



(10) **DE 10 2008 042 523 B4** 2015.10.15

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2008 042 523.0**  
(22) Anmeldetag: **01.10.2008**  
(43) Offenlegungstag: **08.04.2010**  
(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: **15.10.2015**

(51) Int Cl.: **C08F 293/00** (2006.01)  
**C08L 53/00** (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:  
**Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden  
e.V., 01069 Dresden, DE**

(74) Vertreter:  
**ANDRAE WESTENDORP Patentanwälte  
Partnerschaft, 80336 München, DE**

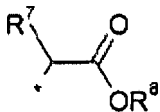
(72) Erfinder:  
**Raether, Roman Benedikt, Dr., 67346 Speyer, DE;**  
**Schmitt, Michael, Dr., 67549 Worms, DE; Stamm,**  
**Manfred, Prof. Dr., 01705 Freital, DE; Uhlmann,**  
**Petra, Dr., 01326 Dresden, DE; Messerschmidt,**  
**Martin, Dr., 01159 Dresden, DE; Hanzelmann,**  
**Christian, 01705 Freital, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

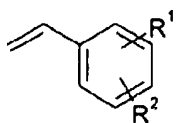
DE	698 17 466	T2
US	2006 / 0 229 407	A1
US	2008 / 0 058 475	A1

(54) Bezeichnung: **Triblockcopolymere, ihre Herstellung und Verwendung**

(57) Zusammenfassung: Triblockcopolymere, aufgebaut aus  
(A<sup>1</sup>) einem Kohlenwasserstoffrest, der mindestens zwei C-  
Atome aufweist,  
wobei es sich bei (A<sup>1</sup>) um einen Rest der folgenden Formel  
handelt

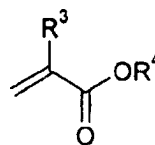


wobei  
R<sup>7</sup> gewählt ist aus Phenyl, das ein- bis dreifach mit C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-  
Alkyl substituiert sein kann oder unsubstituiert ist, und  
C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl,  
R<sup>8</sup> gewählt ist aus C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,  
(B) einem Block, der ein statistisches Copolymer von min-  
destens einem Vinylaromaten der allgemeinen Formel I



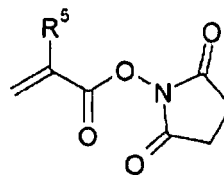
wobei die Variablen wie folgt definiert sind:  
R<sup>1</sup> gewählt aus C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,

R<sup>2</sup> gewählt aus Wasserstoff und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,  
und mindestens einem (Meth)acrylsäureester der allge-  
meinen Formel II ist

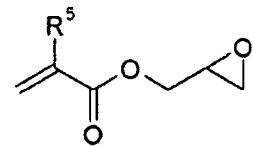


II

wobei die Variablen wie folgt definiert sind:  
R<sup>3</sup> gewählt aus Methyl und Wasserstoff,  
R<sup>4</sup> gewählt aus C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, verzweigt oder unverzweigt,  
(C) einem Ankerblock, der ein statistisches Copolymer von  
mindestens einer Verbindung, gewählt aus (Meth)acrylaten  
der allgemeinen Formel IIIa und IIIb,



III a

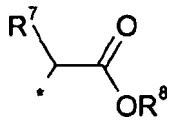


III b

...

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft Triblockcopolymere, aufgebaut aus (A<sup>1</sup>) einem Kohlenwasserstoffrest, der mindestens zwei C-Atome aufweist, wobei es sich bei (A<sup>1</sup>) um einen Rest der folgenden Formel handelt



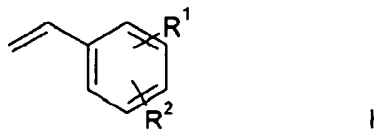
wobei

R<sup>7</sup> gewählt ist aus Phenyl, das ein- bis dreifach mit C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkyl substituiert sein kann oder unsubstituiert ist, und

C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl,

R<sup>8</sup> gewählt ist aus C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,

(B) einem Block, der ein statistisches Copolymer von mindestens einem Vinylaromaten der allgemeinen Formel I



wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

R<sup>1</sup> gewählt aus C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,

R<sup>2</sup> gewählt aus Wasserstoff und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,

und mindestens einem (Meth)acrylsäureester der allgemeinen Formel II

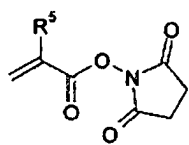


ist, wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

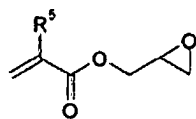
R<sup>3</sup> gewählt aus Methyl und Wasserstoff,

R<sup>4</sup> gewählt aus C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, verzweigt oder unverzweigt,

(C) einem Ankerblock, der ein statistisches Copolymer von mindestens einer Verbindung, gewählt aus (Meth)acrylaten der allgemeinen Formel IIIa und IIIb,

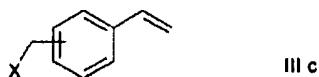


III a



III b

wobei R<sup>5</sup> gewählt wird aus Methyl und Wasserstoff, und Vinylaromaten der Formel IIIc



III c

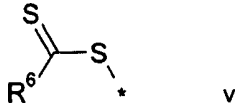
in denen X gewählt wird aus Halogen,

mit mindestens einem Vinylaromaten der allgemeinen Formel I und mindestens einem (Meth)acrylsäureester der allgemeinen Formel II ist,

(D) mindestens einem Block, der ein Homo- oder Copolymer von mindestens einem N,N-Dimethyl(meth)acrylamid ist,

(A<sup>2</sup>) mindestens einem weiteren Kohlenwasserstoffrest,

wobei (A<sup>2</sup>) die folgende Formel V aufweist:



wobei

R<sup>6</sup> gewählt wird aus C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, ein oder mehrfach substituiert, oder unsubstituiert, und S-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, wobei Block (B) hydrophob ist und Block (D) hydrophil, und

wobei Block (B) einen Polymerisationsgrad (Zahlenmittel) im Bereich von 10 bis 500 und Block (D) einen Polymerisationsgrad (Zahlenmittel) im Bereich von 10 bis 500 aufweist und die Polymerisationsgrade von Block (B) und Block (D) im Bereich von 1:2 bis 2:1 liegen,

hergestellt durch ein Verfahren, bei dem zunächst ein Block (B) synthetisiert wird, durch Zugabe von Comonomer der allgemeinen Formel III ein Ankerblock (C) angefügt wird und dann ein Block (D) synthetisiert wird, der über den Ankerblock (C) mit dem Blockcopolymer verbunden ist, das Ankerblock (C) und Block (B) aufweist, und

wobei das Verfahren durch eine stufenweise Copolymerisation in Gegenwart von Verbindungen mit Resten (A<sup>1</sup>) und (A<sup>2</sup>) durchgeführt wird.

**[0002]** Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Triblockcopolymeren zur Herstellung oder Behandlung von Textil und ein Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäßen Triblockcopolymeren. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Textilien, die nur schwer anschmutzen und sich dennoch leicht waschen lassen.

**[0003]** Zur Abweisung von Schmutz werden zahlreiche Textilien mit einer hydrophoben Schicht versehen. Beispielsweise kann man Textilien mit fluorierten Polymeren, so genannten Fluorcarbonharzen, imprägnieren oder beschichten. Im Alltag lässt es sich jedoch nicht immer verhindern, dass Schmutz z. T. auch sehr tief in das Textil eingetragen wird. Die hydrophobe Schicht auf dem Textil bleibt auch während des Waschens hydrophob, wodurch die Benetzung des Textils mit der Waschflotte und dadurch auch das Eindringen des Waschmittels in das Textil erschwert wird. Die Entfernung des Schmutzes beim Waschen wird durch die hydrophobe Schicht also behindert und kann dazu führen, dass tief in das Textil eingetragener Schmutz auch mit sehr guten Waschmitteln nur äußerst schwer oder nicht vollständig entfernt wird.

