



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 429 983 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **90121949.3**

51 Int. Cl.⁵: **D06M 15/277, D06M 15/564**

22 Anmeldetag: **16.11.90**

Die Bezeichnung der Erfindung wurde geändert
(Richtlinien für die Prüfung im EPA, A-III, 7.3).

30 Priorität: **29.11.89 DE 3939341**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.06.91 Patentblatt 91/23

64 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI Patentblatt

71 Anmelder: **BAYER AG**

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

72 Erfinder: **Henning, Wolfgang, Dr.**
Zur Linde 27

W-5067 Kürten(DE)

Erfinder: **Meckel, Walter, Dr.**

Zonser Strasse 9

W-4040 Neuss(DE)

Erfinder: **Münzmay, Thomas, Dr.**

Goethestrasse 57d

W-4047 Dormagen(DE)

Erfinder: **Kortmann, Wilfried**

Verstorben(DE)

Erfinder: **Selinger, Peter**

Fichtestrasse 35

W-5090 Leverkusen 1(DE)

Erfinder: **Nussbaum, Peter**

Opladener Strasse 104

W-5090 Leverkusen 1(DE)

54 **Wasser- und Ölabweisende Zusammensetzung.**

57 Auf Textilmaterialien verschiedenster Art erhält man Phobieeffekte hoher Qualität und Permanenz, wenn man diese mit Kombinationen aus

A) einem Perfluoralkylgruppen enthaltenden Polymeren und

B) einem kationisch modifizierten Polyurethan
ausrüstet.

Die neuen Mittel zeichnen sich außerdem durch einen vergleichsweise geringen Anteil an den teuren Fluorverbindungen aus.

EP 0 429 983 A2

HYDROPHOBIERUNGS- UND OLEOPHOBIERUNGSMITTEL

Die vorliegende Erfindung betrifft Hydrophobierungs- und Oleophobierungsmittel auf der Basis von Perfluoralkylgruppen enthaltenden Polymeren.

Derartige Fluorverbindungen werden in der Praxis in Ausrüstungsformulierungen selten allein eingesetzt. So werden zur besseren Fixierung der Fluorprodukte sowie auch zur Verbesserung der Dimensionsstabilität der Textilsubstrate Harnstoffharze, Melaminharze oder sonstige Harze zumeist auf Basis Methylolverbindungen eingesetzt. Zur Unterstützung der Phobiewerte, meistens Hydrophobiewerte, werden Fluorverbindungen mit Extendern kombiniert, z.B. mit Paraffinfraktionen bzw. Paraffinwachsen und/oder Fettsäureestern und Melaminharzen (vgl. Chwala/Anger: "Handbuch der Textilhilfsmittel", Verlag Chemie-Weinheim-New York 1977, Seiten 745 bis 747, 721).

Solche Formulierungen erreichen auch bei herabgesetzten Gehalten an Fluorkomponenten gelegentlich ausreichende bis gute Phobieeffekte auf verschiedenen Substraten, jedoch ist die Permanenz dieser Ausrüstungseffekte gegen Mehrfachwäschen bei 40 oder 60 °C in Haushaltswaschmaschinen mit üblichen Haushaltswaschmitteln nicht ausreichend.

Es ist jedoch wünschenswert, daß eine erhöhte Phobiewirkung durch Zusatz von Extendern erreicht wird und nicht durch Erhöhung der Fluorkomponente. Gleichzeitig sollte bei einer deutlichen Reduzierung der teuren Fluorkomponente der Extender eine normalerweise auftretende Reduzierung der Phobiewerte ausgleichen. In beiden Fällen sollte jedoch eine ausreichende Waschpermanenz gegeben sein.

