



(11)

EP 3 470 573 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
17.04.2019 Patentblatt 2019/16

(51) Int Cl.:
D06M 10/02 (2006.01) **D06M 15/03** (2006.01)
D06M 15/15 (2006.01) **D06M 15/267** (2006.01)
D06M 15/643 (2006.01) **D06M 23/02** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **17196664.1**

(22) Anmeldetag: **16.10.2017**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
MA MD

(71) Anmelder:
• **Werner & Mertz GmbH**
55120 Mainz (DE)
• **Lauffenmühle GmbH & Co. KG**
79787 Lauchringen (DE)
• **Plasmabionic GmbH**
6890 Lustenau (AT)

(72) Erfinder:
• **GRATZL, Vera**
55128 Mainz (DE)
• **BRAKEMEIER, Andreas, Dr.**
32699 Extertal (DE)
• **STEIDEL, Volker**
79787 Lauchringen (DE)
• **HOSSAIN, Gaffar**
6845 Hohenems (AT)
• **GRABHER, Günther**
6890 Lustenau (AT)

(74) Vertreter: **Eisenführ Speiser**
Patentanwälte Rechtsanwälte PartGmbH
Postfach 10 60 78
28060 Bremen (DE)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES TEXTILEN ARTIKELS MIT HYDROPHOBIERTER TEXTILER OBERFLÄCHE DURCH PLASMABEHANDLUNG UND NASSCHEMISCHE BEHANDLUNG**

(57) Es wird ein Verfahren zum Herstellen eines textilen Artikels mit einer hydrophobierten textilen Oberfläche beschrieben, umfassend die Schritte: Plasmabehandeln einer textilen Oberfläche, so dass eine plasmabehandelte textile Oberfläche resultiert und nachfolgend nasschemisches Behandeln der plasmabehandelten textilen Oberfläche oder einer daraus in weiteren Schritten hergestellten textilen Oberfläche mit einem Hydro-

phobierungsmittel, so dass eine plasmabehandelte hydrophobierte textile Oberfläche resultiert. Weiterhin wird ein nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbarer textiler Artikel beschrieben. Darüber hinaus wird die Verwendung eines Niederdruckplasmaverfahrens zur vorbereitenden Behandlung einer textilen Oberfläche eines Artikels vor dem nasschemischen Hydrophobieren der textilen Oberfläche beschrieben.

EP 3 470 573 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines textilen Artikels mit einer hydrophobierten textilen Oberfläche umfassend die Schritte: Plasmabehandeln einer textilen Oberfläche, so dass eine plasmabehandelte textile Oberfläche resultiert und nachfolgend nasschemisches Behandeln der plasmabehandelten textilen Oberfläche oder einer daraus in weiteren Schritten hergestellten textilen Oberfläche mit einem Hydrophobierungsmittel, so dass eine plasmabehandelte hydrophobierte textile Oberfläche resultiert. Weiterhin betrifft die Erfindung auch einen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren textilen Artikel. Darüber hinaus betrifft die Erfindung auch die Verwendung eines Niederdruckplasmaverfahrens zur vorbereitenden Behandlung einer textilen Oberfläche eines Artikels vor dem nasschemischen Hydrophobieren der textilen Oberfläche.

[0002] Textile Artikel mit hydrophobierter Oberfläche, beispielsweise wasserabweisender oder wasserdichter Oberfläche, wie etwa Outdoor-Bekleidungsartikel, werden derzeit überwiegend durch Ausrüstung mit Fluor-haltigen Chemikalien hergestellt. Häufig werden zu diesem Zweck per- oder polyfluorierte organische Verbindungen, auch bekannt als "Fluorcarbone", eingesetzt. Da solche Fluorcarbone jedoch sehr langlebig sind und sich in der Umwelt sowie im menschlichen Körper anreichern können - wobei eine Gefährdung der Umwelt und der Gesundheit lebender Organismen nicht ausgeschlossen werden kann - werden in der Fachwelt Alternativen gesucht, welche ähnlich vorteilhafte Oberflächeneigenschaften aufweisen, die vorgenannten Nachteile jedoch vermeiden. Beiträge zu dieser Diskussion finden sich etwa in der Publikation "Per- und polyfluorierte Chemikalien - Einträge vermeiden - Umwelt schützen" des Umweltbundesamtes vom Juli 2009 sowie der Presseinformation Nr. 32 des Umweltbundesamtes vom Oktober 2016.

[0003] Im Rahmen der sogenannten "Detox-Kampagne" haben sich seit dem Jahr 2011 überdies zahlreiche Hersteller bzw. Vertriebsunternehmen in Deutschland verpflichtet, bis zum Jahr 2020 als potentiell gefährlich eingestufte per- und polyfluorierte Chemikalien aus ihren Lieferketten zu entfernen.

[0004] Bereits heute bekannte Alternativen zur Ausrüstung von Textilien mit Fluorcarbonen umfassen etwa den Einsatz niedrig-fluorierter hydrophober und oleophober Applikationsmittel, fluorfreier hydrophober Applikationsmittel, wozu insbesondere Silicone und konventionelle sowie modifizierte Polyurethane zählen, oder auch von Kunststoffmembranen bzw. Produkten auf der Basis von Nanopartikeln oder Nanofasern (d.h. Fasern mit mindestens einer Dimension im Größenbereich von Nanometern). Einen Überblick über solche bekannten Alternativen gibt etwa die Publikation "Untersuchung von Alternativen zur Fluorcarbonausrüstung bei Textilien" von M. Schöttner, Masterarbeit an der Hochschule für Technik und Wirtschaft, Berlin 2012.

[0005] Zur Modifizierung von Textiloberflächen ist auch die Plasmabehandlung an sich bekannt. Ein Plasma ist ein teilweise ionisiertes Gas, welches oft auch als der "vierte Aggregatzustand der Materie" bezeichnet wird. Phänomene wie zum Beispiel ein Blitz oder das Nordlicht (aurora borealis) sind in der Natur auftretende Plasmen. Technisch können sie durch das Anlegen elektrischer Felder erzeugt werden. Plasmen sind wegen ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften interessant. In ihnen werden hochangeregte Teilchen und Radikale generiert. Diese können chemische Reaktionen auslösen, welche unter Normalbedingungen nicht möglich sind. Dabei kann die Temperatur der mit einem Plasma zu behandelnden Werkstücke sehr niedrig gehalten werden.

[0006] Das Dokument DE 101 11 427 A1 lehrt ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Reinigung und Behandlung von Textilien im Niederdruckplasma.

[0007] Das Dokument EP 695 622 A2 beschreibt ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Plasmamodifizierung von porösen Gegenständen, beispielsweise Textilien.

[0008] In dem Dokument WO 2016/193486 A1 wird ein Verfahren zum Aufbringen einer halogenfreien, wasserabweisenden Nanobeschichtung auf Textilien mittels einer Niederdruckplasma-Polymerisierungsmethode angegeben.

[0009] Aus dem Dokument WO 2010/139466 A1 sind Imprägnierwirkstoffe bekannt, welche nicht-fluorierte Silikone und wenigstens ein kationisches Polymer enthalten.

[0010] Es besteht jedoch auch angesichts des Standes der Technik noch ein Bedürfnis nach einem einfachen, wirkungsvollen und umweltfreundlichen Verfahren zur Hydrophobierung von textilen Artikeln, welches die Herstellung von dauerhaft mindestens wasserabweisenden, im Idealfall wasserdichten, textilen Oberflächen ermöglicht und dabei dazu beitragen kann, den Einsatz langlebiger, in der Umwelt bestenfalls nur langsam abbaubarer, Chemikalien wie Fluorcarbone oder Alkylphenoethoxylate zu verringern oder mindestens weitgehend und im Idealfall vollständig zu vermeiden. Ebenso besteht auch ein Bedürfnis nach einem Verfahren zur Herstellung von für zahlreiche Einsatzzwecke geeigneten Textilien (sowie auch nach derartigen Textilien selbst), welche mindestens teilweise und im Idealfall vollständig biologisch abbaubar bzw. kompostierbar sind und dabei beispielsweise die Kriterien für eine Zertifizierung nach den "Cradle-to-Cradle"-Produktstandards des "Cradle-to-Cradle Products Innovation Institute", Oakland, USA, ("Cradle-to-Cradle Certified™") erfüllen.

[0011] Es war daher eine primäre Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung eines textilen Artikels mit einer hydrophobierten textilen Oberfläche zur Verfügung zu stellen, welches eine wirkungsvolle, langlebige und robuste Hydrophobierung bzw. Imprägnierung der textilen Oberfläche ermöglicht und zu einer dauerhaften und widerstandsfähigen, mindestens wasserabweisenden, im Idealfall wasserdichten, textilen Oberfläche führt.

[0012] Dabei sollten die nach besagtem Verfahren hergestellten textilen Artikel die hydrophoben, insbesondere wasserabweisenden oder wasserdichten, Oberflächeneigenschaften vorzugsweise auch nach anspruchsvollem Gebrauch - wie dem professionellen oder industriellen Gebrauch, beispielsweise als Arbeitsbekleidung - mit erhöhten Anforderungen an Abriebfestigkeit und Widerstandsfähigkeit der Oberflächenausrüstung beibehalten.

[0013] Eine weitere spezifische Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein umweltfreundliches Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches den Einsatz langlebiger, in der Umwelt bestenfalls nur langsam abbaubarer, Chemikalien wie Fluorcarbone oder Alkylphenoethoxylate verringert oder mindestens weitgehend und im Idealfall vollkommen vermeidet. Ein wichtiger Aspekt dieser spezifischen Aufgabe war es auch, mit dem besagten umweltfreundlichen Verfahren textile Artikel herzustellen, welche mindestens teilweise und im Idealfall vollständig biologisch (d.h. durch biologische Mechanismen wie die Einwirkung von Mikroorganismen) abbaubar und somit mindestens teilweise oder im Idealfall vollständig kompostierbar sind und sich demgemäß für eine biologische Kreislaufführung eignen.

[0014] Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die primäre Aufgabe sowie weitere Aufgaben und/oder Teilaufgaben der vorliegenden Erfindung gelöst werden durch ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung eines textilen Artikels mit einer hydrophobierten textilen Oberfläche, mit folgenden Schritten:

(a) Herstellen oder Bereitstellen eines Artikels mit einer textilen Oberfläche,

(b) Plasmabehandeln der in Schritt (a) hergestellten oder bereitgestellten textilen Oberfläche, so dass eine plasmabehandelte textile Oberfläche resultiert,

(c) nasschemisches Behandeln der in Schritt (b) resultierenden plasmabehandelten textilen Oberfläche oder einer daraus in weiteren Schritten hergestellten textilen Oberfläche mit einem Hydrophobierungsmittel, so dass eine plasmabehandelte hydrophobierte textile Oberfläche resultiert.

[0015] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich textile Artikel mit robusten, langlebigen wasserabweisenden oder wasserdichten Eigenschaften auf umweltfreundliche Weise herstellen, und zwar sogar bei verringertem Einsatz bzw. weitgehender oder vollständiger Vermeidung langlebiger, in der Umwelt bestenfalls nur langsam abbaubarer, Chemikalien wie Fluorcarbone oder Alkylphenoethoxylate.

[0016] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte textile Artikel sind geeignet für den anspruchsvollen Gebrauch wie den professionellen oder industriellen Gebrauch mit seinen erhöhten Anforderungen an Abriebfestigkeit und Widerstandsfähigkeit der Oberflächenausrüstung, beispielsweise für den Gebrauch als Arbeitsbekleidung und/oder auch für industrielle Waschprozesse, da die textilen Artikel ihre vorteilhaften Eigenschaften auch unter diesen anspruchsvollen Einsatzbedingungen lange beibehalten.

[0017] In vielen Fällen weisen die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten textilen Artikel weitere vorteilhafte Oberflächeneigenschaften auf, beispielsweise können sie zusätzlich schmutzabweisend, wetterfest, leicht zu reinigen und/oder schwer bzw. kaum haftend (Aberleffekt) sein.

[0018] Ein weiterer Vorteil der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten textilen Artikel ist ihre Eignung für eine Auffrischung der Hydrophobierung bzw. Imprägnierung oder eine Nach-Hydrophobierung bzw. Nach-Imprägnierung, sofern etwa nach längerem Gebrauch des textilen Artikels dessen wasserabweisende oder wasserdichte Eigenschaft nachlassen sollte: ein nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellter textiler Artikel kann zu diesem Zweck durch erneutes nasschemisches Behandeln gemäß dem oben beschriebenen Schritt (c), beispielsweise durch Einwaschimplägnierung in der Waschmaschine, wieder verbesserte hydrophobe bzw. wasserabweisende oder wasserdichte Eigenschaften erhalten.