**[0004]** Eine andere Methode zur Schmutz abweisenden Ausrüstung von Textil besteht darin, sie mit einem so genannten Lotus-Effekt<sup>®</sup> auszurüsten, siehe beispielsweise WO 96/04123. Dadurch werden Textilien auch superhydrophob, wie an den großen Grenzwinkeln mit Wasser zu erkennen ist. Sollte jedoch das betreffende Textil doch zu waschen sein, weil ein Schmutz sehr tief eingedrungen ist, so führt die fehlende Benetzbarkeit des betreffenden Textils zu einer schlechten Waschbarkeit.

**[0005]** DE 698 17 466 T2 betrifft Blockcopolymeren mit einem hydrophoben Block (A) umfassend ein oder mehrere hydrophobe Monomere und einem hydrophilen Block (B) umfassend ein oder mehrere hydrophile Monomere und ein Verfahren zu deren Herstellung.

**[0006]** US 2008/0 058 475 A1 betrifft Blockcopolymeren umfassend einen hydrophoben Endblock umfassend ein oder mehrere hydrophobe Monomere und umfassend einen hydrophilen Mittelblock umfassend ein oder mehrere hydrophile Monomere.

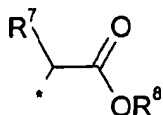
**[0007]** US 2006/0 229 407 A1 betrifft Polymerisate zur Stabilisierung u. a. von Pigmentdispersionen, wobei die Polymerisate Blockcopolymeren enthalten, welche unter Verwendung von Glycidylmethacrylat als Ankergruppenhaltiges Monomer zur Ankopplung von funktionalisierten Molekülen erhalten wurden.

**[0008]** Es besteht also die Aufgabe, Textilien bereit zu stellen, die einerseits in der Regel schwer anschmutzbar sind, andererseits aber für den Fall, dass sie doch verschmutzt sind, gut waschbar sind.

**[0009]** Dem entsprechend wurden die eingangs definierten Triblockcopolymeren gefunden.

**[0010]** Erfindungsgemäße Triblockcopolymeren sind aufgebaut aus

(A<sup>1</sup>) einem Kohlenwasserstoffrest der Formel



wobei

R<sup>2</sup> gewählt ist aus Phenyl, das ein- bis dreifach mit C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkyl substituiert sein kann, beispielsweise para-Methylphenyl, ortho-Methylphenyl, meta-Methylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, para-Ethylphenyl, meta-Ethylphenyl,

oder vorzugsweise unsubstituiert ist,

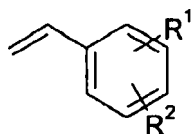
und

C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, besonders bevorzugt n-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, ganz besonders bevorzugt Methyl.

R<sup>8</sup> gewählt ist aus C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, besonders bevorzugt n-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, ganz besonders bevorzugt Methyl.

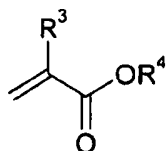
**[0011]** Erfindungsgemäße Triblockcopolymerer weisen weiterhin

(B) einen Block auf, der ein statistisches Copolymer von mindestens einem Vinylaromaten der allgemeinen Formel I



I

und mindestens einem (Meth)acrylsäureester der allgemeinen Formel II



II

ist und im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch kurz als Block (B) bezeichnet werden kann, wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

R<sup>1</sup> gewählt aus C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl, bevorzugt ist iso-Propyl und besonders bevorzugt tert.-Butyl,

R<sup>2</sup> gewählt und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl, und insbesondere Wasserstoff,

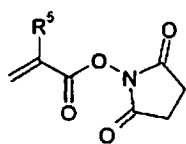
R<sup>3</sup> ist Methyl oder bevorzugt Wasserstoff,

R<sup>4</sup> gewählt aus C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, verzweigt oder vorzugsweise unverzweigt, beispielsweise n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Dodecyl, iso-Dodecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl, n-Eicosyl; bevorzugt unverzweigtes C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, wie n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl, n-Eicosyl, insbesondere n-C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl wie n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Dodecyl.

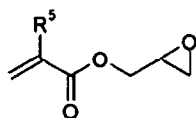
**[0012]** In Block (B) kann das Gewichtsverhältnis Vinylaromat der allgemeinen Formel I zu (Meth)acrylsäureester der allgemeinen Formel II beliebig gewählt werden. Vorzugsweise liegen die Verhältnisse von Vinylaromat der allgemeinen Formel I zu (Meth)acrylsäureester der allgemeinen Formel II in einem Bereich von 100:1 bis 1:100, bevorzugt 10:1 bis 1:10 vor.

**[0013]** Erfindungsgemäße Triblockcopolymerer weisen

(C) einem Ankerblock auf, kurz auch Ankerblock (C) genannt, der ein statistisches Copolymer von mindestens einer Verbindung, gewählt aus (Meth)acrylaten der allgemeinen Formel IIIa und IIIb,

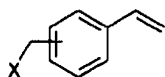


III a



III b

wobei R<sup>5</sup> gewählt wird aus Methyl und Wasserstoff, und Vinylaromaten der Formel IIIc



III c

in denen X gewählt wird aus Halogen, beispielsweise Brom und insbesondere Chlor, mit mindestens einem Vinylaromaten der allgemeinen Formel I und mindestens einem (Meth)acrylsäureester der allgemeinen Formel II ist, die wie vorstehend definiert sind.

**[0014]** Bevorzugte Beispiele für Verbindungen der Formel III c sind die jeweils in para-Stellung substituierten Derivate und insbesondere para-Chlormethylstyrol (para-Chlorbenzylstyrol).

**[0015]** Bevorzugt ist Ankerblock (C) ein statistisches Copolymer von Verbindung der Formel IIIa.

**[0016]** In Ankerblock (C) kann das Gewichtsverhältnis Vinylaromat der allgemeinen Formel I zu (Meth)acrylsäureester der allgemeinen Formel II zu (Meth)acrylat der allgemeinen Formel III beliebig gewählt werden.

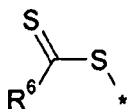
**[0017]** In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Gewichtsverhältnis von Vinylaromat der allgemeinen Formel I zu (Meth)acrylsäureester der allgemeinen Formel II in Block (B) und Ankerblock (C) jeweils gleich.

**[0018]** In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Gewichtsverhältnis von Vinylaromat der allgemeinen Formel I zu (Meth)acrylsäureester der allgemeinen Formel II in Block (B) und Ankerblock (C) verschieden.

**[0019]** Erfindungsgemäße Triblockcopolymerer weisen weiterhin (D) mindestens einem Block auf, der ein Homo- oder Copolymer von mindestens einem N,N-Dimethyl(meth)acrylamid ist und im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch kurz als Block (D) bezeichnet werden kann.

**[0020]** Dabei handelt es sich vorzugsweise um ein Homo- oder Copolymer von N,N-Dimethylacrylamid. Als Comonomer ist beispielsweise (Meth)acrylsäure geeignet.

**[0021]** Erfindungsgemäße Triblockcopolymerer weisen weiterhin (A<sup>2</sup>) mindestens einem weiteren Kohlenwasserstoffrest auf, der die folgende Formel V aufweist:



V

wobei R<sup>6</sup> gewählt wird aus

R<sup>6</sup> gewählt aus C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, ein oder mehrfach substituiert, beispielsweise mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, insbesondere mit Methyl, oder vorzugsweise unsubstituiert, und S-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, bevorzugt S-n-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl oder n-Butyl, besonders bevorzugt Methyl.