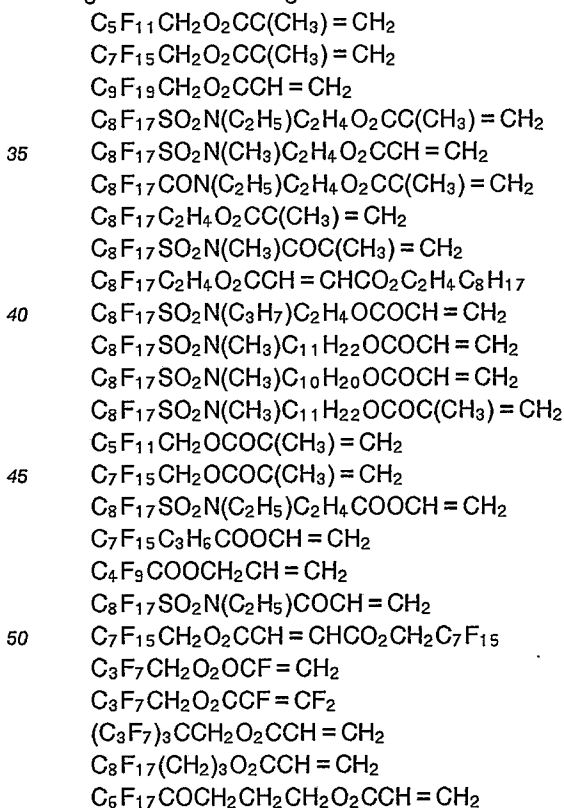
Dieses Ziel kann gemäß allgemeinem Stand der Technik jedoch nur erreicht werden, wenn man die Fluorverbindung in der Phobierungsformulierung deutlich erhöht und entsprechend hohe Mengen der Kunstharzkomponente zur besseren Fixierung hinzufügt.

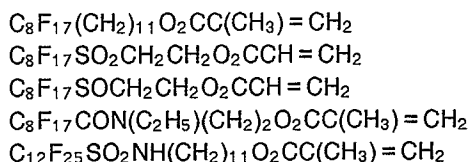
Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß man auf verschiedensten Textilsubstraten Phobierungseffekte von hoher Qualität und Permanenz ohne den genannten Nachteil erhält, wenn man als Extender ein kationisch modifiziertes Polyurethan einsetzt.

Gegenstand der Erfindung sind somit Hydrophobierungs- und Oleophobierungsmittel enthaltend

- A) ein Perfluoralkylgruppen enthaltendes Polymeres und
- B) ein kationisch modifiziertes Polyurethan.

Geeignete Komponenten A) sind handelsübliche Perfluoralkylpolymere aus der Reihe der perfluoralkylgruppenhaltigen Vinyl-, Styryl-, Vinyliden-, Acryl-, Methacryl- und α -Chloracrylpolymeren mit 4 bis 20 C-Atomen im Perfluoralkylrest. Beispiele für diese Produkte sind Polymerisate und Copolymerisate von folgenden Verbindungen:





- 5 $C_{12}F_{25}SO_2NH(CH_2)_{11}O_2CC(CH_3)=CH_2$
 $C_{12}F_{25}SO_2C_6H_4CH=CH_2$
 N-Butylperfluorooctansulfonamidoethylacrylat,
 N-Ethylperfluorooctansulfonamidoethylmethacrylat,
 N-Methylperfluorbutansulfonamidobutylacrylat,
 10 N-Ethylperfluorooctansulfonamidoethyl- α -chloracrylat,
 1,1-Dihydroperfluorhexylacrylat,
 1,1-Dihydroperfluordecylmethacrylat,
 1,1-Dihydroperfluorooctyl- ω -chloracrylat,
 3-(Perfluorooctyl)-propylacrylat,
 15 2-(Perfluorheptyl)-ethylmethacrylat,
 11-(Perfluorooctyl)-undecylacrylat und
 3-(Perfluorheptyl)-propylchloracrylat.

Bevorzugte Verbindungen sind Acrylat-(Co)Polymere mit einem Fluorgehalt von 20 bis 45, insbesondere 35 bis 45 Gew.-%.

- 20 Verbindungen dieser Art werden beispielsweise in DE-A 1 595 017, 1 595 018, 2 134 978 und 2 939 549 beschrieben.

Derartige Verbindungen wurden vorzugsweise in Form ihrer wäßrigen Emulsionen- bzw. Dispersionen eingesetzt.

- 25 Geeignete Polyurethan-Komponenten B) sind bekannt und werden beispielsweise in folgenden Patentschriften beschrieben:

DE-A 880 485, DE-A 10 44 404, US-A 30 36 998, DE-A 11 78 586, DE-A 11 84 946, DE-A 12 37 306, DE-A 14 95 745, DE-A 15 95 602, DE-A 17 70 068, DE-A 20 19 324, DE-A 20 35 732, DE-A 24 46 440, DE-A 23 45 256, DE-A 23 45 245, DE-A 24 27 274, US-A 34 79 310.