[0019] Die Erfindung sowie erfindungsgemäß bevorzugte Kombinationen bevorzugter Parameter, Eigenschaften und/oder Bestandteile der vorliegenden Erfindung sind in den beigefügten Ansprüchen definiert. Bevorzugte Aspekte der vorliegenden Erfindung werden auch in der nachfolgenden Beschreibung sowie in den Beispielen angegeben bzw. definiert.

[0020] Unter dem Begriff Plasmabehandeln werden im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung allgemein alle Plasmaprozesse verstanden, die für die Oberflächenbehandlung, insbesondere für die Oberflächenbehandlung textiler Artikel, eingesetzt werden können, vor allem das Plasmareinigen, das Plasmaaktivieren, das Plasmaätzen und das Plasmabeschichten. Das Plasmabehandeln kann einen oder mehrere der vorstehend genannten Plasmaprozesse umfassen, die nachfolgend näher erläutert werden.

[0021] Das Plasmareinigen wird häufig nachfolgenden weiteren Plasmabehandlungsschritten vorgeschaltet und wird meist im Niederdruckplasma durchgeführt. Eine universell einsetzbare Niederdruck-Plasmaanlage ist deshalb oft so ausgestattet, dass die wesentlichen Reinigungsvorgänge, insbesondere eine Reinigung im Sauerstoffplasma, durchgeführt werden können. Eine solche für Reinigungsprozesse verwendete Niederdruck-Plasmaanlage wird auch als "Plasmareiniger" bezeichnet.

[0022] Das Plasmaaktivieren (bzw. die Plasmaaktivierung) wird meist eingesetzt, um die Oberflächenspannung un-

polarer Substrate (d.h. Materialien bzw. Stoffe, welche durch eine Plasmaaktivierung bearbeitet werden sollen) zu erhöhen. Hierfür werden meist im Sauerstoffplasma (d.h. unter Einsatz von Sauerstoff oder von im Plasma Sauerstoff bildenden Verbindungen, meist Gase) Sauerstoffradikale erzeugt, welche durch ihre hohe Reaktivität Bindungen zu den Oberflächenstrukturen eines Substrates bilden können, wodurch die Oberflächenspannung und/oder die Benetzbarkeit der Substratoberfläche erhöht wird. Beim Plasmaaktivieren werden keine polymerisierbaren Monomere eingesetzt, da eine unmittelbare Beschichtung der Substratoberfläche mit Polymerfilmen nicht das Ziel ist. Plasmaaktivieren wird in der Regel für kürzere Zeiträume, etwa im Bereich von unter 10 min, durchgeführt. Die Qualität einer Plasmaaktivierung kann z.B. durch an sich bekannte Kontaktwinkelmessung bewertet oder geprüft werden. Bei diesem Verfahren wird der Randwinkel eines Tropfens einer Prüfflüssigkeit zur aktivierten Oberfläche gemessen. Je besser die Aktivierung ist, desto flacher liegt der Tropfen auf der Oberfläche.

[0023] Unter Plasmaätzen versteht man materialabtragende plasmaunterstützte Ätzverfahren an Feststoffen. Beim Plasmaätzen werden Teile der Oberfläche eines Substrats durch chemische Reaktion mit einem Prozessgas abgetragen. Dabei wird die hohe Reaktivität der angeregten Atome und Moleküle und insbesondere der Radikale genutzt. Wichtigstes Kriterium bei der Auswahl des Ätzgases ist seine Fähigkeit, mit dem zu ätzenden Feststoff ein leicht flüchtiges Reaktionsprodukt zu bilden. Die Ätzrate ist auf verschiedenen Substraten sehr unterschiedlich (selektiv). Als organische Ätzgase eignen sich zum Beispiel perfluorierte Kohlenwasserstoffe (Perfluorcarbone, PFCs) wie Tetrafluormethan (CF_4), Hexafluorethan (C_2F_6), Perfluorpropan (C_3F_8), Perfluorbutadien (C_4F_6), ungesättigte PFCs, perfluorierte Aromaten sowie perfluorierte Heteroaromaten. Als anorganische Ätzgase eignen sich beispielsweise Schwefelhexafluorid, Stickstoff(III)-fluorid, Bortrichlorid, Chlor, Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff. Sauerstoff wird meist nicht als Ätzgas eingesetzt, wenn ein hoher Materialabtrag mit signifikanter Veränderung von physikalischen bzw. mechanischen Oberflächeneigenschaften (meist bei hohem Energieeintrag) erzielt werden soll. Auch Gemische aus unterschiedlichen ätzaktiven Gasen sind üblich. Plasmaätzen wird in der Regel für längere Zeiträume, etwa im Bereich von 15 bis 120 min, durchgeführt.

[0024] Beim Plasmabeschichten werden, meist im Niederdruckplasma, polymerisierbare Monomere in eine Plasmakammer eingeleitet, welche dann unter dem Einfluss des Plasmas polymerisieren. Die mit Plasmapolymersation erreichten Schichtdicken liegen üblicherweise im Bereich von Mikrometern. Die Prozesstechnik für das Plasmabeschichten ist wesentlich aufwändiger als beispielsweise für das Plasmaaktivieren.

[0025] Im erfindungsgemäßen Verfahren umfasst das Plasmabehandeln bevorzugt ein Plasmareinigen und/oder ein Plasmaaktivieren, besonders bevorzugt das Plasmaaktivieren.

[0026] Bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Verfahren wobei die nach Schritt (c) resultierende plasmabehandelte (vorzugsweise plasmagereinigte und/oder plasmaaktivierte) hydrophobierte textile Oberfläche

- vergleichsweise hydrophober ist als die textile Oberfläche
- des in Schritt (a) hergestellten oder bereitgestellten Artikels und/oder
- der in Schritt (b) resultierenden plasmabehandelten (vorzugsweise plasmagereinigten und/oder plasmaaktivierten) textilen Oberfläche, und/oder
- des in Schritt (a) hergestellten oder bereitgestellten Artikels nach nur nasschemischem Behandeln wie in Schritt (c), jedoch ohne vorheriges Plasmabehandeln in Schritt (b), und/oder
- vergleichsweise dauerhafter hydrophobiert ist als die entsprechende textile Oberfläche des in Schritt (a) hergestellten oder bereitgestellten Artikels nach nur nasschemischem Behandeln wie in Schritt (c), jedoch ohne vorheriges Plasmabehandeln in Schritt (b). "Vergleichsweise hydrophober" bedeutet dabei vorzugsweise, dass die nach Schritt (c) resultierende plasmabehandelte hydrophobierte textile Oberfläche einen höheren Wert (in cm) für die gemäß der Norm ISO 811-1981 / DIN EN 20811:1992-08 (Wassersäule oberhalb der textilen Oberfläche, d.h. oberhalb / zugewandt der plasmabehandelten textilen Oberfläche bzw. oberhalb / zugewandt der plasmabehandelten, hydrophobierten Oberfläche) gemessene Wassersäule aufweist, als die entsprechende textile Oberfläche
- des bzw. eines in Schritt (a) hergestellten oder bereitgestellten Artikels, welche keine entsprechende Behandlung gemäß den Schritten (b) und (c) erfahren hat und/oder

- des bzw. eines in Schritt (b) hergestellten Artikels, welche keine entsprechende Behandlung gemäß dem Schritt (c) erfahren hat und/oder

- 5 - des bzw. eines in Schritt (a) hergestellten oder bereitgestellten Artikels nach nur nasschemischem Behandeln wie in Schritt (c), jedoch ohne vorheriges Plasmabehandeln in Schritt (b).

[0027] Die textile Oberfläche eines in Schritt (a) hergestellten oder bereitgestellten Artikels kann - insbesondere zum Zwecke eines Vergleichs mit einem erfindungsgemäßen Verfahren und den aus einem erfindungsgemäßen Verfahren resultierenden textilen Oberflächen - unmittelbar, das heißt ohne vorheriges Plasmabehandeln, nasschemisch behandelt werden. Erfolgt die nasschemische Behandlung eines in einem Schritt (a) hergestellten oder bereitgestellten Artikels für die Zwecke eines Vergleichs genauso wie in einem erfindungsgemäßen Schritt (c), so wird eine textile Oberfläche erhalten, die im direkten Vergleich hinsichtlich ihrer Hydrophobizität bewertet werden kann. Eine entsprechende vergleichende Untersuchung ist weiter unten in Beispiel 6 (vgl. Tabelle 3, Werte "A: Feuchtigkeitsabweisung Initial") angegeben.

[0028] "Vergleichsweise dauerhafter hydrophobiert" bedeutet dabei vorzugsweise, dass die nach Schritt (c) resultierende plasmabehandelte hydrophobierte textile Oberfläche einen höheren, gemäß dem Spraytest der Norm AATCC TM22-2014 bestimmten Wert (in Standardwerten gemäß der Normvorschrift) aufweist, als die unter den gleichen Bedingungen behandelte entsprechende textile Oberfläche des in Schritt (a) hergestellten oder bereitgestellten Artikels nach nur nasschemischem Behandeln wie in Schritt (c), jedoch ohne vorheriges Plasmabehandeln in Schritt (b). Besonders bevorzugt bedeutet "vergleichsweise dauerhafter hydrophobiert", dass die nach Schritt (c) resultierende plasmabehandelte hydrophobierte textile Oberfläche auch nach fünf Wasch- und Trockenzyklen (vorzugsweise durchgeführt gemäß der Norm ISO 6330:2000 (E), Bedingungen: Waschmaschine Typ A/Frontlader; Waschprogramm 5A "Normal" bei 40 ± 3 °C; Trocknen im Wäschetrockner) noch einen höheren, gemäß der Norm AATCC TM22-2014 bestimmten Wert aufweist, als die zu Vergleichszwecken unter den gleichen Bedingungen behandelte (d.h. ebenfalls nach fünf Wasch- und Trockenzyklen vorliegende) entsprechende textile Oberfläche des in Schritt (a) hergestellten oder bereitgestellten Artikels nach nur nasschemischem Behandeln wie in Schritt (c), jedoch ohne vorheriges Plasmabehandeln in Schritt (b).

[0029] Das nasschemische Behandeln in Schritt (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens ist vorzugsweise ein wässriges nasschemisches Behandeln, d.h. ein nasschemisches Behandeln, wobei die plasmabehandelte textile Oberfläche sowohl mit dem Hydrophobierungsmittel als auch mit Wasser kontaktiert wird, vorzugsweise gleichzeitig.

[0030] Bevorzugt ist auch ein erfindungsgemäßes oder ein vorstehend oder nachfolgend beschriebenes bevorzugtes erfindungsgemäßes Verfahren, wobei die textile Oberfläche des in Schritt (a) hergestellten oder bereitgestellten Artikels

- 35 - ein oder mehrere Materialien umfasst, welche ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus
 - einem natürlichen Material, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Baumwolle, Wolle, Seide, Cellulose und Cellulose-Regenerat sowie deren Mischungen; besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus, Cellulose und Cellulose-Regenerat sowie deren Mischungen;
 - 40 - einem synthetischen Material, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyestern, Polyamiden, Polyamidimiden, Polypropylen, Polyacrylnitril und Polyacrylmethacrylat sowie deren Mischungen; besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der biologisch abbaubaren synthetischen Polymere bestehend aus substituierten Polyestern, unsubstituierten Polyestern, substituierten Polyamiden und unsubstituierten Polyamiden sowie deren Mischungen;
 - 45 - deren Mischungen (hinsichtlich der Zahl der Bestandteile und ihrer Anteile beliebige Mischungen mehrerer natürlicher Materialien und/oder synthetischer Materialien)

50 und/oder

- ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Geweben, Gewirken, Gestricken, Geflechten, Nähgewirken, Filzen, Textilverbundstoffen, Faservliesen, textilen Schläuchen, Seilen, Fasern, Fäden, Garnen, Vorgarnen und deren Mischungen; vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Geweben, Gewirken, Gestricken, Textilverbundstoffen, Faservliesen und deren Mischungen.

[0031] Die von der textilen Oberfläche des in Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten oder be-

reitgestellten Artikels umfassten ein- oder mehreren Materialien können einzeln oder in Kombination eingesetzt werden. Kombinationen von bevorzugten Materialien ergeben somit wiederum bevorzugte Materialien oder Materialkombinationen.