**[0022]** Das erfindungsgemäße Triblockcopolymer wird hergestellt durch ein Verfahren, bei dem zunächst ein Block (B) synthetisiert wird, durch Zugabe von Comonomer der allgemeinen Formel III ein Ankerblock (C) angefügt wird und dann ein Block (D) synthetisiert wird, der über den Ankerblock (C) mit dem Blockcopolymer

verbunden ist, das Ankerblock (C) und Block (B) aufweist, wobei das Verfahren durch eine stufenweise Copolymerisation in Gegenwart von Verbindungen mit Resten (A<sup>1</sup>) und (A<sup>2</sup>) durchgeführt wird.

**[0023]** In der vorliegenden Erfindung weist Block (B) einen Polymerisationsgrad (Zahlenmittel) im Bereich von 10 bis 500, bevorzugt bis 300, besonders bevorzugt bis 200 auf.

**[0024]** In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist Ankerblock (C) einen Polymerisationsgrad (Zahlenmittel) im Bereich von 1 bis 100, bevorzugt 2 bis 20 auf.

**[0025]** In der vorliegenden Erfindung weist Block (D) einen Polymerisationsgrad (Zahlenmittel) im Bereich von 10 bis 500, bevorzugt bis 300, besonders bevorzugt bis 200 auf.

**[0026]** In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist Ankerblock (C) einen jeweils niedrigeren Polymerisationsgrad als die Blöcke (B) und (D) auf. Vorzugsweise ist der Polymerisationsgrad in Ankerblock (C) maximal 30% des Polymerisationsgrades von Block (B) und Block (D).

**[0027]** In der vorliegenden Erfindung liegen sich Polymerisationsgrade von Block (B) und Block (D) im Bereich von 1:2 bis 2:1, bevorzugt 1,5:1 bis 1:1,5.

**[0028]** In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist Vinylaromat der allgemeinen Formel I dadurch gekennzeichnet, dass R<sup>1</sup> in para-Stellung zur Vinylgruppe steht und dass R<sup>2</sup> Wasserstoff ist.

**[0029]** Die Polymerisationsgrade von Block (B), Block (C) und Block (D) lassen sich beispielsweise durch GPC (Gelpermeationschromatographie) bestimmen. Dazu kann man beispielsweise so vorgehen, dass man jeweils am Ende eines Syntheseschritts (s. u.) eine Probe entnimmt und das Molekulargewicht bzw. den Polymerisationsgrad bestimmt. Den Polymerisationsgrad von Block (B) kann man direkt bestimmen, den von Block (C) bzw. Block (D) ermittelt man und subtrahiert die entsprechenden Molekulargewichte von Block (B) bzw. Block (B) und Block (C).

**[0030]** In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Molekulargewichtsverteilung von erfindungsgemäßem Triblockcopolymer eng. So kann der Quotient  $M_w/M_n$  beispielsweise im Bereich von 1,01 bis maximal 3, bevorzugt bis maximal 2 liegen.

**[0031]** In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei Block (D) um ein Homopolymer von N,N-Dimethylacrylamid.

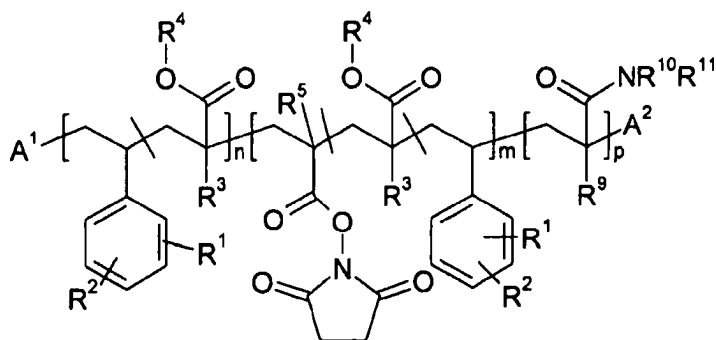
**[0032]** In der vorliegenden Erfindung weist erfindungsgemäßes Triblockcopolymer einen hydrophilen und einen hydrophoben Block auf, wobei Block (B) hydrophob ist und Block (D) hydrophil.

**[0033]** Dabei soll unter hydrophob verstanden werden, dass der intrinsische Kontaktwinkel des betreffenden statistischen Copolymers, das Block (B) zugrunde liegt, mit Wasser bei Zimmertemperatur mindestens 90° beträgt. Unter hydrophil soll dementsprechend verstanden werden, dass der intrinsische Kontaktwinkel des betreffenden Homo- oder Copolymers, das Block (D) zugrunde liegt, mit Wasser bei Zimmertemperatur geringer als 90°; bevorzugt geringer als 85° ist. Die jeweiligen intrinsischen Kontaktwinkel werden beispielsweise an Filmen des betreffenden statistischen Copolymers, das Block (B) zugrunde liegt, bzw. an Filmen des betreffenden Homo- oder Copolymers, das Block (D) zugrunde liegt, bestimmt.

**[0034]** In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen erfindungsgemäße Triblockcopolymere bzw. Block (B) von erfindungsgemäßen Triblockcopolymeren eine Glasübergangstemperatur im Bereich von 55 bis 65°C auf, bestimmbar beispielsweise durch DSC (Differentialthermoanalyse), zweiter Heizzyclus.

**[0035]** In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können erfindungsgemäße Triblockcopolymere weitere Glasübergänge bei Temperaturen oberhalb von 70°C aufweisen.

**[0036]** In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man erfindungsgemäße Triblockcopolymere wie folgt durch eine Molekularformel darstellen:



**[0037]** Dabei stehen die in eckigen Klammern gesetzten Einheiten für statistische Copolymere der betreffenden Comonomere. Ankerblock (C) beginnt an der Stelle, an der das erste Comonomer.

**[0038]** Unter Verwendung der vorliegenden Erfindung sind Textilien erhältlich, die bei Temperaturen im Bereich von 0°C bis 50°C hydrophob wirken, bei Temperaturen im Bereich von vorzugsweise 55°C bis 65°C in wässrigem Medium, beispielsweise in wässriger Flotte, waschbar sind und nach einer Behandlung bei einer Temperatur oberhalb von 65°C bis 85°C wieder hydrophob wirken. Die Behandlung bei einer Behandlung oberhalb von 65°C bis 85°C wird vorzugsweise an der Luft oder unter Schutzgas durchgeführt. Erfindungsgemäßes Textil schmutzt nicht leicht an, ist aber bei Temperaturen im Bereich von 55°C bis 65°C hydrophil und lässt sich gut waschen. Bei Temperaturen oberhalb von 65°C bis 85°C schaltet erfindungsgemäßes Textil wieder auf hydrophob.

**[0039]** Erfindungsgemäßes Textil ist abriebstabil, das heißt, die vorstehend beschriebenen Eigenschaften bleiben auch nach mehreren Wasch- und Trocknungszyklen erhalten.

**[0040]** Unter Textil bzw. textilen Substraten sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Textilfasern, textile Halb- und Fertigfabrikate und daraus hergestellte Fertigwaren zu verstehen, die neben Textilien für die Bekleidungsindustrie beispielsweise auch Teppiche und andere Heimtextilien sowie technischen Zwecken dienende textile Gebilde umfassen. Dazu gehören auch ungeformte Gebilde wie beispielsweise Flocken, linienförmige Gebilde wie Bindfäden, Fäden, Filamente, Garne, Leinen, Schnüre, Seile, Zwirne sowie Körpergebilde wie beispielsweise Filze, Gewebe, Gewirke, Vliesstoffe und Watten. Textil kann natürlichen Ursprungs sein, beispielsweise Baumwolle, Wolle oder Flachs, oder synthetisch, beispielsweise Polyamid, Polyester, modifiziertem Polyester, Polyester-mischgewebe, Polyamidmischgewebe, Polyacrylnitril, Triacetat, Acetat, Polycarbonat, Polypropylen, Polyvinylchlorid und Polyester-mikrofasern. Ganz besonders bevorzugt sind Baumwolle und Mischungen von Baumwolle mit Synthesefasern.

