

(19)



(11)

EP 1 483 439 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
26.08.2009 Patentblatt 2009/35

(51) Int Cl.:
D06M 13/152 ^(2006.01) **D06M 13/335** ^(2006.01)
C07C 39/12 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **03711930.2**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2003/002273

(22) Anmeldetag: **06.03.2003**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2003/076708 (18.09.2003 Gazette 2003/38)

(54) **MIT CALIXARENEN AUSGERÜSTETE TEXTILE MATERIALIEN, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG**

TEXTILE MATERIALS PROVIDED WITH CALIXARENES, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF, AND USE THEREOF

MATERIAUX TEXTILE APPRETES AVEC DES CALIXARENES, LEUR PROCEDE DE PRODUCTION ET LEUR UTILISATION

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR

(30) Priorität: **08.03.2002 DE 10210115**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.12.2004 Patentblatt 2004/50

(73) Patentinhaber:
• **Deutsches Textilforschungszentrum Nord-West E.V.**
47798 Krefeld (DE)
• **Syntec Gesellschaft für Chemie und Technologie der Informationsaufzeichnung mbH**
06766 Wolfen (DE)
• **Heimbach GmbH & Co.**
52353 Düren (DE)

(72) Erfinder:
• **JANSEN, Klaus**
47798 Krefeld (DE)

- **BUSCHMANN, Hans-Jürgen**
47906 Kempen (DE)
- **SCHOLLMAYER, Eckhard**
47509 Rheurdt (DE)
- **RICHTER, Andreas, M.**
06188 Plössnitz (DE)
- **KEIL, Dietmar**
06777 Wolfen (DE)
- **BEST, Walter**
D-52351 Düren (DE)

(74) Vertreter: **Thiel, Christian et al**
Schneiders & Behrendt
Rechts- und Patentanwälte
Huestrasse 23
(Westfalenbankgebäude)
44787 Bochum (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 954 965 **WO-A-97/39077**

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 08, 6. Oktober 2000 (2000-10-06) & JP 2000 143600 A (TORAY IND INC), 23. Mai 2000 (2000-05-23)**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 1 483 439 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft textile Materialien, die mit Calixarenen gemäß Anspruch 1 ausgerüstet sind.

[0002] Um Eigenschaften von textilen Materialien, wie beispielsweise einer Faser, eines Filaments, Garnes, Haufens oder Flächengebildes gezielt zu verändern, ist bekannt, diese mit einer Ausrüstung zu versehen. Die Ausrüstungen können beispielsweise das Knittern vermindern, schmutzhindernd oder schmutzabweisend sein. So werden cellulosehaltige textile Materialien im allgemeinen mit einem Harnstoff-Formaldehyd-Produkt ausgerüstet. Des weiteren sind Ausrüstungen bekannt, durch die das Anschmutzverhalten der textilen Materialien, bzw. das Auswaschen von Schmutz aus diesen verbessert wird. Es handelt sich bei diesen so genannten Soil-Release Ausrüstungsprodukten um polymere Verbindungen.

[0003] Exemplarisch seien hierfür Polyacrylate genannt, die im Rahmen der Veredlung auf das textile Material aufgebracht werden. Mit dieser Art der Ausrüstung wird eine leichtere Entfernung des Schmutzes ermöglicht und zusätzlich das Eindringen des Schmutzes in das textile Material verhindert.

[0004] Die DE-A-40 35 378 offenbart textile Materialien, die mit Cyclodextrinen oder Cyclodextrinderivaten versehen sind und der Aufnahme von Substanzen, wie Schmutz, Schweiß oder Schweißabbauprodukten dienen.

[0005] Das Auftragen der Cyclodextrinverbindungen erfolgt dabei meist direkt über das Einspinnen. Die Cyclodextrine können aber auch chemisch oder physikalisch an das textile Material angebunden sein.