[0032] Sofern die textile Oberfläche des in Schritt (a) hergestellten oder bereitgestellten Artikels ein oder mehrere Materialien umfasst, welche - wie vorstehend angegeben - ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus mindestens einem natürlichen (und daher biologisch abbaubaren) Material, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Baumwolle, Wolle, Seide, Cellulose und Cellulose-Regenerat; und mindestens einem synthetischen Material, welches ausgewählt ist aus der Gruppe der biologisch abbaubaren synthetischen Polymere bestehend aus substituierten Polyestern, unsubstituierten Polyestern, substituierten Polyamiden und unsubstituierten Polyamiden, sowie Mischungen der vorgenannten Materialien, sind die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten textilen Artikel in vorteilhafter Weise mindestens teilweise und - in Abhängigkeit von den weiteren Bestandteilen der textilen Artikel wie beispielsweise dem Hydrophobierungsmittel - im Idealfall vollständig biologisch (d.h. durch biologische Mechanismen wie die Einwirkung von Mikroorganismen) abbaubar und somit mindestens teilweise und im Idealfall vollständig kompostierbar und demgemäß für eine biologische Kreislaufführung geeignet. Diese Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens ist daher bevorzugt.

[0033] "Biologisch abbaubar" bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung, dass ein textiler Artikel, ein Material, oder ein Stoff mit dieser Eigenschaft kompostierbar ist und vorzugsweise innerhalb eines Zeitraums im Bereich von 12 bis 36 Monaten, besonders bevorzugt im Bereich von 18 bis 30 Monaten, und vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 40 °C bis 80 °C, besonders bevorzugt im Bereich von 50 °C bis 75 °C, mindestens überwiegend (d.h. > 90 Gew.-%, vorzugsweise > 95 Gew.-%, der Ausgangsmasse werden unter den hier angegebenen Bedingungen biologisch abgebaut) und im Idealfall praktisch vollständig biologisch (d.h. durch biologische Mechanismen wie die Einwirkung von Mikroorganismen) abgebaut wird.

[0034] Sofern die textile Oberfläche des in Schritt (a) hergestellten oder bereitgestellten Artikels ein oder mehrere Materialien umfasst, welche ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus mindestens einem natürlichen (und daher biologisch abbaubaren) Material, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cellulose und Cellulose-Regenerat; und mindestens einem synthetischen Material, ausgewählt aus der Gruppe der biologisch abbaubaren synthetischen Polymere bestehend aus substituierten Polyestern, unsubstituierten Polyestern, substituierten Polyamiden und unsubstituierten Polyamiden, sowie Mischungen der vorgenannten Materialien, sind die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Produkte nicht nur in vorteilhafter Weise mindestens teilweise und im Idealfall praktisch vollständig biologisch abbaubar und somit mindestens teilweise und im Idealfall vollständig kompostierbar, sondern sie sind zusätzlich auch geeignet, besonders hohen Anforderungen an ihre mechanische Belastbarkeit sowie die Langlebigkeit bzw. Dauerhaftigkeit der hydrophoben bzw. wasserabweisenden oder wasserdichten Eigenschaften zu entsprechen. Diese Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens ist daher besonders bevorzugt.

[0035] In Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens als natürliches Material einzusetzende Cellulose wird vorzugsweise gewonnen aus dem Holz von Bäumen und/oder aus Pflanzenfasern, vorzugsweise aus Hanf, Flachs, Bambus, Banane und/oder Ramie.

[0036] In Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens einsetzbare Cellulose (Zellstoff) oder Cellulose-Regenerate umfassen vorzugsweise die Materialien (bzw. die Fasern aus den Materialien) Viskose, Modal, Lyocell und Cupro, besonders bevorzugt Lyocell.

[0037] Regeneratfasern sind Fasern, die aus natürlich vorkommenden, nachwachsenden Rohstoffen über chemische Prozesse hergestellt werden. Dabei handelt es sich vor allem um Cellulosederivate aus Holz.

[0038] Als Viskosefasern werden Chemiefasern (Regeneratfasern) bezeichnet, die mittels des an sich bekannten Viskoseverfahrens, einem weit verbreiteten Nassspinnverfahren, industriell hergestellt werden. Der Ausgangsrohstoff des Viskoseverfahrens ist Cellulose, überwiegend in Form von Holz, bei dem durch verschiedene Verfahren die hochreine Cellulose extrahiert wird.

[0039] Modalfasern bestehen, wie Viskosefasern, ebenfalls zu 100 Prozent aus Cellulose, werden aber, anders als andere Regeneratfasern, hauptsächlich aus Buchenholz hergestellt. Der Ausgangsstoff ist entrindetes und anschließend zur Trennung vom Lignin in Stücke zerkleinertes Buchenholz. Durch Modifizierung des Herstellungsprozesses erreicht man bei Modalfasern eine höhere Faserfestigkeit und verbesserte Fasereigenschaften als bei anderen Zellstofffasern. Außerdem besitzt die Modalfaser eine höhere Feuchtigkeitsaufnahme und trocknet schnell.

[0040] Lyocell ist eine an sich bekannte, aus Cellulose bestehende, industriell hergestellte Cellulose-Regeneratfaser, die nach dem an sich bekannten Direkt-Lösemittelverfahren hergestellt wird. Sie wird insbesondere für die Herstellung von Textilien und Vliesstoffen ("Nonwovens") eingesetzt. Lyocell-Fasern weisen eine hohe Trocken- und Nassfestigkeit auf, sind weich und absorbieren Feuchtigkeit sehr gut. Daraus hergestellte Textilien weisen regelmäßig einen glatten und kühlen Griff mit fließendem Fall auf, haben eine geringe Knitterneigung und können gewaschen und chemisch gereinigt werden.

[0041] Cupro, auch als Kupferseide oder Kupferfaser bezeichnet, ist eine aus Cellulose regeneraten aufgebaute textile Faser. Die Eigenschaften von Cupro sind mit Viskose vergleichbar. Cuprofasern werden vor allem zu Futterstoffen

verarbeitet, denn sie sind atmungsaktiv, hygroskopisch und laden sich nicht statisch auf. Zudem haben die Stoffe einen seidigen weichen Griff und sind glatt und glänzend. Cupro kann gewaschen und gebügelt werden, ist aber nicht bügelfrei. Cupro wird üblicherweise nach dem Kupferoxid-Ammoniak-Verfahren (Cuoxam-Verfahren) hergestellt.

[0042] In Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens einsetzbares synthetisches Material umfasst auch Elastomere, vorzugsweise biologisch abbaubare Elastomere.

[0043] Besonders bevorzugte in Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens einzusetzende biologisch abbaubare substituierte oder unsubstituierte Polyester umfassen Copolyester aromatischer und aliphatischer Monomere, vorzugsweise Copolyester umfassend als Monomere Terephthalsäure und Alkandiole, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethandiol, 1,3-Propandiol und 1,4-Butandiol, und umfassend oder nicht umfassend weitere Monomere. Beispiele für erfindungsgemäß besonders bevorzugt einzusetzende biologisch abbaubare substituierte oder unsubstituierte Polyester sind Polybutylenadipat-terephthalat ("PBAT"), Ecoflex® (BASF) und infinito® (Lauffenmühle GmbH & Co. KG).

[0044] Bevorzugte in Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens einsetzbare Polyamide sind bzw. umfassen Polyamidimide und Aramide (letztere werden auch bezeichnet als "aromatische Polyamide"), vorzugsweise gemäß der Definition der US-amerikanischen Federal Trade Commission, wonach Aramide solche Polyamide mit aromatischen Gruppen in der Hauptkette sind, bei denen mindestens 85 % der Amidgruppen direkt an zwei aromatische Ringe gebunden sind.

[0045] Ein besonders bevorzugtes, in Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens einzusetzendes biologisch abbaubares Polyamid ist an sich bekanntes Polyamid 6. Ein Beispiel für ein erfindungsgemäß besonders bevorzugtes biologisch abbaubares Polyamid ist Amni Soul Eco® (Rhodia/Solvay).

[0046] Die vorstehend angegebenen Varianten der textilen Oberfläche des in Schritt (a) hergestellten oder bereitgestellten Artikels können einzeln oder in Kombination (gemeinsam) eingesetzt werden. Beispielsweise können Fäden, Fasern oder Garne aus einem oder mehreren der vorstehend angegebenen Materialien einzeln oder in Kombination eingesetzt werden. So können etwa Fäden aus mindestens einem synthetischen Material und/oder Fäden aus mindestens einem natürlichen Material einzeln oder gemeinsam zu Garnen versponnen werden oder es können solche verschiedenen Fäden jeweils einzeln oder gemeinsam zu einem Vlies, Gewebe oder Stoff verarbeitet, beispielsweise gefügt, verwebt oder gestrickt, werden.

[0047] Vorzugsweise werden in Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellte oder bereitgestellte textile Artikel eingesetzt, deren textile Oberfläche ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Geweben und Gestriicken. Das Plasmabehandeln von Geweben und Gestriicken in Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann besonders rationell und wirkungsvoll durchgeführt werden. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte textile Gewebe oder Gestricke können direkt zu fertig konfektionierten textilen Artikeln, beispielsweise zu textilen Artikeln des täglichen Gebrauchs weiterverarbeitet werden.

[0048] Die vorstehend genannten Materialien (beispielsweise Cellulose oder Cellulose-Regenerat) und die vorstehend angegebenen Typen von textilen Oberflächen (beispielsweise Gewebe oder Gestricke) können vorzugsweise kombiniert werden und solche Kombinationen, insbesondere Kombinationen von bevorzugten Materialien mit bevorzugten Typen von textilen Oberflächen, ergeben bevorzugte Varianten des erfindungsgemäßen Verfahrens.

[0049] Bevorzugt ist auch ein erfindungsgemäßes oder ein vorstehend oder nachfolgend als bevorzugt beschriebenes erfindungsgemäßes Verfahren, wobei die textile Oberfläche des in Schritt (a) hergestellten oder bereitgestellten Artikels ein Gewebe Gewirke, Gestrick, Geflecht, Nähgewirke, Filz, Faservlies und/oder, einen textilen Schlauch, vorzugsweise ein Gewebe und/oder ein Gestrick, besonders bevorzugt ein Gewebe umfasst, welches bzw. welcher

- ein Flächengewicht im Bereich von 20 g/m² bis 500 g/m², vorzugsweise im Bereich von 100 g/m² bis 200 g/m², aufweist

und/oder

- eine Fadendichte im Bereich von 80 bis 120 Kettfäden/cm und 40 bis 80 Schussfäden/cm aufweist.

[0050] Es hat sich in eigenen Versuchen gezeigt, dass diese vorgenannten bevorzugten textilen Oberflächen, insbesondere Gewebe und/oder Gestricke, besonders gut für ein Plasmabehandeln in Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignet sind und somit eine besonders gute Plasmaaktivierung und eine besonders gute nachfolgende Hydrophobierung einer textilen Oberfläche ermöglichen.

[0051] Bevorzugt ist auch ein erfindungsgemäßes oder ein vorstehend oder nachfolgend als bevorzugt beschriebenes erfindungsgemäßes Verfahren, wobei das in Schritt (c) eingesetzte Hydrophobierungsmittel

- ein wässriges Hydrophobierungsmittel ist, das vorzugsweise modifiziertes Polydimethylsiloxan umfasst, und/oder

- keine fluorhaltigen organischen Verbindungen umfasst.

[0052] Ein wässriges Hydrophobierungsmittel erlaubt die Durchführung des Verfahrens als wässriges (d.h. mindestens in Anwesenheit von Wasser durchgeführtes) Verfahren, im Idealfall ohne Anwesenheit organischer Lösungsmittel. Auf diese Weise gelangen wenige organische oder keine organischen Lösungsmittel in die Umwelt, ohne dass aufwändige Filter- oder Rückhaltemaßnahmen erforderlich wären bzw. es fallen wenige organische oder keine organischen Lösungsmittelreste an, welche die Umwelt beeinträchtigen könnten oder aufwändig entsorgt werden müssten. Polydimethylsiloxane sind bekannt als allenfalls gering giftig und chemisch mindestens weitgehend inert, so dass durch deren Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren Gesundheitsschäden an lebenden Organismen mindestens weitgehend und im Idealfall völlig ausgeschlossen werden können.

[0053] Durch den mindestens weitgehenden und im Idealfall völligen Verzicht auf Fluor-haltige organische Verbindungen wie per- oder polyfluorierte organische Verbindungen (Fluorcarbone) in dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die typischen umweltbezogenen Nachteile dieser Substanzklassen vermieden, wodurch ein zusätzlicher Beitrag zur hohen Umweltverträglichkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens geleistet wird.