**[0041]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von erfindungsgemäßen Triblockcopolymeren zur Herstellung oder Behandlung von Textil. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von erfindungsgemäßen Triblockcopolymeren zur Herstellung oder Behandlung von Textil. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Textilien, hergestellt unter Verwendung von oder behandelt mit mindestens einem erfindungsgemäßen Triblockcopolymer.

**[0042]** Die erfindungsgemäße Behandlung von Textil kann man beispielsweise nach der Art eines Beschichtungsverfahrens, beispielsweise mit Hilfe einer Beschichtungspaste oder mit einer Schaumbeschichtung, oder nach der Art eines Ausziehverfahrens durchführen. Besonders bevorzugt ist die Verwendung eines Foulards.

**[0043]** Textil im Sinne der vorliegenden Erfindung kann unvorbehandelt oder vorbehandelt sein, beispielsweise gebleicht, insbesondere im Falle von Baumwolle, weiterhin gefärbt, pigmentiert, bedruckt oder funktional ausgerüstet, beispielsweise bügelleicht, bügelarm, bügelfrei, flammfest, antimikrobiell und/oder geruchshemmend ausgerüstet.

**[0044]** Textil im Sinne der vorliegenden Erfindung kann hydrophob ausgerüstet sein. In einer bevorzugten Variante der vorliegenden Erfindung handelt es sich jedoch bei Textil um nicht hydrophob ausgerüstetes Textil.

**[0045]** Textil im Sinne der vorliegenden Erfindung kann konfektioniert sein oder vorzugsweise nicht konfektioniert. Wenn man nicht konfektioniertes Textil mit erfindungsgemäßigem Triblockcopolymer behandelt, so spricht man im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch von erfindungsgemäßigem Textilherstellungsverfahren.

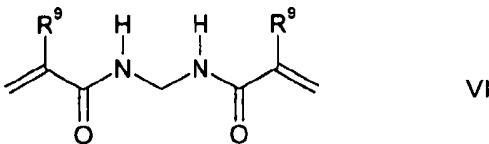
**[0046]** In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bringt man erfindungsgemäßes Triblockcopolymer in wässriger Flotte auf nicht konfektioniertes Textil auf.

**[0047]** In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die zum Aufbringen auf Textil eingesetzte wässrige Flotte ein oder mehrere Hilfsmittel, beispielsweise Netzmittel, Entschäumer (Schauminhibitoren), Belüftungsmittel, Vernetzer (Härter), Verlaufshilfsmittel und Verdickungsmittel sowie insbesondere Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol oder teilverseiftes Polyvinylacetat.

**[0048]** Als Hilfsmittel kann man ein oder mehrere Netzmittel einsetzen, beispielhaft sind Alkylpolyglycoside, Alkylphosphonate, Alkylphenylphosphonate, Alkylphosphate und Alkylphenylphosphate zu nennen.

**[0049]** Als Hilfsmittel kann man ein oder mehrere Entschäumer (Schauminhibitoren) einsetzen, beispielhaft sind bei Raumtemperatur flüssige Silikone, nicht ethoxyliert oder ein- oder mehrfach ethoxyliert, zu nennen.

**[0050]** Als Hilfsmittel kann man ein oder mehrere Verdickungsmittel zusetzen, das bzw. die beispielsweise natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein können. Geeignete synthetische Verdickungsmittel sind Poly(meth)acrylverbindungen, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide wie beispielsweise Polyacrylamid, und Polyurethane. Insbesondere sind Copolymere mit 85 bis 95 Gew.-% Acrylsäure, 4 bis 15 Gew.-% Acrylamid und etwa 0,01 bis 1 Gew.-% des (Meth)acrylamidderivats der Formel VI



mit Molekulargewichten  $M_w$  im Bereich von 100.000 bis 2.000.000 g/mol zu nennen, in denen  $R^9$  für Methyl oder vorzugsweise Wasserstoff steht. Als Beispiele für Verdickungsmittel natürlichen Ursprungs seien genannt: Agar-Agar, Carrageen, modifizierte Stärke und modifizierte Cellulose.

**[0051]** Als Hilfsmittel kann man ein oder mehrere Vernetzer (Härter) einsetzen. Beispiele sind Isocyanurate und insbesondere hydrophilierte Isocyanurate sowie gemischte hydrophilierte Diisocyanate/Isocyanurate, beispielsweise mit  $C_1$ - $C_4$ -Alkylpolyethylenglykol umgesetztes Isocyanurat von Hexamethyldiisocyanat (HDI).

**[0052]** Beispiele für derartige Vernetzer sind beispielsweise aus EP-A 0 486 881 bekannt. Weitere Beispiele sind Oximverschlossene Isocyanate/Diisocyanate/Isocyanurate, insbesondere Butoximverschlossene Diisocyanate und Butoxim-verschlossene Isocyanurate.

**[0053]** Als Hilfsmittel kann man ein oder mehrere Verlaufshilfsmittel einsetzen, beispielsweise Ethylenglykol.

**[0054]** Als Hilfsmittel kann man ein oder mehrere Belüftungsmittel einsetzen, beispielsweise einen oder mehrere Guerbetalkohole, einfach oder bis zu zehnfach ethoxyliert.

**[0055]** Als bevorzugtes Hilfsmittel kann man Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol oder teilverseiftes Polyvinylacetat einsetzen, insbesondere zu 0,1 bis 75 mol-% teilverseiftes Polyvinylacetat. Weitere bevorzugte Hilfsmittel sind Mischungen von Polyvinylacetat oder teilverseiftem Polyvinylacetat und Polyvinylalkohol.

**[0056]** Als Hilfsmittel kann man schwache Säuren oder schwache Basen als pH-Wert-Regulatoren einsetzen. Geeignet sind beispielsweise Ammoniumsalze wie  $NH_4Cl$  und  $(NH_4)_2SO_4$ . Weiterhin sind Carbonsäuren geeignet wie beispielsweise Essigsäure oder Zitronensäure.

**[0057]** Als Hilfsmittel kann man ein oder mehrere Biozide einsetzen. Beispiele für Biozide sind beispielsweise 1,2-Benzisothiazolin-3-on ("BIT") (kommerziell erhältlich als Proxel<sup>®</sup>-Marken der Fa. Avecia Lim.) und dessen Alkalimetallsalze zu nennen, andere geeignete Biozide sind 2-Methyl-2H-isothiazol-3-on ("MIT") und 5-Chlor-2-methyl-2H-isothiazol-3-on ("CIT"). Im Allgemeinen sind 10 bis 150 ppm Biozid ausreichend, bezogen auf wässrige Flotte.

**[0058]** Wünscht man erfindungsgemäßes Triblockcopolymer durch Schaumbeschichtung auf Textil aufzubringen, so kann man zusätzlich ein oder mehrere Schaumtenside verwenden.