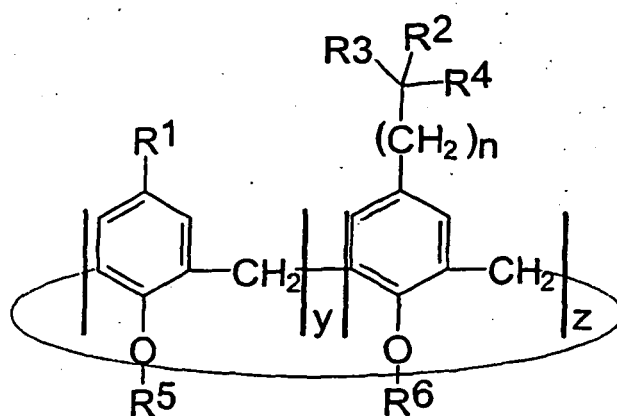
[0006] Bei der chemischen Variante erfolgt die Verknüpfung des textilen Materials mit dem Cyclodextrin durch chemische Reaktion eines reaktiven Substituenten am entsprechenden Cyclodextrinderivat und einer reaktiven Gruppierung an der Faser.

[0007] Bei der physikalischen Variante werden Cyclodextrine über Ankergruppen in das textile Material eingebunden, die in der Polymermatrix immobilisiert werden.

[0008] Die Herstellung textiler Materialien mit verbesserten oder neuen Gebrauchseigenschaften umfaßt die ständige Suche nach Ausrüstungsvarianten, die den Anforderungen an die textilen Materialien immer umfassender gerecht werden. Insbesondere betrifft das auch Materialien, die nicht unmittelbar für den textilen Bekleidungsbereich bestimmt sind.

[0009] So wäre es für spezielle technische Anwendungen wünschenswert textile Materialien zu haben, die in der Lage sind organische und anorganische Ionen, insbesondere aber Metallionen, sowie neutrale organische Verbindungen aus fluiden oder gasförmigen Medien an die textilen Materialien zu binden, mit dem Ziel ionische Bestandteile sowie organische Verbindungen aus fluiden oder gasförmigen Medien abtrennen zu können.

[0010] Die Aufgabe wird durch textile Materialien gelöst, die Calixarene der nachstehenden Formel I chemisch oder physikalisch gebunden enthält.



Formel I

wobei

R¹ H, unverzweigtes oder verzweigtes (C₁-C₁₈)-Alkyl, NO₂, Halogen, SO₃H, NR⁸R⁹ oder OR⁷ ist;

R² und R³, gleich oder verschieden, H oder (C₁-C₁₈)-Alkyl sind;

R⁴ (C₁-C₆)-Alkyl, (C₁-C₆) Hydroxyalkyl, (C₁-C₆) Mercaptoalkyl, (C₁-C₆) Aminoalkyl, (C₁-C₆) Sulfonylalkyl

oder (C₁-C₆) Carboxyalkyl ist;

R⁵ und R⁶, gleich oder verschieden; H, verzweigtes oder unverzweigtes (C₁-C₁₈) Alkyl, CH₂C(=X)OR⁷ oder CH₂C(=X)NR⁸R⁹ ist;

R⁷ H, unverzweigtes oder verzweigtes (C₁-C₁₈) Alkyl ist;

R⁸ und R⁹, gleich oder verschieden, H, OH, OR⁷, unverzweigtes oder verzweigtes (C₁-C₁₈) Alkyl, Aryl, substituiertes Aryl, Heteroaryl oder substituiertes Heteroaryl sein können, oder

R⁸ und R⁹ gemeinsam einen aliphatischen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, der durch weitere Heteroatome substituiert sein kann;

X O, S oder Se ist;

Y 1 bis 7 ist;

Z 1 bis 3 ist, wobei Y + Z = 4 bis 8 ist; und

n 2 bis 18 ist

bedeuten, wobei das Calixaren pro Molekül mindestens eine Aren-Einheit mit einem langen aliphatischen Rest mit 6 bis 25 Kohlenstoffeinheiten aufweist.

[0011] Calixarene sind erstmals von A. Zinke und E. Ziegler (A. Zinke, E. Ziegler: Ber. der dtsh. Chem. Ges. 77, 264, 1944) beschrieben worden. Es handelt sich dabei um makrocyclische Verbindungen, mit alternierenden Aren-Methylen-Einheiten (C.D. Gutsche: Monographs in Supramolecular Chemistry, Royal Society of Chemistry, 1989). Aufgrund ihrer dreidimensionalen Struktur können sie kleinere Moleküle einkapseln und geladene Atome, insbesondere Metallionen, komplexieren (S.-K.Chang, I.Cho: J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1986, 211 - 213; S. Shinkai, Y. Shiramama, H. Satoh, O. Manabe: J. Chem. Soc. Perkin Trans II, 1989, 1167-1171).