Bevorzugt sind Umsetzungsprodukte von

- 30 a) organischen Polyisocyanaten mit
 b) gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige Gruppen aufweisenden Verbindungen

- wobei als Aufbaukomponente a) und/oder b) zumindest anteilig Verbindungen verwendet werden, die einen gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 35 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 9 bis 22 Kohlenstoffatomen oder einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen aufweisen, wobei bei Vorliegen von mehreren Resten im gleichen Molekül gleichzeitig unterschiedliche, der genannten Definition entsprechende Reste vorliegen können.

- 35 Beispiele derartiger Aufbaukomponenten werden z.B. in Form von aliphatischen Dihydroxyverbindungen mit aliphatischen Substituenten, die mindestens 10 Kohlenstoffatome aufweisen, in DE-A 24 00 490 beschrieben.

Bevorzugt werden als Aufbaukomponente a) und/oder b) zumindest anteilig Acylharnstoffgruppen der Formel



- aufweisende Verbindungen verwendet, deren Menge so bemessen wird, daß in dem Polyisocyanat-Additionsprodukt von 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf Feststoff-Anteil, der genannten Acylharnstoffgruppen bildenden Struktureinheit der Formel



- 55 vorliegen und wobei

R einen gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 35 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 9 bis 22 Kohlenstoffatomen oder einen aromatischen Kohlenwas-

serstoffrest mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, oder wobei bei Vorliegen von mehreren Resten R im gleichen Molekül gleichzeitig unterschiedliche, der genannten Definition entsprechende, Reste vorliegen können.

5 Ganz besonders bevorzugt werden die kationisch modifizierten Polyurethane in Form ihrer wäßrigen Lösungen oder Dispersionen eingesetzt und enthalten einen ihre Löslichkeit oder Dispergierbarkeit in Wasser gewährleistenden Gehalt an eingebauten ternären oder quaternären Ammoniumgruppen, sowie gegebenenfalls an eingebauten, innerhalb einer Polyetherkette vorliegenden Ethylenoxideinheiten, wobei der Gehalt an ternären oder quaternären Ammoniumverbindungen bei 2 bis 300 Milliäquivalenten pro 100 g
10 Feststoff und der Gehalt an den genannten Ethylenoxideinheiten bei 0 bis 25 Gew.-%, bezogen auf Feststoff, liegt.

Derartige Lösungen oder Dispersionen sind an sich bereits bekannt und werden in DE-A 35 23 856 beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Mittel dienen insbesondere als Textilausrüstungsmittel für die Phobierung von
15 Textilien. Sie liegen als wäßrige Dispersionen mit einem Feststoffgehalt von 10 bis 50 %, vorzugsweise 15 bis 40 % vor. Bei einem Feststoffgehalt von 15 % beträgt das Mischungsverhältnis von Perfluorverbindung A) zu kationisch modifizierten Polyurethanen B) in der Ausrüstungsflotte beispielsweise bei 0,5:1 bis 10:1, insbesondere bei 1:1 bis 5:1 bezogen auf Feststoffgehalt.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersionen können weitere Bestandteile wie andere Textilhilfsmittel,
20 z.B. Kunstharze, enthalten.

Bevorzugt sind diese weiteren Bestandteile nichtionischer oder kationischer Natur.

Die wäßrigen Dispersionen werden vor der Anwendung auf den Textilmaterialien mit Wasser verdünnt. Die Anwendungsmengen werden so gewählt, daß daraus eine Auflagemenge von 0,5 bis 15 g, vorzugsweise 0,5 bis 5 g und insbesondere 0,5 bis 1,5 g Feststoff der erfindungsgemäßen Substanz pro kg
25 Textilmaterial erzielt wird.

Überraschend zeigt es sich, daß bereits mit diesen relativ geringen Auflagemengen hervorragende Hydro- und Oleophobierungseffekte erzielt werden können.