- [0059]** In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist die zum Behandeln von Textil eingesetzte wässrige Flotte einen Feststoffgehalt im Bereich von 1 bis 60% auf, bevorzugt 30 bis 40%.
- [0060]** In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die zum Behandeln von Textil eingesetzte wässrige Flotte im Bereich von 10 bis 120 g/l erfindungsgemäßes Triblockcopolymer, bevorzugt 20 bis 80 g/l.
- [0061]** Die Flottentemperatur bei der Durchführung erfindungsgemäßen Textilherstellungsverfahrens ist an sich unkritisch. Die Temperatur kann im Bereich von 10 bis 95°C liegen, bevorzugt 20 bis 40°C.
- [0062]** Das Behandeln von Textil im Rahmen des erfindungsgemäßen Textilherstellungsverfahrens kann man nach gängigen Methoden der Textilbehandlung durchführen, beispielsweise durch ein- oder mehrfaches Besprühen, Aufträufeln, Aufrakeln, Übergießen oder Bedrucken. Insbesondere kann man das Behandeln von Textil mit Hilfe eines Foulards durchführen. Bevorzugt ist auch der Auftrag durch Aufrakeln im Sinne eines Beschichtungsverfahrens.
- [0063]** Die Flottenaufnahme kann man so wählen, dass eine Flottenaufnahme von 5 Gew.-% bis 85 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 70 Gew.-% resultiert.
- [0064]** Das erfindungsgemäße Textilherstellungsverfahren kann man in gängigen Maschinen durchführen, die für die Ausrüstung von Textilien eingesetzt werden, insbesondere Foulards. Besonders geeignet sind Foulards mit senkrechtem Textileinzug, die als wesentliches Element zwei aufeinander gepresste Rollen enthalten, durch die das Textil geführt wird. Oberhalb der Rollen ist die Flüssigkeit eingefüllt und benetzt das Textil. Durch den Druck wird das Textil abgequetscht und ein konstanter Auftrag gewährleistet. Bevorzugt sind Foulards, die eine Wanne aufweisen, in der man das Textil mit wässriger Formulierung tränkt, und an die ein waagrechtes Rollenpaar angeschlossen ist, durch die das Textil geführt wird. Durch den Druck wird das Textil abgequetscht und ein konstanter Auftrag gewährleistet.
- [0065]** In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bringt man eine vorzugsweise wässrige Formulierung, die erfindungsgemäßes Triblockcopolymer enthält, mit einer Rakel auf, beispielsweise einer Messerrakel, einer Luftrakel oder einer Rollrakel.
- [0066]** Im Anschluss an das eigentliche erfindungsgemäße Textilherstellungsverfahren kann man das mit erfindungsgemäßigem Triblockcopolymer behandelte Textil nach in Textilindustrie üblichen Methoden trocknen.
- [0067]** Zum Trocknen kann man beispielsweise bei Atmosphärendruck arbeiten. Man kann jedoch stattdessen auch bei reduziertem Druck arbeiten, beispielsweise bei einem Druck im Bereich von 1 bis 850 mbar.
- [0068]** Zum Trocknen kann man mit einem gegebenenfalls erwärmten Gasstrom arbeiten, insbesondere mit einem gegebenenfalls erhitzten Inertgasstrom wie beispielsweise Stickstoff. Wünscht man einen erwärmten Gasstrom anzuwenden, so sind beispielsweise Temperaturen im Bereich von 30 bis 200°C, bevorzugt 120 bis 180°C, besonders bevorzugt 140 bis 170°C geeignet.
- [0069]** Im Anschluss an das eigentliche erfindungsgemäße Textilherstellungsverfahren und gegebenenfalls das Trocknen kann man thermisch behandeln, und zwar kontinuierlich oder diskontinuierlich. Die Dauer der thermischen Behandlung kann man in weiten Grenzen wählen. Üblicherweise kann man über die Dauer von etwa 10 Sekunden bis etwa 30 Minuten, insbesondere 30 Sekunden bis 5 Minuten thermisch behandeln. Zur Durchführung einer thermischen Behandlung erhitzt man auf Temperaturen von bis zu 180°C, bevorzugt bis zu 150°C. Natürlich ist es erforderlich, die Temperatur der thermischen Behandlung an die Empfindlichkeit des Textils anzupassen.
- [0070]** Geeignete Methode zur thermischen Behandlung ist beispielsweise eine Heißlufttrocknung, insbesondere Trocknen im Spanrahmen, weiterhin Bügeln, Kalandrieren, Krumpfen, Sanforisieren und Monforisieren.
- [0071]** Nach der Durchführung des erfindungsgemäßen Textilherstellungsverfahrens erhält man erfindungsgemäßes Textil, das man konfektionieren kann.
- [0072]** Erfindungsgemäßes Textil kann beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 5 Gew.-% erfindungsgemäßes Triblockcopolymer aufweisen, bezogen auf das Warengewicht, wenn man es durch ein Ausziehverfahren aufgebracht hat.

**[0073]** Erfindungsgemäßes Textil kann eine Auflage im Bereich von 0,5 g/m<sup>2</sup> bis 5 g/m<sup>2</sup> erfindungsgemäßes Triblockcopolymer aufweisen, wenn man es durch ein Beschichtungsverfahren aufgebracht hat.

**[0074]** In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man vor der eigentlichen Behandlung von Textil mit erfindungsgemäßigem Triblockcopolymer einen Haftvermittler (Primer) aufbringen. Beispiele für insbesondere für Baumwolle geeignete Haftvermittler sind Polyglycidylmethacrylat und Polyglycidylacrylat. Um eine verbesserte Haftung von erfindungsgemäßigem Triblockcopolymer auf Synthefasern zu erreichen, sind Amino-, Hydroxyl- oder Carboxylgruppen enthaltende an sich bekannte Binderpolymere als Primer geeignet.

**[0075]** In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man an sich bereits konfektioniertes Textil mit erfindungsgemäßigem Triblockcopolymer behandeln, beispielsweise durch Besprühen mit einer wässrigen Formulierung von erfindungsgemäßigem Triblockcopolymer.

**[0076]** Erfindungsgemäßes Textil weist bei Zimmertemperatur eine gute Hydrophobie auf. Bei Temperaturen um 60°C herum ändert sich die Orientierung der Polymerseitenketten von erfindungsgemäßigem Triblockcopolymer auf Textil, und die Textiloberfläche wirkt hydrophil. Unter Bedingungen der Feinwäsche in der Waschmaschine kann also die Waschflotte erfindungsgemäßes Textil benetzen und tief eingedrungenen Schmutz beseitigen. Beim anschließenden Trocknen beispielsweise auf der Wäscheleine oder im Wäschetrockner oder spätestens nach dem Bügeln orientieren sich die Polymerseitenketten des erfindungsgemäßigen Triblockcopolymer wieder um, und das betreffende erfindungsgemäße Textil wirkt wieder hydrophob.

**[0077]** Der Schalteffekte hydrophob-hydrophil sind mehrfach reversibel, erfindungsgemäßes Textil verliert diese Eigenschaften auch nach mindestens 10 Haushaltswäschen (60°C) nicht. In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei erfindungsgemäßigem Textil um mit erfindungsgemäßigem Triblockcopolymer behandelte Baumwolle oder Baumwollmischgewebe, die ein Waschbeständigkeit von 40 Mehrfachwäschen bei 60°C aufweist.

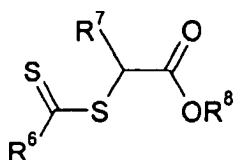
**[0078]** Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäßen Triblockcopolymeren, im Folgenden auch als erfindungsgemäßes Herstellverfahren bezeichnet.

**[0079]** Das erfindungsgemäße Herstellverfahren wird so durchgeführt, dass man zunächst einen Block (B) synthetisiert, durch Zugabe von Comonomer der allgemeinen Formel III einen Ankerblock (C) anfügt und dann einen Block (D) synthetisiert, der über den Ankerblock (C) mit dem Blockcopolymer verbunden ist, das Ankerblock (C) und Block (B) aufweist, wobei das Verfahren durch eine stufenweise Copolymerisation in Gegenwart von Verbindungen mit Resten (A<sup>1</sup>) und (A<sup>2</sup>) durchgeführt wird.

**[0080]** Dabei sind die Variablen (B), (C) und (D) wie vorstehend definiert.

**[0081]** In der vorliegenden Erfindung führt man das erfindungsgemäße Herstellverfahren so durch, dass man die Synthese in Gegenwart eines Kettenüberträgers durchführt, der Kohlenwasserstoffreste aufweist, die den Resten (A<sup>1</sup>) und (A<sup>2</sup>) entsprechen.