[0054] Im erfindungsgemäßen oder einem vorstehend oder nachfolgend als bevorzugt beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren ist das Hydrophobierungsmittel vorzugsweise ein wässriges Hydrophobierungsmittel, welches

- modifiziertes Polydimethylsiloxan, vorzugsweise modifiziertes Polydimethylsiloxan, worin eine oder mehrere Methylgruppen durch Substituenten mit basischen funktionellen Gruppen, Alkylgruppen und/oder Polyethergruppen ersetzt sind, umfasst;
sowie zusätzlich
- ein oder mehrere kationische Polymere umfasst, welche ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus
 - Polyacrylate, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Homopolymeren und Copolymeren von Acrylsäure, Acrylsäureestern, Methacrylsäure, Methacrylsäureestern und gegebenenfalls weiteren, mit Acrylsäure, Acrylsäureestern, Methacrylsäure und/oder Methacrylsäureestern co-polymerisierbaren Monomeren, vorzugsweise Styrol;
 - Polyurethane, vorzugsweise Polyurethane vom Polyester-Typ und/oder vom Polycarbonat-Typ, welche vorzugsweise durch Polykondensation von Dialkoholen oder Polyalkoholen mit Diisocyanaten und/oder Polyisocyanaten gebildet werden;
 - Polyester, welche vorzugsweise durch Polykondensation von Dialkoholen oder Polyalkoholen mit Dicarbonsäuren und/oder Polycarbonsäuren gebildet werden;
 - synthetische Biopolymere, vorzugsweise Polypeptide oder Polyamide, welche jeweils vorzugsweise durch Polykondensation von Aminosäuren gebildet werden;
und
 - Polysaccharide, vorzugsweise Chitin und/oder Chitosan (zu Modifizierungen und dergleichen siehe unten), umfasst.

[0055] Die in Schritt (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens einsetzbaren Polyacrylate, welche vorzugsweise ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Homopolymeren und Copolymeren von Acrylsäure, Acrylsäureestern, Methacrylsäure und Methacrylsäureestern können gegebenenfalls weitere, mit Acrylsäure, Acrylsäureestern, Methacrylsäure und/oder Methacrylsäureestern co-polymerisierbare Monomereinheiten enthalten. "Gegebenenfalls" bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die Homopolymere und Copolymere aus Monomeren von Acrylsäure, Acrylsäureestern, Methacrylsäure und Methacrylsäureestern gebildet sind, wobei (abhängig von den Erfordernissen des Einzelfalls) weitere mit Acrylsäure, Acrylsäureestern, Methacrylsäure und/oder Methacrylsäureestern co-polymerisierbare Monomere integriert sind oder nicht integriert sind.

[0056] Vorzugsweise wird das modifizierte Polydimethylsiloxan in dem wässrigen Hydrophobierungsmittel in Schritt (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem Gewichtsverhältnis im Bereich von 1: 20 bis 20: 1, vorzugsweise im Bereich von 1: 10 bis 10: 1, besonders bevorzugt im Bereich von 7: 1 bis 1: 7, im Verhältnis zu den ein oder mehreren kationischen Polymeren eingesetzt.

[0057] Vorzugsweise enthält das wässrige Hydrophobierungsmittel in Schritt (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens das modifizierte Polydimethylsiloxan in einer Gesamtmenge im Bereich von 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, besonders

bevorzugt im Bereich von 0,2 Gew.-% bis 15 Gew.-% und besonders bevorzugt im Bereich von 0,3 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des wässrigen Hydrophobierungsmittels.

[0058] Vorzugsweise enthält das wässrige Hydrophobierungsmittel in Schritt (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens die ein oder mehreren kationischen Polymere in einer Gesamtmenge im Bereich von 0,05 Gew.-% bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt im Bereich von 0,15 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des wässrigen Hydrophobierungsmittels.

[0059] Vorzugsweise umfasst das in Schritt (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens einsetzbare modifizierte Polydimethylsiloxan ein oder mehrere Polydimethylsiloxane, welche ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Aminoalkyl-Polydimethylsiloxan, Amidoaminoalkyl-Polydimethylsiloxan, Alkyl-Aminoalkyl-Polydimethylsiloxan, Alkyl-Amidoaminoalkyl-Polydimethylsiloxan, Polyoxyalkylen-Polydimethylsiloxan und Alkyl-Polyoxyalkylen-Polydimethylsiloxan. Beispiele solcher modifizierten Polydimethylsiloxane, welche bevorzugt auch in Schritt (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt werden, sind insbesondere im Dokument WO 2010/139466 offenbart.

[0060] Die vorgenannten modifizierten Polydimethylsiloxane sind einzeln oder in Kombination miteinander einsetzbar.

[0061] Die in Schritt (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens einsetzbaren kationischen Polymere sind vorzugsweise Homopolymere oder Copolymere, welche als Bestandteile der Seitenketten der entsprechenden Monomere ungeladene basische Gruppen, vorzugsweise primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, umfassen, welche durch Aufnahme von H⁺-Ionen kationische Gruppen bilden können. Beispiele solcher kationischen Polymere, welche bevorzugt in Schritt (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt werden, sind insbesondere im Dokument WO 2010/139466 offenbart.

[0062] Die vorgenannten kationischen Polymere sind einzeln oder in Kombination miteinander einsetzbar.

[0063] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfasst der Begriff "Polysaccharid" modifizierte und unmodifizierte Polysaccharide, vorzugsweise modifiziertes Chitin und modifiziertes und unmodifiziertes Chitosan, wobei Unterschiede hinsichtlich der Molmassen, hinsichtlich der Deacetylierungsgrade sowie hinsichtlich erfindungsgemäß geeigneter Polysaccharid-Derivate wie vorzugsweise Chitosanderivate vorliegen können. Im erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise einzusetzende Chitosanderivate umfassen Chitosansuccinat (N-Succinyl-Chitosan), Chitosanpropionat (N-Propionyl-Chitosan) und Chitosanadipat (N-Adipyl-Chitosan).

[0064] Im vorstehend angegebenen erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt einzusetzende kationische Polymere sind die Biopolymere Chitin und/oder Chitosan und deren Derivate, vorzugsweise Chitosan und dessen Derivate. Liegen im Biopolymer-Gesamtmolekül mehr deacetylierte als acetylierte 2-Amino-2-desoxy-β-D-glukopyranose-Einheiten vor (> 50 % deacetylierte Einheiten), so wird dieses im vorliegenden Text, im Einklang mit dem üblichen Verständnis in der Fachwelt, als Chitosan bezeichnet. Liegen im Biopolymer-Gesamtmolekül mehr acetylierte als deacetylierte 2-Amino-2-desoxy-β-D-glukopyranose-Einheiten vor (< 50 % deacetylierte Einheiten), so wird dieses im vorliegenden Text, im Einklang mit dem üblichen Verständnis in der Fachwelt, als Chitin bezeichnet. Der Grad der resultierenden Deacetylierung im Chitin bzw. Chitosan kann variieren. Zur Verbesserung der Löslichkeit in wässrigen Lösungen und/oder zur Verringerung der Viskosität kann dabei die Kettenlänge und/oder der Deacetylierungsgrad des Polysaccharids (Chitin oder Chitosan) verändert werden. Aufgrund der durch die Deacetylierung entstandenen freien Aminogruppen ist Chitosan in saurer Lösung ein Polykation mit einer hohen Ladungsdichte.

[0065] Für den Einsatz in Schritt (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens ist ein Chitosan mit einem Deacetylierungsgrad von > 75 % bevorzugt, besonders bevorzugt mit einem Deacetylierungsgrad von > 85% und ganz besonders bevorzugt mit einem Deacetylierungsgrad von > 90 %. Das Molekulargewicht des in Schritt (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Chitosans liegt vorzugsweise in einem Bereich von 10.000 Dalton bis 5.000.000 Dalton, besonders bevorzugt in einem Bereich von 100.000 Dalton bis 2.000.000 Dalton und ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von 150.000 Dalton bis 1.000.000 Dalton. Beispiele von Chitosan-Typen, welche in Schritt (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens einsetzbar oder vorzugsweise einsetzbar sind, sind insbesondere im Dokument WO 2010/139466 offenbart.

[0066] Demgemäß ist auch bevorzugt ein erfindungsgemäßes oder ein vorstehend oder nachfolgend beschriebenes bevorzugtes erfindungsgemäßes Verfahren, wobei

- das modifizierte Polydimethylsiloxan ein modifiziertes Polydimethylsiloxan ist,
- worin eine oder mehrere Methylgruppen jeweils durch einen Substituenten mit basischer funktioneller Gruppe, vorzugsweise jeweils durch eine Aminoalkylgruppe oder eine Amido-Aminoalkylgruppe, ersetzt sind, und welches vorzugsweise terminale Methoxygruppen umfasst;
- und/oder
- wobei die ein oder mehreren kationischen Polymere ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus
 - Polyacrylate, welche durch kationische Gruppen oder basische Gruppen, vorzugsweise durch Aminogruppen, funktionalisiert sind, wobei die Funktionalisierung vorzugsweise durch entsprechend substituierte bzw. funkti-

onalisierte (Meth)acrylsäureester bewirkt wird;

vorzugsweise Styrol-Acrylat-Copolymere, welche durch basische Gruppen, vorzugsweise durch Aminogruppen, funktionalisiert sind;

- 5 - Polyurethane, welche durch kationische Gruppen oder basische Gruppen, vorzugsweise durch Aminogruppen, funktionalisiert sind;
- Polyester, welche durch kationische Gruppen oder basische Gruppen, vorzugsweise durch Aminogruppen, funktionalisiert sind;
- 10 - Polypeptide umfassend eine oder mehrere basische Aminosäuren, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Lysin, Arginin, Histidin, Citrullin und Ornithin, und
- 15 - Chitosan, vorzugsweise mit einem Deacetylierungsgrad > 75 %; wobei vorzugsweise mindestens eines der ein oder mehreren kationischen Polymere ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus
- Polyacrylate, vorzugsweise Styrol-Acrylat-Copolymere, welche durch kationische Gruppen oder basische Gruppen, vorzugsweise durch basische Gruppen, besonders bevorzugt durch Aminogruppen, funktionalisiert sind, und
- 20 - Chitosan, vorzugsweise mit einem Deacetylierungsgrad > 75 %.

25 **[0067]** Im Rahmen des vorliegenden Textes wird allgemein eine Substitution, beispielsweise einer Seitenkette eines Moleküls, mit einer (im Einzelfall gegebenenfalls näher bezeichneten) funktionellen Gruppe auch als "Funktionalisierung" bezeichnet. Entsprechend werden im vorliegenden Text auch die Begriffe "substituiert" und "funktionalisiert" (gegebenenfalls im Einzelfall jeweils näher bezeichnet) synonym gebraucht.

30 **[0068]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden die Begriffe "Polyamide" und "Polypeptide" (d.h. jeweils ein durch Peptidbindungen zwischen Aminosäuren verknüpftes natürliches oder synthetisches Polymer) synonym verwendet und lediglich abhängig vom sachlichen Zusammenhang unterschiedlich eingesetzt. Üblicherweise wird der Begriff "Polypeptid" im Zusammenhang mit entsprechenden natürlichen Polymeren verwendet.

[0069] Beispiele von wässrigen, Fluor-freien Hydrophobierungsmitteln, welche in Schritt (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt eingesetzt werden, sind insbesondere im Dokument WO 2010/139466 offenbart.

35 **[0070]** Auch bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes oder ein vorstehend oder nachfolgend als bevorzugt beschriebenes erfindungsgemäßes Verfahren, wobei das Plasmabehandeln in Schritt (b)

- eine Niederdruckplasmabehandlung, vorzugsweise eine Niederdruckplasma-Aktivierung, ist oder
- 40 - eine Niederdruckplasmabehandlung, vorzugsweise eine Niederdruckplasma-Aktivierung, und zumindest einen weiteren Plasmabehandlungsschritt umfasst.

45 **[0071]** Ein Niederdruckplasma wird in der Regel zwischen zwei oder mehr Elektroden durch elektromagnetische Hochfrequenzfelder erzeugt, bei einem Druck, der erheblich niedriger ist als der Erdatmosphärendruck. Durch die große (mittlere) freie Weglänge auf diese Weise erzeugter angeregter Teilchen kann die Ausdehnung des Plasmas über den Wirkungsbereich des Hochfrequenzfeldes hinausgehen und auch das komplette Volumen einer Plasmakammer erfassen.

50 **[0072]** In der vorstehend angegebenen bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst der zumindest eine weitere Plasmabehandlungsschritt vorzugsweise ein Plasmareinigen, besonders bevorzugt ein Plasmareinigen der in Schritt (a) hergestellten oder bereitgestellten textilen Oberfläche, bevor eine Plasma-Aktivierung besagter textiler Oberfläche durchgeführt wird. Auf die Plasmaeinnigung folgt somit die Plasmaaktivierung, vorzugsweise die Niederdruckplasma-Aktivierung.