Mit den erfindungsgemäßen Mischungen können natürliche und synthetische Materialien wie Fasern, Filamente, Garne, Vliese, Gewebe, Gewirke und Gestricke aus insbesondere Cellulose und ihren Derivaten
30 aber auch aus Polyester-, Polyamid- und Polyacrylnitrilmaterialien, Wolle oder Seide erfolgreich ausgerüstet werden.

Die hydrophobierten bzw. oleophobierten textilen Gebilde, etwa Vliese oder insbesondere Gewebe finden z.B. Einsatz zur Herstellung von Regenschirmbespannungen, Zelten, wasserabweisenden Bekleidungen oder Bezügen, Ballonhüllen, Markisen, textilen Bodenbelägen, Verpackungsmaterialien oder Schuhwerk,
35 werk,

Die Ausrüstung erfolgt nach bekannten Verfahren, vorzugsweise nach dem Auszieh- oder Foulardverfahren beispielsweise zwischen Raumtemperatur und 40 °C, aber auch durch Pflatschen oder Besprühen mit einer nachgeschalteten Temperaturbehandlung bei 80 bis 180, vorzugsweise 120 bis 150 °C.

Die in den folgenden Beispielen angegebenen Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht, sofern nichts anderes vermerkt ist,
40

Dabei wurden die nachstehend aufgeführten Produkte verwendet:

Kationisch modifiziertes Polyurethan (B)

Komponente I: ca. 15 %ige wäßrige kationisch modifizierte PU-Dispersion gemäß DE-A 35 23 856 (Beispiel 1), d.h. ein auf folgende Weise hergestelltes Produkt:

45 Eine Mischung aus 2,4-Toluylen-diisocyanat und 2,6-Toluylen-diisocyanat wird mit einer Lösung eines Gemisches aus 1-Methyl-1-phospha-2-cyclopenten-1-oxid und 1-Methyl-1-phospha-3-cyclopenten-1-oxid in N-Methylpyrrolidon carbodiimidisiert. Bei einem NCO-Wert von 20,6 % wird die Reaktion mit Phosphortrichlorid abgebrochen. Anschließend werden Butandiol-1,4 sowie Aceton zugegeben. Nach 30 Minuten ist der NCO-Wert auf 0 % gefallen. Dann wird Stearinsäure zugegeben und 40 Minuten bis zu einer Säurezahl von
50 0 zur Reaktion gebracht. Danach werden weitere Teile einer Mischung aus 2,4-Toluylen-diisocyanat und 2,6-Toluylen-diisocyanat zugegeben und zu einem NCO-Wert von 8,0 % zur Reaktion gebracht. Es wird mit Aceton verdünnt und mit N-Methyldiethanolamin sowie mit n-Butanol versetzt. Bei einem NCO-Wert von 0 % wird mit DL-Milchsäure versetzt und danach mit Wasser dispergiert.

Perfluoralkylgruppenhaltiges Phobiermittel (A)

55 Komponente II: Ein als 15 %ige wäßrige Dispersion vorliegendes Perfluoralkan-Gruppen enthaltendes Acrylat-Copolymeres mit einem Fluorgehalt von ca. 40 % im Feststoff,

Komponente III: Mischung aus 50 % Kondensationsprodukt aus 1 Mol Hexamethylol-melamin-pentamethylether, 1,5 Mol Behensäure und 0,9 Mol Methyldiethanolamin bei 130 °C

während 3 Stunden und 50 % Paraffin (Schmp.: 52 °C).

Für die Flächenstabilisierung der Textilsubstrate aus Baumwolle und Baumwolle/Synthesefasern bzw. zur Griffge staltung der PAC-Markisenstoffe werden handelsübliche Kunstharze und entsprechende Katalysatoren mitverwendet.

- 5 Kunstharz X: Fixapret CPN® (Methylolierungsprodukt von Glyoxalmonourein)
 Kunstharz Y: ACRAFIX MF® (Melamin-/Formaldehydkondensat)
 Katalysator: Zinknitrat

Aus diesen Komponenten werden Phobierungsflotten hergestellt, die je nach Textilfasersubstrat unterschiedliche Mengen der Komponenten enthalten.