**[0082]** In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung führt man das erfindungsgemäße Herstellverfahren so durch, dass man als Kettenüberträger eine Substanz der allgemeinen Formel IV einsetzt, in der die Variablen wie folgt definiert sind:



IV

R<sup>6</sup> gewählt aus C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl, substituiert oder unsubstituiert, und S-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,

R<sup>7</sup> gewählt aus C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl und Phenyl, unsubstituiert oder ein bis dreifach substituiert mit C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkyl,

R<sup>8</sup> gewählt aus C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl.

**[0083]** Dabei sind R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> wie vorstehend substituiert.

[0084] Viele Substanzen der allgemeinen Formel IV sind an sich bekannt und lassen sich nach oder in Analogie zu S. Perrier et al., *Macromolecules* 2004, 37, 2709–2717 synthetisieren.

[0085] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung führt man das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren so durch, dass man die Blöcke (B), (C) und (D) jeweils durch radikalische Copolymerisation herstellt.

[0086] Als Radikalstarter kann man an sich übliche Radikalstarter (Initiatoren) einsetzen, beispielsweise Peroxide oder vorzugsweise Azoverbindungen. Beispiel für eine besonders geeignete Azoverbindungen ist Azobisisobutyronitril (AIBN). Die Initiierung kann photochemisch oder vorzugsweise thermisch erfolgen.

[0087] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man zur Synthese von erfindungsgemäßem Triblockcopolymer Kettenüberträger im Überschuss zum Radikalstarter ein, beispielsweise in einem Gewichtsverhältnis im Bereich von 10:1 bis 5:1.

[0088] Die einzelnen Syntheseschritte kann man in Substanz oder vorzugsweise in organischem Lösungsmittel durchführen. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Tetrahydrofuran (THF), 1,4-Dioxan, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Toluol, die isomeren Xylole und insbesondere Anisol.

[0089] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung führt man das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 100°C, bevorzugt 55 bis 90°C.

[0090] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung führt man das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren bei Normaldruck durch. In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung führt man das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren bei erhöhtem Druck durch, beispielsweise bei 2 bis 15 bar.

[0091] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung führt man das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren über einen Zeitraum von 2 bis 200 Stunden durch.

[0092] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung führt man das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren nach einer RAFT Polymerisation durch (englisch, Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerisation).

[0093] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung führt man das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren unter Schutzgas durch, beispielsweise unter Edelgasatmosphäre, insbesondere unter Argon, oder unter Stickstoffatmosphäre.

[0094] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man nach Erhalt von Blockcopolymer aus den Blöcken (B) und (C), das durch die Reste (A<sup>1</sup>) und (A<sup>2</sup>) abgesättigt ist, aufreinigen, beispielsweise durch Aus- bzw. Umfällen mit Ethanol oder Methanol. In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man Blockcopolymer aus den Blöcken (B) und (C), das durch die Reste (A<sup>1</sup>) und (A<sup>2</sup>) abgesättigt ist, in situ weiter verarbeiten.

[0095] Durch das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren kann man erfindungsgemäßes Triblockcopolymer in guten Ausbeuten und vorzüglicher Reinheit herstellen.

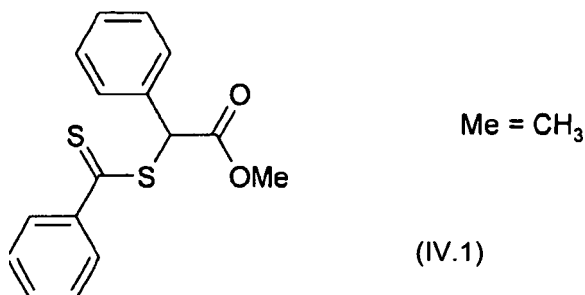
[0096] Ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung ist die mögliche Verwendung von erfindungsgemäßen Textilien als oder zur Herstellung von Sportbekleidung, die auch Wanderbekleidung umfasst, wie Jacken, Hemden, Hosen, T-Shirts und Leibchen. Ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung ist die mögliche Verwendung von erfindungsgemäßen Textilien als oder zur Herstellung von Schutzbekleidung, beispielsweise Regenjacken, Regenhosen oder Arbeitsbekleidung, bevorzugt von solcher Arbeitsbekleidung, bei denen eine möglichst vollständige Reinigung erforderlich ist, beispielsweise im Sanitätswesen oder bei der Lebensmittelherstellung oder Lebensmittelverarbeitung.

[0097] Die Erfindung wird durch Arbeitsbeispiele erläutert.

## I. Darstellung von erfindungsgemäßem Triblockcopolymer (T-Copo.1)

## I.1 Darstellung von Blockcopolymer (A1)-(B.1)-(C.1)-(A2)

**[0098]** Das Reagenz der Formel (IV.1) wurde nach S. Perrier et al., *Macromolecules* 2004, 37, 2709–2717 synthetisiert.



**[0099]** Das Lösungsmittel Anisol (Acros, 99%) und die Comonomere 4-tert.-Butylstyrol (I.1) (Aldrich, 93%) und n-Hexylacrylat (II.1) (Aldrich, 98%) wurden im Vakuum über Calciumhydrid (Fluka,  $\geq 97\%$ ) destilliert. AIBN (Fluka,  $\geq 98\%$ ) wurde zur Reinigung aus Diethylether ein Mal umkristallisiert. N-Acryloxysuccinimid (III.1) (Acros, 99%) wurde wie geliefert ohne weitere Reinigungsschritte eingesetzt.

**[0100]** Die Copolymerisationen wurden jeweils unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt, indem man die Reaktionsmischungen mit flüssigem Stickstoff einfro, evakuierte, mit Argon sättigte und wieder auftaute. Diese Operationen wurden dreimal wiederholt. Danach war die Reaktionsmischung von messbaren Mengen Sauerstoff befreit.

**[0101]** Herstellung von Blockcopolymer (A1.1)-(B.1)-(C.1)-(A2.1) durch RAFT-Polymerisation In ein 20-ml-Schnappdeckelglas wurden nacheinander das Reagenz der Formel (IV.1) (38,05 mg, 0,126 mmol), 4-tert.-Butylstyrol (I.1) (4,019 g, 25,08 mmol), n-Hexylacrylat (II.1) (1,9691 g, 12,60 mmol) sowie 0,5 g (2,08 mg, 0,0127 mmol) einer AIBN-Anisol-Lösung (20 mg AIBN gelöst in 5 g Anisol) und 4,5 g Anisol mittels Spritze zugegeben. Die Lösung wurde danach in einen 100-ml-Schlenkkolben umgefüllt und von Sauerstoff befreit, s. 0. Die Copolymerisation wurde durch Eintauchen des Schlenkkolbens in ein auf 60°C temperiertes Bad gestartet. Nach einer Polymerisationszeit von 64 Stunden und 30 Minuten wurde der Reaktionsmischung eine Lösung, bestehend aus 1 g (5,9 mmol) N-Acryloxysuccinimid (III.1) (Acres Chemicals, 99%) und 3 g Anisol im Argongegenstrom zugeführt. Vor der Zugabe dieser Monomerlösung werden zur Entfernung von eventuell eingedrunenem Sauerstoff obige Operationen 4× durchgeführt. Anschließend wurde noch 3 Stunden und 30 Minuten weiter copolymerisiert, ehe die Reaktion durch Abkühlen des Reaktionskolbens (flüssiger Stickstoff) und Luftzutritt abgebrochen wurde. Zur Aufreinigung des Blockcopolymers (A1.1)-(B.1)-(C.1)-(A2.1) wurde die Reaktionsmischung in auf -78°C abgekühltes Ethanol tropfenweise zugegeben und das Blockcopolymer (A1.1)-(B.1)-(C.1)-(A2.1) ausgefällt. Blockcopolymer (A1.1)-(B.1)-(C.1)-(A2.1) wurde abgesaugt und in 12 ml Essigsäureethylester gelöst. Danach wurde Blockcopolymer (A1.1)-(B.1)-(C.1)-(A2.1) erneut in kaltem Ethanol (-78°C) ausgefällt und dann abgesaugt. Das Auflösen in 12 ml Essigsäureethylester und Ausfällen mit Ethanol wurde ein weiteres Mal wiederholt. Danach ließ sich kein Rest-Comonomer mehr nachweisen. Blockcopolymer (A1.1)-(B.1)-(C.1)-(A2.1) wurde im Vakuum bei Zimmertemperatur vorgetrocknet und anschließend mit Benzol (Fluka,  $\geq 99,5\%$ ) gefriergetrocknet.