55 **[0073]** Bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes oder ein vorstehend oder nachfolgend als bevorzugt beschriebenes erfindungsgemäßes Verfahren, wobei die Niederdruckplasmabehandlung bei einem Druck im Bereich von 1 Pa (0,01 mbar) bis 20 kPa (200 mbar) erfolgt, vorzugsweise bei einem Druck im Bereich von 1 Pa (0,01 mbar) bis 0,5 kPa (5 mbar), besonders bevorzugt bei einem Druck im Bereich von 10 Pa bis 50 Pa (0,1 mbar bis 0,5 mbar).

[0074] Es wurde in eigenen Versuchen gefunden, dass in den hier vorstehend als bevorzugt bzw. als besonders bevorzugt angegebenen Druckbereichen ein guter oder sogar der beste Erfolg erzielt wird hinsichtlich einerseits der Durchdringung der textilen Oberfläche mittels der Niederdruckplasmabehandlung, welche für die Langzeitstabilität der

Behandlung ausschlaggebend ist, und andererseits der Verfahrensgeschwindigkeit, welche für die wirtschaftliche Durchführung des Verfahrens von Bedeutung ist. Ein höherer Gasdruck führt in der Regel zu einer schnelleren Plasmaaktivierung, deren Langzeitstabilität jedoch beschränkt ist. Die Anwendung eines niedrigeren Gasdruckes (beispielsweise < 10 Pa) führt dagegen in der Regel zu einer vorteilhaften Durchdringung der textilen Oberfläche mittels der Niederdruckplasmabehandlung, erfordert aber längere Behandlungsdauern.

[0075] Es ist daher ein erfindungsgemäßes Verfahren oder ein bevorzugtes erfindungsgemäßes Verfahren bevorzugt, wobei die vorstehend für Schritt (b) als bevorzugt bzw. als besonders bevorzugt für die Niederdruckplasmabehandlung, vorzugsweise die Niederdruckplasma-Aktivierung, angegebenen Druckbereiche kombiniert werden mit den nachfolgend für Schritt (b) als bevorzugt bzw. als besonders bevorzugt für die Niederdruckplasmabehandlung, vorzugsweise die Niederdruckplasma-Aktivierung, angegebenen Bereiche der zeitlichen Dauer.

[0076] Das Plasmabehandeln, vorzugsweise die Niederdruckplasmabehandlung, besonders bevorzugt die Niederdruckplasma-Aktivierung, in Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in Anwesenheit eines Reaktivgases und/oder (vorzugsweise "und") eines Inertgases durchgeführt. Als Inertgase werden vorzugsweise Edelgase oder deren Mischungen eingesetzt.

[0077] Als Reaktivgas werden vorzugsweise eine oder mehrere sauerstoffhaltige Verbindungen eingesetzt, welche molekularen Sauerstoff mindestens unter den Bedingungen der Niederdruckplasma-Aktivierung mindestens intermediär freisetzen (z.B. Vorstufen oder "Precursor" von Sauerstoff) oder zur Verfügung stellen.

[0078] Es ist daher ein erfindungsgemäßes oder ein vorstehend oder nachfolgend beschriebenes bevorzugtes erfindungsgemäßes Verfahren bevorzugt, wobei die Niederdruckplasmabehandlung mit mindestens einer sauerstoffhaltigen Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus O, O₂, O₃, NO, N₂O und CO₂, durchgeführt wird, so dass vorzugsweise sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen (vorzugsweise -OH, -CO, -CHO oder -COOH) auf der textilen Oberfläche erzeugt werden, die vorzugsweise kovalent an die textile Oberfläche gebunden sind.

[0079] Der Nachweis der Erzeugung solcher sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen auf der bzw. deren kovalenter Bindung an die textile Oberfläche kann durch geeignete physikalische oder physiko-chemische Methoden geführt werden, beispielsweise durch Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR-Spektroskopie) oder durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie für die chemische Analyse (ESCA).

[0080] Besonders bevorzugt ist demnach ein erfindungsgemäßes oder ein vorstehend oder nachfolgend beschriebenes bevorzugtes erfindungsgemäßes Verfahren, wobei die mindestens eine sauerstoffhaltige Verbindung

- O₂ (molekularer Sauerstoff) ist und/oder
- in Mischung mit mindestens einem Inertgas vorliegt, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus He, Ar, Ne und Xe,
- und/oder
- in einem Gemisch vorliegt, welches O₂ und mindestens ein Inertgas, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus He und Ar, umfasst,
- wobei das Gemisch vorzugsweise mindestens 99 Vol.-% an O₂ und mindestens einem Inertgas, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus He und Ar, enthält und besonders bevorzugt mindestens 99 Vol.-% an O₂ und Ar enthält.

[0081] Vorzugsweise wird die Plasmabehandlung, vorzugsweise die Niederdruckplasmabehandlung, besonders bevorzugt die Niederdruckplasma-Aktivierung, in Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens mit einem Gas oder Gasgemisch durchgeführt, welches (vor dem Übergang in den Plasmazustand) neben der bzw. den sauerstoffhaltigen Gasen nicht mehr als 1 Vol.-% sonstige, gasförmige Bestandteile umfasst.

[0082] Bevorzugt ist auch ein erfindungsgemäßes oder ein vorstehend oder nachfolgend als bevorzugt beschriebenes erfindungsgemäßes Verfahren, wobei das vorgenannte Gemisch (vor dem Übergang in den Plasmazustand) einen Anteil an O₂ im Bereich von 70 Vol.-% bis 90 Vol.-% und einen Anteil an Inertgas, vorzugsweise an He und/oder Ar, im Bereich von 10 Vol.-% bis 30 Vol.-% enthält.

[0083] Bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes oder ein vorstehend oder nachfolgend als bevorzugt beschriebenes erfindungsgemäßes Verfahren, wobei in Schritt (b)

- die Niederdruckplasmabehandlung für eine Dauer im Bereich von 10 sec bis 10 min, vorzugsweise im Bereich von 30 sec bis 5 min, besonders bevorzugt im Bereich von 1 min bis 3 min, durchgeführt wird; und/oder

- das Niederdruckplasma bei einer Frequenz im Bereich von 10 MHz bis 18 MHz, vorzugsweise im Bereich von 11 MHz bis 15 MHz, erzeugt wird,
und/oder
- das Niederdruckplasma mit Elektroden erzeugt wird, wobei die Elektrodendichte vorzugsweise im Bereich von 1 bis 10 Elektroden/m², besonders bevorzugt im Bereich von 2 bis 5 Elektroden/m², ganz besonders bevorzugt im Bereich von 2,5 bis 4 Elektroden/m², bezogen auf die in Schritt (a) hergestellte oder bereitgestellte textile Oberfläche, liegt;
und/oder
- die Niederdruckplasmabehandlung mit einer Plasmaerzeugungsquelle bei einer Leistung im Bereich von 0,05 kW bis 100 kW, vorzugsweise im Bereich von 1 kW bis 25 kW, besonders bevorzugt im Bereich von 2 kW bis 15 kW, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 5 kW bis 10 kW durchgeführt wird,
und/oder
- die Niederdruckplasmabehandlung in einer Plasmabehandlungskammer bei einer Leistung im Bereich von 0,25 kW/m³ bis 2,0 kW/m³, vorzugsweise im Bereich von 0,5 kW/m³ bis 1,5 kW/m³, durchgeführt wird.

[0084] Die vorstehend als bevorzugt oder besonders bevorzugt angegebenen Parameter der Niederdruckplasmabehandlung in Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens können vorzugsweise kombiniert werden und ergeben in Kombination besonders bevorzugte Verfahrensbedingungen für die Durchführung von Schritt (b).

[0085] Insbesondere sind Varianten des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt, wobei in Schritt (b) eine Niederdruckplasmabehandlung, vorzugsweise eine Niederdruckplasma-Aktivierung, bei einem Druck im Bereich von 1 Pa (0,01 mbar) bis 0,5 kPa (5 mbar) und für eine Dauer im Bereich von 30 sec bis 5 min durchgeführt wird. Zudem sind Varianten des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders bevorzugt, wobei in Schritt (b) eine Niederdruckplasmabehandlung, vorzugsweise eine Niederdruckplasma-Aktivierung, bei einem Druck im Bereich von 10 Pa bis 50 Pa (0,1 mbar bis 0,5 mbar) und für eine Dauer im Bereich von 1 min bis 3 min durchgeführt wird.

[0086] Wie bereits vorstehend angegeben, ist unter diesen bevorzugten Bedingungen von Druck- und Zeitdauerbereichen die beste Wirkung bzw. der beste Kompromiss des erfindungsgemäßen Verfahrens hinsichtlich Durchdringung der textilen Oberfläche mittels der Niederdruckplasmabehandlung, Langlebigkeit der erzielten Aktivierung und nachfolgender Hydrophobierung der textilen Oberfläche sowie wirtschaftliche Durchführung des Verfahrens gegeben.

[0087] Sofern in Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens das Niederdruckplasma mit Elektroden erzeugt wird, wobei die Elektrodendichte vorzugsweise im oben angeführten Bereich liegt, wird eine besonders wirkungsvolle und gleichmäßige Aktivierung und nachfolgende Hydrophobierung der textilen Oberfläche erreicht.

[0088] Sofern in Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens die Niederdruckplasmabehandlung in einer Plasmabehandlungskammer bei einer Leistung im oben angeführten Bereich bzw. mit einer Plasmaerzeugungsquelle bei einer Leistung im oben angeführten Bereich durchgeführt wird, werden besonders gute Ergebnisse hinsichtlich der Aktivierung der textilen Oberfläche bzw. der nachfolgenden Hydrophobierung und deren Langlebigkeit erzielt.

[0089] Bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes oder ein vorstehend oder nachfolgend als bevorzugt beschriebenes erfindungsgemäßes Verfahren, wobei das nasschemische Behandeln in Schritt (c) ein oder mehrere oder sämtliche der folgenden Maßnahmen umfasst:

- Imprägnieren, vorzugsweise Vollbadimprägnieren, besonders bevorzugt mittels Foulardieren, der in Schritt (b) resultierenden plasmabehandelten textilen Oberfläche oder einer daraus in weiteren Schritten hergestellten textilen Oberfläche,
- Trocknen aufgenommenen Hydrophobierungsmittels auf der textilen Oberfläche,
- Fixieren aufgenommenen Hydrophobierungsmittels auf der textilen Oberfläche,

wobei das nasschemische Behandeln vorzugsweise eine Vollbadimprägnierung, besonders bevorzugt eine Vollbadimprägnierung mittels Foulardieren, der in Schritt (b) resultierenden plasmabehandelten textilen Oberfläche oder einer daraus in weiteren Schritten hergestellten textilen Oberfläche umfasst, wobei bevorzugt danach das Trocknen und/oder Fixieren aufgenommenen Hydrophobierungsmittels auf der textilen Oberfläche erfolgt.

[0090] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann das Imprägnieren im Zuge des vorgenannten nasschemischen Behandelns in Schritt (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens mit jeder zu diesem Zweck geeigneten Methode erfolgen, beispielsweise durch Sprühen, Tauchen, Druckimprägnieren, Pflatschen ("Kiss-and-Roll"), Einwaschimprägnieren, bei-

spielsweise in der Waschmaschine, Vollbadimprägnieren (bevorzugt) oder durch eine Kombination von mehreren der vorgenannten Methoden.

[0091] Vorzugsweise erfolgt das Imprägnieren erfindungsgemäß durch Vollbadimprägnierung, besonders bevorzugt mittels Foulardieren, vorzugsweise wenn das nasschemische Behandeln ein wässriges nasschemisches Behandeln ist. Auf diese Weise wird die in Schritt (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltene plasmabehandelte hydrophobierte textile Oberfläche am wirkungsvollsten mit dem Hydrophobierungsmittel in Kontakt gebracht und es resultiert eine besonders vollständig und dauerhaft hydrophobierte textile Oberfläche.