10

Beispiel 1

Ein Baumwoll-Gabardinegewebe mit einem m²-Gewicht von ca. 240 g wurde mit folgenden Formulierungen ausgerüstet:

15

	a)	b)	c)	
20				
	Kunstharz X	60	60	60 g/l
	Katalysator	4	4	4 g/l
	Komponente II	20	20	20 g/l
	Komponente I	-	10	- g/l
25	Komponente III	-	-	10 g/l

Die Baumwollware wurde in einem Chassis mit den Flotten getränkt und zwischen 2 Gummiwalzen (Foulard) abgequetscht. Die Flottenaufnahme betrug 70 % bezogen auf das Textilgewicht. Die Muster wurden bei 100 °C getrocknet und während 5 Minuten bei 150 °C kondensiert.

Die Prüfung der ausgerüsteten Ware erfolgte nach folgender Methode:

Nach einer 24-stündigen Klimatisierung bei 20 °C ± 2 °C und 65 % relativer Luftfeuchtigkeit werden die ausgerüsteten Textilmuster den entsprechenden Prüfungen unterzogen:

1. Beregnungsprüfung erfolgt in Anlehnung an DIN 53 888 mit dem Beregnungsprüfgerät nach Dr. Bundesmann.

35 Bewertung

a) Abperlzeit in Minuten

b) Abperleffekt in Noten 5-1 Note 5 bedeutet höchster Abperleffekt Note 1 bedeutet geringster Abperleffekt

40 c) Wasseraufnahme

d) Wasserdurchschlag in cm³

2. Die Wasserdichtheitsprüfung erfolgt in Anlehnung an DIN 53 886 (Schoppertest).

3. Der Ölabweisungstest erfolgt in Anlehnung an AATCC Test Method 118-1978.

Die Note für die Ölabweisung entspricht der am höchsten nummerierten Testflüssigkeit, die das Fasermaterial innerhalb 30 Sekunden nicht benetzt:

45 Note 1 niedrigster Wert

Note 8 höchster Wert,

Die Prüfung ergab folgende Werte:

50

55

	a)	b)	c)
5			
1a. Abperlzeit (Minuten)	0	10	10
1b. Abperleffekt (Note 5-1)	2	4	4
1c. Wasseraufnahme (%)	45	11	11
1d. Wasserdurchschlag (cm ³)	18	9	9
10 3. Ölabweisung (Note 8-1)	1	4	3

Die Auswertung zeigt, daß die Menge der eingesetzten Fluorkomponente II allein für eine wasserabweisende Ausrüstung zu gering ist.

15 Der Zusatz der Komponenten I und III ergibt bei der Prüfung der Wasserabweisung 1a-d) Werte, die dem Standard einer Regenbekleidungs-ausrüstung entsprechen.

Die erfindungsgemäß beanspruchte Komponente I ergibt diese Steigerung schon bei einem Einsatz, bezogen auf Festsubstanz, von 1,5 g/l, während die nichterfindungsgemäße Komponente III erst bei 10 g/l Einsatzmenge wirksam ist.

20

Beispiel 2

Die unter Beispiel 1 ausgerüsteten Baumwollmuster wurden 5 mal bei 40° C auf einer Miele-Waschmaschine Typ W 763 mit Pflegeleichtprogramm unter Zusatz eines haushaltsüblichen Waschmittels gewaschen und bei 80° C in einem Miele-Haushaltstrockner getrocknet.

25

Die Prüfung ergab folgende Werte:

	a)	b)	c)
30			
1a. Abperlzeit (Minuten)	0	10	4
1b. Abperleffekt (Note 5-1)	1	4	2
1c. Wasseraufnahme (%)	52	13	14
35 1d. Wasserdurchschlag (cm ³)	17	10	15
3. Ölabweisung (Note 8-1)	0	3	1

40 Die erfindungsgemäß beanspruchte Komponente I verbessert die Waschbeständigkeit von Fluorausrüstungen dergestalt, daß selbst nach 5 Maschinenwäschen ein Erhalt der Phobierwerte gegeben ist, während die Ausrüstungen ohne Extender bzw. mit Komponente III deutlich abfallen.