**[0102]** Mol-Verhältnisse der Reaktanden zu Beginn der RAFT-Polymerisation:

4-tert.-Butylstyrol:	n-Hexylacrylat	(IV.1):	AIBN
200	100	1	0,1

**[0103]** Die Struktur und die Zusammensetzung des Blockcopolymers (A1.1)-(B.1)-(C.1)-(A2.1) wurden mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 7,4-6,9 (H-5), 6,9-6,2 (H-4), 4,0-3,2 (H-12), 3,1-2,5 (H-22), 2,5-1,0 (H-1, H-2, H-8 bis H-10, H-13 bis H-16, H-18, H-19), 0,91 (H-17).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 175,6 (C-11), 171,2 (C-20), 169,1 (C-21), 148,4 (C-6), 144-139 (C-3), 127,4 (C-4), 124,7 (C-5), 63,8 (C-12), 46-38 (C-1, C-2, C-9, C-10, C-18, C-19), 34,2 (C-7), 31,4 (C-8, C-15), 28,4 (C-13), 25,6 (C-14, C-22), 22,5 (C-16), 14,0 (C-17).

FT-IR:

IR-Banden [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3088, 3053, 3024, 2960, 2932, 2867, 1901, 1811, 1783, 1734, 1511, 1462, 1412, 1393, 1362, 1269, 1203, 1161, 1111, 1065, 1017, 829, 645, 581

**[0104]** Das Molekulargewicht  $M_n$  und die Polydispersität des Blockcopolymers (A1.1)-(B.1)-(C.1)-(A2.1) wurde mittels GPC mit Chloroform als Lösungsmittel bestimmt. Zur Erstellung einer Kalibrierfunktion zwischen Molekulargewicht  $M_n$  und dem Elutionsvolumen wurden engverteilte Polystyrolstandards eingesetzt.

**[0105]**  $M_n$  von Blockcopolymer (A1.1)-(B.1)-(C.1)-(A2.1): 22.100 g/mol. Polydispersität 1,13. Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie lässt sich unter Berücksichtigung der jeweiligen Monomerumsätze ein Molekulargewicht  $M_n$  für den hydrophoben Block (B.1) und den Ankerblock (C.1) und damit auch für Blockcopolymer (A1.1)-(B.1)-(C.1)-(A2.1) berechnen. Die jeweiligen berechneten Molekulargewichte  $M_{n,\text{cal}}$  betragen im einzelnen:  
 $M_{n,\text{cal}}$  (Ankerblock) = 4.500 g/mol

#### I.2 Herstellung von erfindungsgemäßigem Triblockcopolymer (T-Copo.1) aus Blockcopolymer (A1)-(B.1)-(C.1)-(A2)

**[0106]** Für die Synthese von erfindungsgemäßigem Triblockcopolymer Poly[(4-tert.-butylstyrol-r-hexylacrylat)-block-(4-tert.-butylstyrol-r-hexylacrylat-r-N-acryloxysuccinimid)-block-(N,N-dimethylacrylamid)] wurde Blockcopolymer (A1.1)-(B.1)-(C.1)-(A2.1) als Makro-Übertragungsreagenz bzw. Makro-CTA eingesetzt.

**[0107]** In ein 20-ml-Schnappdeckelglas wurden sukzessive 0,4415 g (0,0147 mmol) Makro-CTA, 2,5 g Anisol, 1,0146 g (10,2 mmol) N,N-Dimethylacrylamid ( $\geq 98\%$ , Fluka) sowie 60  $\mu\text{l}$  (0,00147 mmol) einer AIBN-Anisol-Lösung (20,3 mg AIBN gelöst in 5,0365 g Anisol) zugegeben. Nach Durchmischen aller Komponenten wurde die Reaktionsmischung in ein Schlenkrohr umgefüllt und der Sauerstoff entfernt. Durch Eintauchen des Schlenkrohres in ein auf 60°C geheiztes Bad wurde die Polymerisation gestartet. Nach einer Polymerisationsdauer von 40 Stunden und 40 Minuten wurde die Polymerisation durch Abkühlen der Reaktionsmischung (indirekt mit flüssigem Stickstoff) und anschließender Luftzutritt abgebrochen. Danach wurden im Ölpumpenvakuum alle flüchtigen Komponenten entfernt. Zur weiteren Aufreinigung wurde das erfindungsgemäße Triblockcopolymer mit Benzol (100 ml) gefriergetrocknet.

Mol-Verhältnisse der Reaktanden zu Beginn der RAFT-Polymerisation:

N,N-Dimethylacrylamid:	Makro-CTA:	AIBN
700	1	0,1

Analytische Daten:

**[0108]** Die Struktur und die Zusammensetzung des Triblockcopolymers wurden mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie untersucht und verifiziert.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7,4-6,9 (H-5), 6,9-6,2 (H-4), 4,0-3,2 (H-12), 3,2-2,8 (H-22, H-26), 2,8-2,3 (H-24), 2,3-1,0 (H-1, H-2, H-8 bis H-10, H-13 bis H-16, H-18, H-19, H-23), 0,91 (H-17).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 175,6 (C-11), 174,6 (C-25), 171,1 (C-20), 169,1 (C-21), 148,3 (C-6), 144-139 (C-3), 127,4 (C-4), 124,7 (C-5), 63,8 (C-12), 46-38 (C-1, C-2, C-9, C-10, C-18, C-19), 38-33,5 (C-23, C-24, C-26), 34,2 (C-7), 31,4 (C-8, C-15), 28,4 (C-13), 25,5 (C-14, C-22), 22,5 (C-16), 14,0 (C-17).

FT-IR:

IR-Banden [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3088, 3052, 3022, 2956, 2930, 2861, 1902, 1810, 1782, 1735, 1643, 1497, 1461, 1398, 1360, 1260, 1204, 1140, 1096, 1061, 829, 752, 664, 625, 581

**[0109]** Das Molekulargewicht  $M_n$  und die Polydispersität des erfindungsgemäßen Triblockcopolymers (T-Copo.1) wurden mittels GPC mit Dimethylacetamid als Lösungsmittel bestimmt, das zwei Vol.-% Wasser sowie 3 g/l LiCl enthielt. Für die Erstellung einer Kalibrierfunktion zwischen dem Molekulargewicht und dem Elutionsvolumen wurden engverteilte Poly(2-vinylpyridin)-Standards verwendet.

**[0110]**  $M_n$  für erfindungsgemäßes Triblockcopolymer (T-Copo.1) betrug 60.000 g/mol.

**[0111]** Die Polydispersität betrug 1,9. Dieser Anstieg war auf die breite Molekulargewichts-Verteilung des hydrophilen Poly(N,N-dimethylacrylamid)-Blocks zurückzuführen und zeigte sich in der GPC-Elutionskurve durch eine Schulter.

[0112] Das berechnete Molekulargewicht  $M_n$  für den Block (D.1) betrug 37.000 g/mol.

Weitere Untersuchungen:

[0113] Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur wurde mit Hilfe der DSC durchgeführt. Sie betrug 59°C. Man ermittelte einen weiteren Glasübergang bei 125°C.

## II. Erfindungsgemäße Behandlung von Textil

[0114] Man führt eine erfindungsgemäße Behandlung von Textil am Beispiel von Baumwolle durch. Dazu ging man von Baumwollgewebe mit einem Flächengewichtgewicht von 196 g/m<sup>2</sup> aus.

