und anschließend mindestens 3 Tage bei Raumtemperatur getrocknet.

Das behandelte, zu prüfende Muster wird über eine Petrischale gelegt, so dass im Testbereich des Prüfmusters kein Kontakt mit dem Boden besteht.
Beginnend mit der Testflüssigkeit W (dest. Wasser) setzt man vorsichtig 40 µl große Tropfen an jeweils drei Stellen des

Prüfmusters auf. Diese Stellen sollen mindestens 2 cm voneinander entfernt sein. Das Prüfmuster darf beim Aufsetzen der Testflüssigkeiten nicht mit der Pipette berührt werden. Um ein zu starkes Verdunsten während des Testes zu vermeiden, wird das Prüfmuster mit einer Petrischale abgedeckt. Aus einem Winkel von ca. 45° beobachten, bis der Tropfen komplett eingezogen ist. Dies ist die Rewettingzeit. Falls der Tropfen nach 5 Stunden immer noch auf dem Prüfmuster steht, wird der Test beendet und als Zeit > 300 min angegeben. Anschließend wird der Test mit der nächsten Testflüssigkeit durchgeführt.

Tabelle 1, Zusammensetzung der Testflüssigkeit:

Standard - Testflüssigkeiten		Prozentuale Zusammensetzung	
		Isopropanol	dest. Wasser
Wasser	0 / 100	0	100
1	10 / 90	10	90
2	20 / 80	20	80
3	30 / 70	30	70

Auswertung:

Als Ergebnis für die hydrophob ausgerüsteten Baumwolle wird die Rewettingzeit angeben. Je höher die Zeit, desto hydrophober ist die Ausrüstung.

Testbeispiel 2: Bestimmung der wasserabweisenden Eigenschaften (Sprühverfahren)nach DIN EN 24920

Die behandelte Baumwolle wird über eine Petrischale gespannt.

Aus einer Höhe von 150 mm werden mit Hilfe einer Düse 250 ml entmineralisiertes Wasser kontinuierlich auf das Testgewebe gesprüht. Sofort nach Beendigung des Besprühens wird das Testgewebe kräftig abgeschüttelt und anschließend das Aussehen der Oberfläche nach dem unten aufgeführten Beurteilungsmaßstab bewertet.

Auswertung:

Beurteilungsmaßstab nach Vorlage:

100 Kein Anhaften oder Benetzen der Oberfläche

90 Geringes, zufälliges verteiltes Anhaften oder Benetzen der Oberfläche

80 Benetzen der Oberfläche an den Sprühpunkten

70 Teilweises Benetzen der gesamten Oberfläche

50 Vollständiges Benetzen der gesamten Oberfläche

Tabelle 2, Testergebnis:

Imprägnierung von Baumwolle:		
	Formulierung A	**Formulierung B***
		(Vergleichs-beispiel)
Rewettingtest:		
- Wasser	> 300 min	> 300 min
- Wasser/Iso = 90/10	240 min	6 min
- Wasser/Iso = 80/20	4 min	2 min
Spraytest:	90	70

*nicht erfindungsgemäß

Überraschend zeigt sich nach beiden Testmethoden, dass die erfindungsgemäße Formulierung A der nicht erfindungsgemäßen Formulierung B deutlich überlegen ist.

Patentansprüche

1. Öl-in-Wasser Emulsionen, die
(i) 100 Gew.-Teile eines Aminoalkylgruppen aufweisenden Polydimethylsiloxans (P) mit einer Aminzahl von mindestens 0,1 mequiv/g Polydimethylsiloxan (P), aufgebaut aus Einheiten der allgemeinen Formel I

$$R^1_aR^2_bSiO_{(4-a-b/2)} \quad (I),$$

in der

R^1 unsubstituierte oder mit Halogenen substituierte Alkylreste mit 1-40 Kohlenstoffatomen, Reste -OR oder -OH,

R unsubstituierte oder mit Halogenen substituierte Alkylreste mit 1-40 Kohlenstoffatomen,

R^2 Aminoalkylreste der allgemeinen Formel II

$$-R^3-NR^4R^5 \quad (II),$$

R^3 zweiwertige Kohlenwasserstoffreste mit 1-40 Kohlenstoffatomen,

R^4, $R^{4'}$ einwertige Kohlenwasserstoffreste mit 1-40 Kohlenstoffatomen oder H,

R^5 einen Rest der allgemeinen Formel III

$$-(R^6-NR^4)_xR^4 \quad (III),$$

R^6 einen zweiwertigen Rest der allgemeinen Formel IV

$$-(CR^{4'}R^{4'}-)_y \quad (IV),$$

x den Wert 0 oder einen Wert von 1 bis 40,

y den Wert 1 oder 2,

a den Wert 0, 1, 2 oder 3,

b den Wert 0, 1, 2 oder 3 und

a+b einen durchschnittlichen Wert von 1,5 bis 2,5 bedeuten,

wobei höchstens 20 mol% der Reste R^1 OH oder OR sind,

(ii) Protonierungsmittel,

(iii) 1 bis 80 Gew.-Teile einer Silicatverbindung, die ausgewählt wird aus dem Tetraalkoxysilicat der allgemeinen Formel V

$$R^7O_4Si \qquad (V),$$

und einer Polysilicatverbindung die mindestens 80 Mol-% Einheiten der allgemeinen Formeln VI und VII und mindestens 2 Einheiten der allgemeinen Formel VI

$$R^7O_3SiO_{1/2} \qquad (VI),$$

$$R^7O_2SiO_{2/2} \qquad (VII),$$

aufweist und deren Gemischen, wobei

R^7 unsubstituierte oder mit Halogenen substituierte Kohlenwasserstoffreste mit 1-18 Kohlenstoffatomen bedeuten,

(iv) Wasser und

(v) höchstens 5 Gew.-Teile Emulgator enthalten.