[0092] Bevorzugt ist ebenfalls ein erfindungsgemäßes oder ein vorstehend oder nachfolgend beschriebenes bevorzugtes erfindungsgemäßes Verfahren, wobei das nasschemische Behandeln in Schritt (c)

- ein wässriges nasschemisches Behandeln (wie vorstehend erklärt) ist, welches ein Imprägnieren (wie vorstehend erklärt), vorzugsweise Vollbadimprägnieren, besonders bevorzugt mittels Foulardieren umfasst, der in Schritt (b) resultierenden plasmabehandelten textilen Oberfläche oder einer daraus in weiteren Schritten hergestellten textilen Oberfläche, mit einem wässrigen Hydrophobierungsmittel, das modifiziertes Polydimethylsiloxan umfasst, wobei das modifizierte Polydimethylsiloxan in einer Konzentration im Bereich von 200 g/L bis 400 g/L, vorzugsweise im Bereich von 250 g/L bis 350 g/L, bezogen auf die beim nasschemischen Behandeln in Schritt (c) eingesetzte Gesamtmenge an wässriger Flüssigkeit, eingesetzt wird.

[0093] Besonders bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes oder ein vorstehend oder nachfolgend als bevorzugt beschriebenes erfindungsgemäßes Verfahren, wobei das nasschemische Behandeln in Schritt (c) ein wässriges nasschemisches Behandeln ist und ein Vollbadimprägnieren, vorzugsweise mittels Foulardieren, der in Schritt (b) resultierenden plasmabehandelten textilen Oberfläche oder einer daraus in weiteren Schritten hergestellten textilen Oberfläche, umfasst, wobei das Vollbadimprägnieren, vorzugsweise das Foulardieren,

- bei einem Druck im Bereich von 100 kPa bis 500 kPa, vorzugsweise im Bereich von 200 kPa bis 400 kPa durchgeführt wird und/oder
- bei einer Durchlauf-Geschwindigkeit der textilen Oberfläche (Längenmaß der textilen Oberfläche) durch das der Imprägnierung dienende Vollbad im Bereich von 0,5 m/min bis 5 m/min, vorzugsweise im Bereich von 1 m/min bis 3 m/min, durchgeführt wird, und/oder (vorzugsweise "und")
- bei einer Temperatur im Bereich von 15 °C bis 35 °C, vorzugsweise im Bereich von 18 °C bis 25 °C, durchgeführt wird.

[0094] Bevorzugt ist auch ein erfindungsgemäßes oder ein vorstehend oder nachfolgend als bevorzugt beschriebenes erfindungsgemäßes Verfahren, wobei das nasschemische Behandeln in Schritt (c) ein wässriges nasschemisches Behandeln ist und ein Trocknen aufgenommenen Hydrophobierungsmittels auf der textilen Oberfläche umfasst, wobei das Trocknen durchgeführt wird

- bei einer Temperatur im Bereich von 100 °C bis 140 °C, vorzugsweise im Bereich von 110 °C bis 130 °C, und/oder (vorzugsweise "und")

- für eine Dauer im Bereich von 30 sec bis 5 min, vorzugsweise im Bereich von 1 min bis 4 min, und/oder (vorzugsweise "und")

- in einem Spannrahmen.

[0095] Bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes oder ein vorstehend oder nachfolgend als bevorzugt beschriebenes erfindungsgemäßes Verfahren, wobei das nasschemische Behandeln in Schritt (c) ein wässriges nasschemisches Behandeln ist und ein Fixieren aufgenommenen Hydrophobierungsmittels auf der textilen Oberfläche umfasst, wobei das Fixieren durchgeführt wird

- bei einer Temperatur im Bereich von 120 °C bis 190 °C, vorzugsweise im Bereich von 140 °C bis 180 °C, besonders bevorzugt im Bereich von 150 °C bis 170 °C, und/oder (vorzugsweise "und")

- für eine Dauer im Bereich von 20 sec bis 4 min, vorzugsweise im Bereich von 30 sec bis 3 min, besonders bevorzugt im Bereich von 1 min bis 3 min, und/oder (vorzugsweise "und")

- 5 - in einem Spanrahmen.

[0096] Bevorzugt werden die vorstehend für das nasschemische Behandeln in Schritt (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens angegebenen oder als (besonders) bevorzugt angegebenen Maßnahmen, einschließlich des Trocknens und Fixierens, miteinander kombiniert, wodurch sich besonders bevorzugte Varianten des erfindungsgemäßen Verfahrens ergeben, welche zu besonders wirkungsvoll und/oder dauerhaft hydrophobierten textilen Oberflächen führen. Solche besonders dauerhaft hydrophobierten textilen Oberflächen bewahren ihre vorteilhaften, insbesondere wasserabweisenden oder wasserdichten, Eigenschaften besonders lange und sind besonders widerstandsfähig gegen mechanische Belastung, beispielsweise durch Abrieb oder Wasch- bzw. Trockenvorgänge.

[0097] Die vorliegende Erfindung betrifft auch einen textilen Artikel, umfassend eine hydrophobierte textile Oberfläche, herstellbar durch ein erfindungsgemäßes Verfahren, vorzugsweise herstellbar durch ein vorstehend als bevorzugt beschriebenes erfindungsgemäßes Verfahren.

[0098] Der erfindungsgemäße textile Artikel ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wetterschutzbekleidung; Outdoorbekleidung, Funktionsbekleidung; Arbeitskleidung, vorzugsweise für den Außenbereich; Regenumhänge; Ponchos; Abdeckplanen für Kfz oder Baugewerbe; Markisen; Sonnendächer; Regenschirme; Sonnenschirme; Zeltbahnen; Zelte und Transportbehälter, vorzugsweise Koffer, Tragetaschen, Sporttaschen, Rucksäcke und Packtaschen.

[0099] Hinsichtlich bevorzugter Ausgestaltungen eines erfindungsgemäßen textilen Artikels gelten die für das erfindungsgemäße Verfahren vorstehend angegebenen Erläuterungen entsprechend, und umgekehrt.

[0100] Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung eines Niederdruckplasmaverfahrens zur vorbereitenden Behandlung einer textilen Oberfläche eines Artikels, vor dem nasschemischen Hydrophobieren der textilen Oberfläche.

[0101] Hinsichtlich bevorzugter Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Verwendung gelten die für das erfindungsgemäße Verfahren und/oder für den erfindungsgemäßen textilen Artikel vorstehend angegebenen Erläuterungen entsprechend, und umgekehrt.

Beispiele:

[0102] Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher beschreiben und erklären, ohne ihren Schutzbereich einzuschränken.

Beispiel 1: Bereitstellen eines Artikels mit einer textilen Oberfläche

[0103] Als Artikel mit einer textilen Oberfläche wurde in den nachfolgend angegebenen Beispielen jeweils ein Gewebe eingesetzt (bereitgestellt), welches zu 100 % aus individuellen Fäden eines biologisch abbaubaren synthetischen Polymers (einem Copolyester umfassend als Monomere Terephthalsäure und Ethandiol sowie weitere Monomere) bestand. Das Flächengewicht des Gewebes betrug ca. 150 g/m² und die Fadendichte betrug ca. 100 Kettfäden/cm und ca. 50 Schussfäden/cm.

[0104] Das derart bereitgestellte Gewebe wurde mit "G-tO" bezeichnet.

[0105] Ähnlich überzeugende Resultate wie hier unten ausgeführt werden auch bei Verwendung anderer textiler Oberflächen (beispielsweise bei Verwendung einer der weiter oben angegebenen, erfindungsgemäß einsetzbaren oder bevorzugt einsetzbaren textilen Oberflächen) erhalten.

Beispiel 2: Plasmabehandeln einer textilen Oberfläche

[0106] Das vorstehend bereitgestellte Gewebe (vgl. Beispiel 1) wurde einer Niederdruckplasma-Aktivierung in einem Nano-Plasmacoater BAG mit Plasmakammer (ca. 11 m³) und einer Mehrzahl von Elektroden (Elektrodenfläche ca. 3,5 Elektroden/m² Gewebe) unterworfen, wobei folgende Parameter eingestellt wurden:

Frequenz:	13,56 MHz
Behandlungsdauer:	2 min
Leistung (Plasmaquelle):	9 kW
Druck:	0,3 mbar (30 Pa)
Prozessgas:	O ₂ (molekularer Sauerstoff)

EP 3 470 573 A1

(fortgesetzt)

Inertgas: Ar (Argon)
Verhältnis Prozessgas/Inertgas: 20 Vol.-% Ar / 80 Vol.-% O₂

[0107] Das derart plasmabehandelte Gewebe wurde mit "G-tO-pbh" bezeichnet.

Beispiel 3: Herstellung von Hydrophobierungsmitteln

[0108] Es wurden auf an sich bekannte Weise die nachfolgend (vgl. Tabelle 1) angegebenen Zusammensetzungen von im erfindungsgemäßen Verfahren (Schritt (c)) einsetzbaren wässrigen Hydrophobierungsmitteln (nachfolgend auch als "HPM" abgekürzt) enthaltend modifiziertes Polydimethylsiloxan (nachfolgend auch als "PDMS" abgekürzt) hergestellt.

[0109] Als Chitosan wurde jeweils ein Chitosan mit einem Deacetylierungsgrad von 95 % und einem Molekulargewicht von 300.000 bis 500.000 g/mol (Da) eingesetzt.

[0110] Als Amino-funktionalisiertes (Styrol-)Acrylat-Copolymer wurde jeweils eine emulgatorhaltige Dispersion (ca. 35 Gew.-% Aktivgehalt) eines Acrylat-Styrol-Copolymerisat mit 25-45 % Gewichtsanteil an aminofunktionellen Monomeren und einem Molekulargewicht zwischen 50.000 und 500.000 g/mol (Da) verwendet.

Tabelle 1: Zusammensetzungen von Hydrophobierungsmitteln

Bestandteil	Funktion	HPM 1	HPM 2	HPM 3
		Menge [Gew.-%]	Menge [Gew.-%]	Menge [Gew.-%]
Amino-Amido-Siloxan ¹	Modifiziertes PDMS	0,6	0	0
Amino-funktionalisiertes Polydimethylsiloxan ¹	Modifiziertes PDMS	0	1,7	5,1
Amino-funktionalisiertes (Styrol-) Acrylat-Copolymer	Kationisches Polymer	0	0,25	0,74
Chitosan	Kationisches Polymer	0,5	0	0,1
Ameisensäure	Säure	0,25	0,06	0,06
Wasser	Lösungsmittel (incl. Konservierungsmittel)	ad 100	ad 100	ad 100
1: als wässrige Mikroemulsion				

Beispiel 4: Nasschemisches Behandeln einer textilen Oberfläche

4.1 Nasschemisches Behandeln einer plasmabehandelten textilen Oberfläche (erfindungsgemäß)

[0111] Ein wie vorstehend (vgl. Beispiel 2) angegeben hergestelltes, plasmabehandeltes Gewebe "G-tO-pbh" wurde auf an sich bekannte Weise in einer Foulardiermaschine (auch bekannt als "Padding-Maschine" oder "Padding-Mangle") mit dem wie vorstehend (vgl. Beispiel 3) hergestellten wässrigen Hydrophobierungsmittel HPM3 (Konzentration: 300 g/L) imprägniert, wobei folgende Parameter eingestellt wurden:

Druck: 300 kPa (3 bar)
Temperatur: 21 °C
Vorschubgeschwindigkeit: 2 m/min

[0112] Anschließend wurde das nasschemisch behandelte (imprägnierte) Gewebe für 2 min bei 120 °C auf einem Spannrahmen getrocknet.

[0113] Zur Fixierung wurde das getrocknete Gewebe dann noch für 1 min auf einem Spannrahmen bei 180 °C behandelt.

[0114] Das derart plasmabehandelte hydrophobierte Gewebe entsprach einem erfindungsgemäß hergestellten Artikel mit hydrophobierter textiler Oberfläche und wurde mit "G-tO-pbh-hydr" bezeichnet.

4.2 Nasschemisches Behandeln einer nicht-plasmabehandelten textilen Oberfläche (Vergleich)

[0115] Ein wie vorstehend (vgl. Beispiel 1) angegeben bereitgestelltes, nicht-plasmabehandeltes Gewebe "G-tO" wurde auf ansonsten gleiche Weise wie in Beispiel 4.1 beschrieben in einer Foulardiermaschine mit dem wie vorstehend

[0116] Das derart hergestellte, nicht-plasmabehandelte hydrophobierte Gewebe wurde mit "G-tO-hydr" bezeichnet und als nicht-erfindungsgemäß hergestelltes Vergleichsgewebe verwendet.