Beispiel 3

45

Eine gefärbte Polyester/Baumwolle-Popelineware (67 % PES/33 % Baumwolle) mit einem m²-Gewicht von ca. 160 g wurde mit folgenden Formulierungen auf dem Foulard ausgerüstet:

	a.	b.
50		
Kunstharz X	60	60
Katalysator	4	4
55 Komponente II	30	30
Komponente I	-	10

Die Flottenaufnahme betrug 65 %, die nachfolgende Behandlung erfolgte wie bei Beispiel 1 beschrieben.

Die Prüfung ergab folgende Werte:

	a)	b)
1a. Abperlzeit (Minuten)	3	10
1b. Abperleffekt (Note 5-1)	2	5
1c. Wasseraufnahme (%)	20	8
1d. Wasserdurchschlag (cm ³)	5	5
3. Ölabweisung (Note 8-1)	2	4
2. Schoppertest (mm)	225	330

Die erfindungsgemäß beanspruchte Komponente I verbessert die Waschbeständigkeit derart, daß selbst nach 5 Maschinenwäschen ein fast vollständiger Erhalt der Phobierwerte gegeben ist,

Beispiel 4

Ein Wollgewebe mit einem Gewicht von 280 g/m² wird foulardmäßig wie folgt ausgerüstet:

	a)	b)	c)	
Komponente II	50	50	50	g/l
Komponente I	-	15	-	g/l
Komponente III	-	-	15	g/l

Die Flottenaufnahme betrug 80 %. Nach einer Behandlung bei 100 °C werden die Gewebe 3 Minuten bei 140 °C behandelt:

	a)	b)	c)
1a. Abperlzeit (Minuten)	0	10	3
1b. Abperleffekt (Note 5-1)	1	4	2
1c. Wasseraufnahme (%)	35	20	32
1d. Wasserdurchschlag (cm ³)	1	4	1
3. Ölabweisung (Note 8-1)	5	6	4

Ergebnis:

Während bei der Fluorkomponente II keine Hydrophobwerte erzielt werden, erreicht die Beimischung der erfindungsgemäß beanspruchten Komponente I sehr gute Berechnungswerte. Durch die Komponente III wird nur eine geringfügige Verbesserung gegenüber der nur mit Komponente II ausgerüsteten Textilware erzielt.

Ansprüche

1. Hydrophobierungs- und Oleophobierungsmittel enthaltend
A) ein Perfluoralkylgruppen aufweisendes Polymeres und
B) ein kationisch modifiziertes Polyurethan.
- 5 2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Polymere als Komponente A) mit einer Perfluoralkylgruppe mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, die durch Sauerstoff unterbrochen sein kann, eingesetzt werden.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A) ein Acrylat-Polymeres
10 mit einem Fluorgehalt von 20 bis 45 Gew.-% ist.
4. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente B) Polyurethane eingesetzt werden, zu deren Aufbau Verbindungen mitverwendet werden, die einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen enthalten.
- 15 5. Mittel nach Anspruch 1 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B) Acylharnstoffgruppen der Formel



enthaltende Aufbaukomponenten enthält, wobei

- 25 R einen gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 35 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 9 bis 22 Kohlenstoffatomen oder einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet.

- 30 6. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B) Acylharnstoffgruppen der Formel



- 35 enthaltende Aufbaukomponenten enthält, deren Menge so bemessen wird, daß in dem Polyisocyanat-Additionsprodukt von 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf Feststoff-Anteil, der genannten Acylharnstoffgruppen bildenden Struktureinheit der Formel



vorliegen und wobei

- 45 R die obengenannte Bedeutung hat.

7. Mittel nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polyurethankomponente B) in Form von wäßrigen Lösungen oder Dispersionen verwendet,
- 50 8. Verfahren zur Ausrüstung von Textilien, dadurch gekennzeichnet, daß man Mittel der Ansprüche 1 bis 7 verwendet.
9. Verfahren zur Ausrüstung von Textilien mit Hydrophobierungs-und/oder Oleophobierungsmitteln auf der Basis von Perfluoralkylgruppen enthaltenden Polymeren, dadurch gekennzeichnet, daß man als Extender ein kationisch modifiziertes Polyurethan verwendet.
- 55 10. Textile Gebilde, ausgerüstet mit Mitteln der Ansprüche 1 bis 7.