2. Emulsionen nach Anspruch 1, bei denen die Reste R^4 Alkylreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten.

3. Emulsionen nach nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, bei denen die Reste R^2 ausgewählt werden aus -$CH_2N(R^4)_2$, -$(CH_2)_3N(R^4)_2$, und

$-(CH_2)_3N(R^4)(CH_2)_2N(R^4)_2$.

4. Emulsionen nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, welche Hilfsmittel enthalten, die ausgewählt werden aus Mono- oder Polyalkoholen und deren Ethern, welche einen Siedepunkt oder Siedebereich von höchstens 260 °C bei 0,10 MPa aufweisen.

5. Emulsionen nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, bei denen das Protonierungsmittel ausgewählt wird aus Ameisensäure, Essigsäure, Schwefelsäure, Salzsäure und Zitronensäure.

6. Emulsionen nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, bei denen die Reste Rest R^7 ausgewählt werden aus Methyl, Ethyl und Propyl.

7. Verwendung der Emulsionen nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche zur Behandlung von porösen oder nicht porösen, saugfähigen oder nicht saugfähigen Substraten.

8. Verwendung nach Anspruch 7 zur Imprägnierung von Textilien.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/068478

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08J3/03 D06M13/507 D06M15/643 C08L83/08
ADD.

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)
C08J D06M C08L C08G C07F

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.
Y	EP 2 431 421 A1 (WACKER CHEMIE AG [DE]) 21 March 2012 (2012-03-21) paragraphs [0007], [0057]; claims 1-14	1-8
Y	JP 2010 024406 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 4 February 2010 (2010-02-04) paragraphs [0021], [0024], [0038], [0046], [0049]	1-8
Y	JP 2008 094962 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 24 April 2008 (2008-04-24) paragraphs [0033], [0036], [0058], [0064], [0067]; claim 2	1-8
A	EP 0 166 397 A2 (DOW CORNING [US]) 2 January 1986 (1986-01-02) page 1, line 1 - line 3 page 8, line 1 - line 20 page 16, line 20 - page 18, line 2	1-8

☐ 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
30 October 2015	06/11/2015

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Magrizo, Simeon

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2015/068478

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2431421 A1	21-03-2012	CN 103119104 A	22-05-2013
		EP 2431421 A1	21-03-2012
		JP 2013537246 A	30-09-2013
		KR 20130060296 A	07-06-2013
		US 2013177517 A1	11-07-2013
		WO 2012038293 A1	29-03-2012
JP 2010024406 A	04-02-2010	JP 5229462 B2	03-07-2013
		JP 2010024406 A	04-02-2010
JP 2008094962 A	24-04-2008	JP 5092341 B2	05-12-2012
		JP 2008094962 A	24-04-2008
EP 0166397 A2	02-01-1986	CA 1276353 C	13-11-1990
		DE 3578832 D1	30-08-1990
		EP 0166397 A2	02-01-1986
		JP S6116929 A	24-01-1986
		US 4567231 A	28-01-1986

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2015/068478

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08J3/03 D06M13/507 D06M15/643 C08L83/08
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08J D06M C08L C08G C07F

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.
Y	EP 2 431 421 A1 (WACKER CHEMIE AG [DE]) 21. März 2012 (2012-03-21) Absätze [0007], [0057]; Ansprüche 1-14	1-8
Y	JP 2010 024406 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 4. Februar 2010 (2010-02-04) Absätze [0021], [0024], [0038], [0046], [0049]	1-8
Y	JP 2008 094962 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 24. April 2008 (2008-04-24) Absätze [0033], [0036], [0058], [0064], [0067]; Anspruch 2	1-8
A	EP 0 166 397 A2 (DOW CORNING [US]) 2. Januar 1986 (1986-01-02) Seite 1, Zeile 1 - Zeile 3 Seite 8, Zeile 1 - Zeile 20 Seite 16, Zeile 20 - Seite 18, Zeile 2	1-8

☐ 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 erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren 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
30. Oktober 2015	06/11/2015

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

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2015/068478

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2431421 A1	21-03-2012	CN 103119104 A	22-05-2013
		EP 2431421 A1	21-03-2012
		JP 2013537246 A	30-09-2013
		KR 20130060296 A	07-06-2013
		US 2013177517 A1	11-07-2013
		WO 2012038293 A1	29-03-2012
JP 2010024406 A	04-02-2010	JP 5229462 B2	03-07-2013
		JP 2010024406 A	04-02-2010
JP 2008094962 A	24-04-2008	JP 5092341 B2	05-12-2012
		JP 2008094962 A	24-04-2008
EP 0166397 A2	02-01-1986	CA 1276353 C	13-11-1990
		DE 3578832 D1	30-08-1990
		EP 0166397 A2	02-01-1986
		JP S6116929 A	24-01-1986
		US 4567231 A	28-01-1986