[0115] Präparation einer Haftvermittlerschicht: In eine filtrierte (Teflonfilter: Porengröße: 0,2 µm) Lösung von Poly(glycidylmethacrylat) (0,1 Gew.-% in CHCl<sub>3</sub>) wurde weißes Baumwollgewebe (7 × 1,4 cm<sup>2</sup>) für 30 Sekunden eingetaucht, anschließend herausgezogen und an Luft getrocknet. Danach wird das Gewebe für 20 min bei 100°C im Vakuum getempert. Nicht angebondenes PGMA wurde durch mehrmalige Extraktion mit Chloroform entfernt.

[0116] Danach wurde eine 2-Gew.-% Lösung von erfindungsgemäßigem Triblockcopolymer (T-Copo.1) in über Calciumhydrid getrocknetem Tetrahydrofuran (THF) als Lösungsmittel hergestellt und anschließend filtriert (Telfonfilter: Porendurchmesser 0,2 µm). In diese Lösung von (T-Copo.1) wurde das mit der Haftvermittlerschicht versehene Baumwollgewebe eingetaucht. Nach 30 Sekunden wurde es wieder herausgezogen, an Luft getrocknet und dann noch für 16 Stunden bei 150°C im Vakuum getempert. Nach der Temperung wurde nicht angebondenes erfindungsgemäßes Triblockcopolymer durch Extrahieren mit THF als Lösungsmittel (insgesamt neunmal) bei Raumtemperatur entfernt.

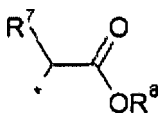
[0117] Man erhielt erfindungsgemäßes Textil (BW.1).

[0118] Wurde ein Wassertropfen auf ein nach hydrophil geschaltetes erfindungsgemäßes Textil (BW.1) aufgetragen (Schaltung in 60°C heißem Wasser), so wurde dieser Wassertropfen in deutlich weniger als 1 Sekunde von (BW.1) aufgenommen. Der Wassertropfen benetzte erfindungsgemäßes Textil (BW.1) vollständig. Die Messung eines Kontaktwinkels war daher nicht möglich.

[0119] Die Rückschaltung von hydrophil nach hydrophob kann bereits bei einer Temperatur von ca. 75°C im Wäschetrockner oder mit einem entsprechend heißen Fön durchgeführt werden. Wird ein Wassertropfen auf nach hydrophob geschaltetes erfindungsgemäßes Textil (BW.1) aufgebracht, so wies dieser Wassertropfen einen statischen Kontaktwinkel von ca. 130° auf.

## Patentansprüche

1. Triblockcopolymere, aufgebaut aus  
(A<sup>1</sup>) einem Kohlenwasserstoffrest, der mindestens zwei C-Atome aufweist,  
wobei es sich bei (A<sup>1</sup>) um einen Rest der folgenden Formel handelt

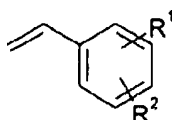


wobei

R<sup>7</sup> gewählt ist aus Phenyl, das ein- bis dreifach mit C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkyl substituiert sein kann oder unsubstituiert ist, und C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl,

R<sup>8</sup> gewählt ist aus C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,

(B) einem Block, der ein statistisches Copolymer von mindestens einem Vinylaromaten der allgemeinen Formel I

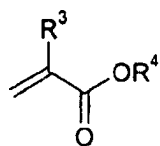


wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

R<sup>1</sup> gewählt aus C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,

R<sup>2</sup> gewählt aus Wasserstoff und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,

und mindestens einem (Meth)acrylsäureester der allgemeinen Formel II ist



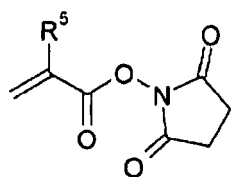
II

wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

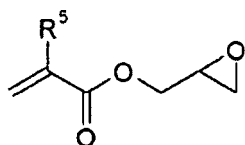
R<sup>3</sup> gewählt aus Methyl und Wasserstoff,

R<sup>4</sup> gewählt aus C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, verzweigt oder unverzweigt,

(C) einem Ankerblock, der ein statistisches Copolymer von mindestens einer Verbindung, gewählt aus (Meth)acrylaten der allgemeinen Formel IIIa und IIIb,

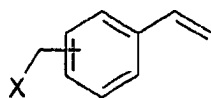


III a



III b

wobei R<sup>5</sup> gewählt wird aus Methyl und Wasserstoff,  
und Vinylaromaten der Formel IIIc



III c

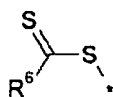
in denen X gewählt wird aus Halogen,

mit mindestens einem Vinylaromaten der allgemeinen Formel I und mindestens einem (Meth)acrylsäureester der allgemeinen Formel II ist,

(D) mindestens einem Block, der ein Homo- oder Copolymer von N,N-Dimethyl(meth)acrylamid ist,

(A<sup>2</sup>) mindestens einem weiteren Kohlenwasserstoffrest,

wobei A<sup>2</sup> die folgende Formel V aufweist:



V

wobei

R<sup>6</sup> gewählt wird aus C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, ein oder mehrfach substituiert, oder unsubstituiert, und

S-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,

wobei Block (B) hydrophob ist und Block (D) hydrophil, und

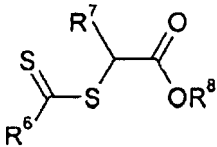
wobei Block (B) einen Polymerisationsgrad (Zahlenmittel) im Bereich von 10 bis 500 und Block (D) einen Polymerisationsgrad (Zahlenmittel) im Bereich von 10 bis 500 aufweist und die Polymerisationsgrade von Block (B) und Block (D) im Bereich von 1:2 bis 2:1 liegen,

hergestellt durch ein Verfahren, bei dem zunächst ein Block (B) synthetisiert wird, durch Zugabe von Comonomer der allgemeinen Formel III ein Ankerblock (C) angefügt wird und dann ein Block (D) synthetisiert wird, der über den Ankerblock (C) mit dem Blockcopolymer verbunden ist, das Ankerblock (C) und Block (B) aufweist, und

wobei das Verfahren durch eine stufenweise Copolymerisation in Gegenwart von Verbindungen mit Resten (A<sup>1</sup>) und (A<sup>2</sup>) durchgeführt wird.

2. Triblockcopolymer nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass R<sub>1</sub> in para-Stellung zur Vinylgruppe steht und dass R<sub>2</sub> Wasserstoff ist.

3. Triblockcopolymer nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass Block (C) einen Polymerisationsgrad (Zahlenmittel) im Bereich von 1 bis 100 aufweist.
4. Triblockcopolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass es sich bei Block (D) um ein Homopolymer von N,N-Dimethylacrylamid handelt.
5. Verfahren zur Herstellung von Triblockcopolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Synthese in Gegenwart eines Kettenüberträgers durchführt, der Kohlenwasserstoffreste aufweist, die den Resten (A<sup>1</sup>) und (A<sup>2</sup>) entsprechen.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass man als Kettenüberträger eine Substanz der allgemeinen Formel IV einsetzt, in der die Variablen wie folgt definiert sind:



IV

R<sup>6</sup> gewählt aus C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, substituiert oder unsubstituiert, und S-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,

R<sup>7</sup> gewählt aus C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl und Phenyl, unsubstituiert oder ein- bis dreifach mit C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkyl substituiert,

R<sup>8</sup> gewählt aus C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl.

7. Verwendung von Triblockcopolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung oder Behandlung von Textil.
8. Verwendung nach Anspruch 7, wobei die hergestellten oder behandelten Textilien für die Herstellung von Sport- oder Schutzbekleidung bestimmt sind.
9. Textilien, hergestellt unter Verwendung von oder behandelt mit mindestens einem Triblockcopolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 4.

Es folgen keine Zeichnungen