Beispiel 5: Bestimmung des Kontaktwinkels

[0117] Der Kontaktwinkel θ von gasumgebenen Flüssigkeiten auf einer festen Oberfläche bezeichnet den Winkel an der Phasengrenze von gasförmiger, flüssiger und fester Phase. Die Größe des Kontaktwinkels zwischen Flüssigkeit und Feststoff hängt ab von der Wechselwirkung zwischen den Stoffen an der Berührungsfläche. Je geringer diese Wechselwirkung ist, desto größer wird der Kontaktwinkel. Aus der Bestimmung des Kontaktwinkels können bestimmte Eigenschaften der Oberfläche eines Feststoffs bestimmt werden, z. B. die Oberflächenenergie. Im Spezialfall der Verwendung von Wasser als Flüssigkeit bezeichnet man bei geringen Kontaktwinkeln (ca. 0°) die Oberfläche als hydrophil, bei Winkeln um 90° als hydrophob und bei noch größeren Winkeln als superhydrophob. Letzteres wird bei sehr hohen Winkeln (ca. 160°) auch als Lotoseffekt bezeichnet und entspricht einer extrem geringen Benetzbarkeit. Durch Oberflächenbehandlung kann der Kontaktwinkel verändert werden. Der Kontaktwinkel θ kann mit einem Kontaktwinkel-Goniometer gemessen werden.

[0118] Es wurden die Kontaktwinkel mit Glycerin (98 %) und mit Wasser auf den wie vorstehend angegeben bereitgestellten oder hergestellten Geweben "G-tO" bzw. "G-tO-pbh" als Probenkörper (gespanntes Gewebe) bestimmt, gemäß der Norm DIN 55660-2:2011-12 (statisches Verfahren). Der Kontaktwinkel wurde jeweils 5 sec nach Auftragen der Prüflüssigkeit auf die gespannte Gewebeoberfläche bestimmt. Die Ergebnisse dieses Versuches mit Glycerin als Prüflüssigkeit sind unten in Tabelle 2 angegeben:

Tabelle 2: Kontaktwinkel von Glycerin auf Gewebeoberflächen

Gewebe	Kontaktwinkel θ gegen Glycerin (98 %) [$^\circ$]
G-tO	60
G-tO-pbh	25

[0119] Aus den in Tabelle 2 angegebenen Werten ist zu ersehen, dass bei der Verwendung von Glycerin (98 %) als Prüflüssigkeit die Gewebeoberfläche G-tO-pbh durch die Niederdruckplasmabehandlung signifikant besser benetzbar geworden ist (niedrigerer Wert für den Kontaktwinkel θ) als die zum Vergleich herangezogene nicht-plasmabehandelte Gewebeoberfläche G-tO.

[0120] Aus diesem Ergebnis kann gefolgert werden, dass die Niederdruckplasmabehandlung der textilen Oberfläche zu deren besseren Benetzbarkeit geführt hat, welche vorteilhaft für das nachfolgende nasschemische Behandeln ist. Die Effekte der Niederdruckplasmabehandlung an textilen Oberflächen (bessere Benetzbarkeit) kann durch die Verwendung von Glycerin, als Prüflüssigkeit mit vergleichsweise hoher Viskosität, besonders gut gezeigt werden.

Beispiel 6: Bestimmung der Dauerhaftigkeit der Hydrophobierung (Spraytest)

[0121] Es wurde die Dauerhaftigkeit der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erzielbaren Hydrophobierung (Feuchtigkeitsabweisung) einer textilen Oberfläche bestimmt und mit derjenigen einer nicht-erfindungsgemäß hergestellten textilen Oberfläche verglichen.

Beispiel 6a: Dauerhaftigkeit der Hydrophobierung gegenüber Wasch-Trockenzyklen

[0122] Dazu wurde mit den wie vorstehend angegeben bereitgestellten oder hergestellten Geweben G-tO-pbh-hydr (erfindungsgemäß hergestellt) und G-tO-hydr (Vergleich) ein Spraytest mit Wasser nach der Norm AATCC TM22-2014 durchgeführt.

[0123] Dieser Spraytest wird zur Bestimmung der wasserabweisenden Eigenschaften von textilen Oberflächen mit oder ohne Ausrüstung eingesetzt. Hierbei wird die gespannte textile Oberfläche unter kontrollierten Bedingungen mit Wasser benetzt, wodurch ein Feuchtigkeitsmuster auf der textilen Oberfläche entsteht, dessen Ausdehnung vom relativen Wasserabweisungsvermögen der betrachteten textilen Oberfläche abhängt. Die Auswertung des Testergebnisses als Ausmaß der "Feuchtigkeitsabweisung" erfolgt durch einen Vergleich des entstandenen Feuchtigkeitsmusters mit

entsprechenden Referenz-Standardmustern auf einer Skala von 0 ("vollständige Befeuchtung der gesamten oberen und unteren Oberflächen") bis 100 ("kein Kleben bzw. keine Befeuchtung auch nur der oberen Oberfläche").

[0124] Die Ergebnisse dieses Versuches sind unten in Tabelle 3 angegeben und zwar einmal für die entsprechenden Gewebe nach deren Bereitstellung bzw. Herstellung (A: "Initial", d.h. ohne vorherige Wasch- und Trockenbehandlung) und einmal für dieselben Gewebe, aber nach jeweils fünf Wasch- und Trockenzyklen (B: "Nach 5 W/T-Zyklen"). Die Wasch- und Trockenzyklen wurden gemäß der Norm ISO 6330:2000 (E) durchgeführt (Waschmaschine Typ A/Frontlader; Waschprogramm 5A "Normal" bei 40 ± 3 °C; Trocknen im Wäschetrockner).

Beispiel 6b: Dauerhaftigkeit der Hydrophobierung gegenüber Abrieb

[0125] Dazu wurde wie vorstehend angegeben (vgl. Beispiel 6a) ein Spraytest mit Wasser nach der Norm AATCC TM22-2014 durchgeführt an den vorstehend angegeben bereitgestellten oder hergestellten Geweben G-tO-pbh-hydr (erfindungsgemäß hergestellt) und G-tO-hydr (Vergleich) und zwar nachdem mit diesen beiden Geweben jeweils ein Abriebtest gemäß der Norm ASTM D4966-98 (2004) durchgeführt worden war ("Martindale"-Abrieb-testmethode; Bedingungen: Scheuermittel: Wolle; Auflagegewicht des Scheuermittels: 12 kPa; Anzahl der Abriebzyklen: 2000). Die Ergebnisse dieses Versuches wurden wie vorstehend angegeben ausgewertet (siehe Beispiel 6a) und unten in Tabelle 3 angegeben (siehe Spalte "C: Feuchtigkeitsabweisung nach Abriebtest (Martindale)").

Tabelle 3: Ergebnisse des Spraytests auf textilen Oberflächen

Gewebe	A: Feuchtigkeitsabweisung (Initial)	B: Feuchtigkeitsabweisung (Nach 5 W/T-Zyklen)	C: Feuchtigkeitsabweisung nach Abriebtest (Martindale)
G-tO-hydr (Vergleich)	90	60	70
G-tO-pbh-hydr (Erfindung)	100	90	90

[0126] Aus den in Tabelle 3 angegebenen Werten ist zu ersehen, dass die plasmabehandelte hydrophobierte (imprägnierte) textile Oberfläche eines nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Artikels bereits nach ihrer Herstellung stärker feuchtigkeitsabweisend (d.h. vergleichsweise hydrophober) war als die gemäß demselben Verfahren, jedoch ohne vorheriges Plasmabehandeln, nur durch nasschemisches Behandeln imprägnierte textile Oberfläche (siehe Spalte "A").

[0127] Weiter ist aus den in Tabelle 3 angegebenen Werten zu ersehen, dass der Unterschied in den feuchtigkeitsabweisenden Eigenschaften noch größer wird, wenn man die entsprechenden Werte nach fünf Wasch- und Trockenzyklen (d.h. nach mechanischer, chemischer und Hitzebeanspruchung) vergleicht: Während sich die feuchteabweisenden Eigenschaften der textilen Oberfläche des nach dem erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Artikels mit hydrophobierter textiler Oberfläche kaum verändert hatten (Referenz-Standardmuster 90 statt 100), hatten sich die feuchtigkeitsabweisenden Eigenschaften der zum Vergleich herangezogenen textilen Oberfläche durch die vorangegangene Beanspruchung deutlich verschlechtert (siehe Spalte "B").

[0128] Ebenfalls ist aus den in Tabelle 3 angegebenen Werten zu ersehen, dass die plasmabehandelte hydrophobierte (imprägnierte) textile Oberfläche eines nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Artikels eine bessere Abriebfestigkeit aufweist als die gemäß demselben Verfahren, jedoch ohne vorheriges Plasmabehandeln, nur durch nasschemisches Behandeln imprägnierte textile Oberfläche (siehe Spalte "C").

[0129] Aus diesem Ergebnis kann gefolgert werden, dass eine nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte (imprägnierte) textile Oberfläche bessere, dauerhaftere und widerstandsfähigere hydrophobe (d.h. hier: wasserabweisende bzw. wasserdichte) Eigenschaften aufweist, als eine nach einem bekannten Verfahren des Standes der Technik hergestellte (imprägnierte) textile Oberfläche.

Beispiel 7: Bestimmung des Ausmaßes der Hydrophobierung (Wassersäule)

[0130] Es wurde das Ausmaß der Wasserfestigkeit eines nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Artikels mit hydrophobierter textiler Oberfläche bestimmt und mit einem Artikel verglichen, welcher nach einem bekannten Verfahren des Standes der Technik hergestellt (imprägniert) worden war.

[0131] Dazu wurde mit den vorstehend angegeben bereitgestellten oder hergestellten Geweben G-tO-pbh-hydr (erfindungsgemäß hergestellt) und G-tO-hydr (Vergleich) ein Test zur Bestimmung des Widerstandes gegen das Durchdringen von Wasser nach der Norm ISO 811:1981-10 / DIN EN 20811:1992-08 (Wassersäule oberhalb der textilen

Oberfläche, d.h. oberhalb / zugewandt der plasmabehandelten textilen Oberfläche bzw. oberhalb/ zugewandt der plasmabehandelten, hydrophobierten Oberfläche) durchgeführt ("hydrostatischer Druckversuch").

[0132] Die Wasserfestigkeit wird nach diesem Test als Widerstandsfähigkeit der jeweils betrachteten textilen Oberfläche gegen eine Wassersäule angegeben. Die Höhe derjenigen Wassersäule in cm, welche gemäß den Testbedingungen der oben genannten Norm gerade zur Durchlässigkeit der textilen Oberfläche gegenüber Wasser führt, wird als ein Maß für die Wasserfestigkeit der textilen Oberfläche angegeben. Die Ergebnisse dieses Versuches sind unten in Tabelle 4 angegeben:

Tabelle 4: Ergebnisse des hydrostatischen Druckversuchs an textilen Oberflächen

Gewebe	Wasserfestigkeit (Wassersäule) [cm]
G-tO-hydr (Vergleich)	25
G-tO-pbh-hydr (Erfindung)	33

[0133] Aus den in Tabelle 4 angegebenen Werten ist zu ersehen, dass die (imprägnierte) textile Oberfläche eines nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Artikels mit hydrophobierter textiler Oberfläche eine deutlich höhere Wasserfestigkeit aufwies (d.h. vergleichsweise hydrophober war) als eine nach demselben Verfahren nur nasschemisch imprägnierte textile Oberfläche, jedoch ohne vorausgehendes Plasmabehandeln.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines textilen Artikels mit einer hydrophobierten textilen Oberfläche, mit folgenden Schritten:

- (a) Herstellen oder Bereitstellen eines Artikels mit einer textilen Oberfläche,
- (b) Plasmabehandeln der in Schritt (a) hergestellten oder bereitgestellten textilen Oberfläche, so dass eine plasmabehandelte textile Oberfläche resultiert,
- (c) nasschemisches Behandeln der in Schritt (b) resultierenden plasmabehandelten textilen Oberfläche oder einer daraus in weiteren Schritten hergestellten textilen Oberfläche mit einem Hydrophobierungsmittel, so dass eine plasmabehandelte hydrophobierte textile Oberfläche resultiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die nach Schritt (c) resultierende plasmabehandelte hydrophobierte textile Oberfläche

- vergleichsweise hydrophober ist als die textile Oberfläche

- des in Schritt (a) hergestellten oder bereitgestellten Artikels
und/oder

- der in Schritt (b) resultierenden plasmabehandelten textilen Oberfläche,
und/oder

- des in Schritt (a) hergestellten oder bereitgestellten Artikels nach nur nasschemischem Behandeln wie in Schritt (c), jedoch ohne vorheriges Plasmabehandeln in Schritt (b),

und/oder

- vergleichsweise dauerhafter hydrophobiert ist als die entsprechende textile Oberfläche des in Schritt (a) hergestellten oder bereitgestellten Artikels nach nur nasschemischem Behandeln wie in Schritt (c), jedoch ohne vorheriges Plasmabehandeln in Schritt (b).

3. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die textile Oberfläche des in Schritt (a) hergestellten oder bereitgestellten Artikels

- ein oder mehrere Materialien umfasst, welche ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus

- einem natürlichen Material, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Baumwolle, Wolle, Seide, Cellulose und Cellulose-Regenerat sowie deren Mischungen; besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus, Cellulose und Cellulose-Regenerat sowie deren Mischungen;

EP 3 470 573 A1

- einem synthetischen Material, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyestern, Polyamiden, Polyamidimiden, Polypropylen, Polyacrylnitril und Polyacrylmethacrylat sowie deren Mischungen; besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der biologisch abbaubaren synthetischen Polymere bestehend aus substituierten Polyestern, unsubstituierten Polyestern, substituierten Polyamiden und unsubstituierten Polyamiden sowie deren Mischungen;

sowie

- deren Mischungen

und/oder

- ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Geweben, Gewirken, Gestriicken, Geflechten, Nähgewirken, Filzen, Textilverbundstoffen, Faservliesen, textilen Schläuchen, Seilen, Fasern, Fäden, Garnen, Vorgarnen und deren Mischungen; vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Geweben, Gewirken, Gestriicken, Textilverbundstoffen, Faservliesen und deren Mischungen.

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, vorzugsweise nach Anspruch 3, wobei die textile Oberfläche des in Schritt (a) hergestellten oder bereitgestellten Artikels ein Gewebe, Gewirke, Gestrick, Geflecht, Nähgewirke, Filz, Faservlies und/oder, einen textilen Schlauch, vorzugsweise ein Gewebe und/oder ein Gestrick, besonders bevorzugt ein Gewebe, umfasst, welches bzw. welcher

- ein Flächengewicht im Bereich von 20 g/m² bis 500 g/m², vorzugsweise im Bereich von 100 g/m² bis 200 g/m², aufweist

und/oder

- eine Fadendichte im Bereich von 80 bis 120 Kettfäden/cm und 40 bis 80 Schussfäden/cm aufweist.

5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das in Schritt (c) eingesetzte Hydrophobierungsmittel

- ein wässriges Hydrophobierungsmittel ist, das vorzugsweise modifiziertes Polydimethylsiloxan umfasst, und/oder

- keine fluorhaltigen organischen Verbindungen umfasst.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei das Hydrophobierungsmittel ein wässriges Hydrophobierungsmittel ist, welches

- modifiziertes Polydimethylsiloxan, vorzugsweise modifiziertes Polydimethylsiloxan, worin eine oder mehrere Methylgruppen durch Substituenten mit basischen funktionellen Gruppen, Alkylgruppen und/oder Polyethergruppen ersetzt sind, umfasst;

sowie zusätzlich

- ein oder mehrere kationische Polymere umfasst, welche ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus

- Polyacrylate, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Homopolymeren und Copolymeren von Acrylsäure, Acrylsäureestern, Methacrylsäure, Methacrylsäureestern und gegebenenfalls weiteren, mit Acrylsäure, Acrylsäureestern, Methacrylsäure und/oder Methacrylsäureestern co-polymerisierbaren Monomeren, vorzugsweise Styrol;

- Polyurethane, vorzugsweise Polyurethane vom Polyester-Typ und/oder vom Polycarbonat-Typ;

- Polyester,

- synthetische Biopolymere, vorzugsweise Polypeptide oder Polyamide

und

- Polysaccharide, vorzugsweise Chitin und/oder Chitosan,

umfasst.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei

- das modifizierte Polydimethylsiloxan ein modifiziertes Polydimethylsiloxan ist,

- worin eine oder mehrere Methylgruppen jeweils durch einen Substituenten mit basischer funktioneller Gruppe, vorzugsweise jeweils durch eine Aminoalkylgruppe oder eine Amido-Aminoalkylgruppe, ersetzt sind und welches vorzugsweise terminale Methoxygruppen umfasst;

und/oder

- wobei die ein oder mehreren kationischen Polymere ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus

- Polyacrylate, welche durch kationische Gruppen oder basische Gruppen, vorzugsweise durch Aminogruppen, funktionalisiert sind,

- vorzugsweise Styrol-Acrylat-Copolymere, welche durch basische Gruppen, vorzugsweise durch Aminogruppen, funktionalisiert sind;

- Polyurethane, welche durch kationische Gruppen oder basische Gruppen, vorzugsweise durch Aminogruppen, funktionalisiert sind;

- Polyester, welche durch kationische Gruppen oder basische Gruppen, vorzugsweise durch Aminogruppen, funktionalisiert sind;

- Polypeptide umfassend eine oder mehrere basische Aminosäuren, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Lysin, Arginin, Histidin, Citrullin und Ornithin, und

- Chitosan, vorzugsweise mit einem Deacetylierungsgrad > 75 %;

wobei vorzugsweise mindestens eines der ein oder mehreren kationischen Polymere ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus

- Polyacrylate, vorzugsweise Styrol-Acrylat-Copolymere, welche durch kationische Gruppen oder basische Gruppen, vorzugsweise durch basische Gruppen, besonders bevorzugt durch Aminogruppen, funktionalisiert sind,

und

- Chitosan, vorzugsweise mit einem Deacetylierungsgrad > 75 %.

8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Plasmabehandeln in Schritt (b)

- eine Niederdruckplasmabehandlung, vorzugsweise eine Niederdruckplasma-Aktivierung, ist oder

- eine Niederdruckplasmabehandlung, vorzugsweise eine Niederdruckplasma-Aktivierung, und zumindest einen weiteren Plasmabehandlungsschritt umfasst.

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die Niederdruckplasmabehandlung bei einem Druck im Bereich von 1 Pa bis 20 kPa erfolgt, vorzugsweise bei einem Druck im Bereich von 1 Pa bis 0,5 kPa, besonders bevorzugt bei einem Druck im Bereich von 10 Pa bis 50 Pa.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 oder 9, wobei die Niederdruckplasmabehandlung mit mindestens einer sauerstoffhaltigen Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus O, O₂, O₃, NO, N₂O und CO₂, durchgeführt wird, so dass vorzugsweise sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen auf der textilen Oberfläche erzeugt werden, die vorzugsweise kovalent an die textile Oberfläche gebunden sind.

11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei die mindestens eine sauerstoffhaltige Verbindung

- O₂ ist,

und/oder

- in Mischung mit mindestens einem Inertgas vorliegt, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus He, Ar, Ne und Xe,

und/oder

- in einem Gemisch vorliegt, welches O₂ und mindestens ein Inertgas, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus He und Ar, umfasst,

wobei das Gemisch vorzugsweise mindestens 99 Vol.-% an O₂ und mindestens einem Inertgas, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus He und Ar, enthält

und besonders bevorzugt mindestens 99 Vol.-% an O₂ und Ar enthält.

12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei das Gemisch einen Anteil an O₂ im Bereich von 70 Vol.-% bis 90 Vol.-% und einen Anteil an Inertgas, vorzugsweise an He und/oder Ar, im Bereich von 10 Vol.-% bis 30 Vol.-% enthält.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12, wobei in Schritt b)

- die Niederdruckplasmabehandlung für eine Dauer im Bereich von 10 sec bis 10 min, vorzugsweise im Bereich von 30 sec bis 5 min, besonders bevorzugt im Bereich von 1 min bis 3 min, durchgeführt wird;
- und/oder
- das Niederdruckplasma bei einer Frequenz im Bereich von 10 MHz bis 18 MHz, vorzugsweise im Bereich von 11 MHz bis 15 MHz, erzeugt wird;
- und/oder
- das Niederdruckplasma mit Elektroden erzeugt wird, wobei die Elektrodendichte vorzugsweise im Bereich von 1 bis 10 Elektroden/m², besonders bevorzugt im Bereich von 2 bis 5 Elektroden/m², ganz besonders bevorzugt im Bereich von 2,5 bis 4 Elektroden/m², bezogen auf die in Schritt (a) hergestellte oder bereitgestellte textile Oberfläche, liegt;
- und/oder
- die Niederdruckplasmabehandlung mit einer Plasmaerzeugungsquelle bei einer Leistung im Bereich von 0,05 kW bis 100 kW, vorzugsweise im Bereich von 1 kW bis 25 kW, besonders bevorzugt im Bereich von 2 kW bis 15 kW, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 5 kW bis 10 kW, durchgeführt wird,
- und/oder
- die Niederdruckplasmabehandlung in einer Plasmabehandlungskammer bei einer Leistung im Bereich von 0,25 kW/m³ bis 2,0 kW/m³, vorzugsweise im Bereich von 0,5 kW/m³ bis 1,5 kW/m³, durchgeführt wird.

14. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das nasschemische Behandeln in Schritt (c) ein oder mehrere oder sämtliche der folgenden Maßnahmen umfasst:

- Imprägnieren, vorzugsweise Vollbadimprägnieren, besonders bevorzugt mittels Foulardieren, der in Schritt (b) resultierenden plasmabehandelten textilen Oberfläche oder einer daraus in weiteren Schritten hergestellten textilen Oberfläche,
- Trocknen aufgenommenen Hydrophobierungsmittels auf der textilen Oberfläche,
- Fixieren aufgenommenen Hydrophobierungsmittels auf der textilen Oberfläche,

wobei das nasschemische Behandeln

vorzugsweise eine Vollbadimprägnierung, besonders bevorzugt mittels Foulardieren, der in Schritt (b) resultierenden plasmabehandelten textilen Oberfläche oder einer daraus in weiteren Schritten hergestellten textilen Oberfläche umfasst,

wobei bevorzugt danach das Trocknen und/oder Fixieren aufgenommenen Hydrophobierungsmittels auf der textilen Oberfläche erfolgt.

15. Textiler Artikel, umfassend eine hydrophobierte textile Oberfläche, herstellbar durch ein Verfahren gemäß einem der vorangehenden Ansprüche.

16. Verwendung eines Niederdruckplasmaverfahrens zur vorbereitenden Behandlung einer textilen Oberfläche eines Artikels, vor dem nasschemischen Hydrophobieren der textilen Oberfläche.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 17 19 6664

5

10

15

20

25

30

35

40

45

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	DATABASE WPI Week 198726 Thomson Scientific, London, GB; AN 1987-180452 XP002778893, -& JP S62 104975 A (TORAY IND INC) 15. Mai 1987 (1987-05-15)	1-16	INV. D06M10/02 D06M15/03 D06M15/15 D06M15/267 D06M15/643 D06M23/02
Y	* Zusammenfassung * * das ganze Dokument * * Beispiel 2 * * Anspruch 1 *	6,7	
X	----- DATABASE WPI Week 198546 Thomson Scientific, London, GB; AN 1985-285677 XP002778894, -& JP S60 194183 A (TORAY IND INC) 2. Oktober 1985 (1985-10-02) * Zusammenfassung * * das ganze Dokument * * Anspruch 1 *	1-10,12, 13,15,16	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
X	----- CN 102 444 021 A (XIANGRUI QUANZHOU NANO TECHNOLOGY CO LTD) 9. Mai 2012 (2012-05-09) * WPI Zusammenfassung *	1-4,15	D06M
Y	----- WO 2016/146437 A1 (CHT R BEITLICH GMBH [DE]) 22. September 2016 (2016-09-22) * Zusammenfassung *	6,7	
A	----- JP S61 89374 A (HIRAOKA & CO LTD) 7. Mai 1986 (1986-05-07) * das ganze Dokument *	1-16	
A	----- EP 1 437 437 A2 (BAYER CHEMICALS AG [DE]) 14. Juli 2004 (2004-07-14) * das ganze Dokument *	1-16	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
Den Haag		8. März 2018	
		Prüfer	
		Rella, Giulia	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

50

55

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 17 19 6664

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

08-03-2018

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP S62104975 A	15-05-1987	KEINE	
JP S60194183 A	02-10-1985	KEINE	
CN 102444021 A	09-05-2012	KEINE	
WO 2016146437 A1	22-09-2016	CN 107429478 A DE 102015204736 A1 EP 3271508 A1 KR 20170125843 A WO 2016146437 A1	01-12-2017 22-09-2016 24-01-2018 15-11-2017 22-09-2016
JP S6189374 A	07-05-1986	JP H0362148 B2 JP S6189374 A	25-09-1991 07-05-1986
EP 1437437 A2	14-07-2004	DE 10300820 A1 EP 1437437 A2	22-07-2004 14-07-2004

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 10111427 A1 [0006]
- EP 695622 A2 [0007]
- WO 2016193486 A1 [0008]
- WO 2010139466 A1 [0009]
- WO 2010139466 A [0059] [0061] [0065] [0069]