[0012] EP-A-0 237 265 offenbart Carbonyl- und Stickstoffgruppen enthaltende Calixarene. In EP-A-0 309 291 werden Oxacalixarene und Calixarene beschrieben, die unterschiedlich substituierten Phenol-Einheiten im Makrocyclus statistisch verteilt enthalten. EP-B-0 432 989 offenbart ebenfalls Calixaren- und Oxacalixarensysteme, die zur Abtrennung von Metallen der Haupt- und Nebengruppenelementen verwendet werden können.

[0013] Die Darstellung substituierten Calixarene ist ebenfalls lange bekannt und zum Beispiel von C. D. Gutsche et al., (C. D. Gutsche et al.: Acc. Chem. Res. 16, 161-170 1983) oder in US 4 556 700 beschrieben worden. Die Darstellung von Arylcalixarenen und deren Derivaten ist in EP-B-0 259 016 offenbart.

[0014] Gemischt funktionelle Calixarenderivate sind aus EP-A-0 196 895 und US 4 642 362 bekannt, in denen die Aryl-Einheiten unterschiedliche Seitenketten und oder Ether- oder Methylenbrücken aufweisen.

[0015] Oxacalixarene sind von C.D. Gutsche et al. (C.D. Gutsche et al.: J. Amer. Chem. Soc. 103 3782, 1981) und B. Dhawan et al. (B. Dhawan et al.: J. Org. Chem. 48, 1536, 1983), in US-A-089 717 und in EP-A-0 309 291 beschrieben worden.

[0016] Überraschend wurde nun gefunden, daß Calixarene mit mindestens einem langen aliphatischen Rest, der 6 bis 25 Kohlenstoffeinheiten enthält und gegebenenfalls auch weiter substituiert sein kann, als Ausrüstung textiler Materialien chemisch oder physikalisch an diesen gebunden werden können.

[0017] Weiterhin wurde gefunden, daß die erfindungsgemäß mit Calixarenen ausgerüsteten textilen Materialien geeignet sind organische und anorganische Ionen oder auch neutrale organische Moleküle aus Fluiden, insbesondere aber aus wäßrigen Medien, zu binden.

[0018] Bei den erfindungsgemäß zu verwendenden Calixarenen handelt es sich hauptsächlich um Calixarene mit 4, 6 bis 8 Ringeinheiten, insbesondere um Calix[4]arene, Calix[6]arene und Calix[8]arene, d.h. um Calixarene mit 4, 6 oder 8 Aryleinheiten, wobei auch eine andere Anzahl an Aryleinheiten zugelassen ist.

[0019] Die erfindungsgemäß verwandten Calixarene mit phenolischen oder substituiert phenolischen Resten am lower rim (unteren Rand) sind in der Lage, organische und anorganische ionische Verbindungen, insbesondere Metallionen der Haupt- und Nebengruppenelemente, aber auch nicht ionische organische Verbindungen aus fluiden und gasförmigen Medien zu binden und damit aus diesen zu entfernen.

[0020] Die Art der Substituenten am lower rim (unteren Rand) steuert die Selektivität der Komplexierung mit ionischen Verbindungen.

[0021] So eignen sich über eine phenolische Etherbrücke substituierte Carbonsäureester (R⁵, R⁶ gleich oder verschieden CH₂C(=O)OR⁷), wie die entsprechende Methyl- (R⁷ gleich CH₃) und Ethylester (R⁷ gleich C₂H₅), mehr für die

Komplexierung von Alkali- und Erdalkalimetallionen, sowie über die phenolische Etherbrücke substituierte Carbonsäuren (R^5 , R^6 gleich oder verschieden $CH_2C(=O)OH$) und Hydroxamsäuren (R^5 , R^6 gleich oder verschieden $CH_2C(=O)NHOH$) sehr selektiv für die Komplexierung von Uranylionen.

[0022] Der als upper rim (oberer Rand) bezeichnete und insbesondere durch Alkylgruppen substituierte Teil der Calixarene, dient erfindungsgemäß zur chemischen und oder physikalischen Anbindung an die textilen Materialien.

[0023] Unter dem Begriff "Calixarene" werden in der Erfindung auch solche Verbindungen und Derivate verstanden, die zusätzlich weitere Substituenten, vor allem polare Gruppierungen aufweisen, soweit diese sich nicht negativ auf die Einbringung oder Verwendung im textilen Material auswirken.

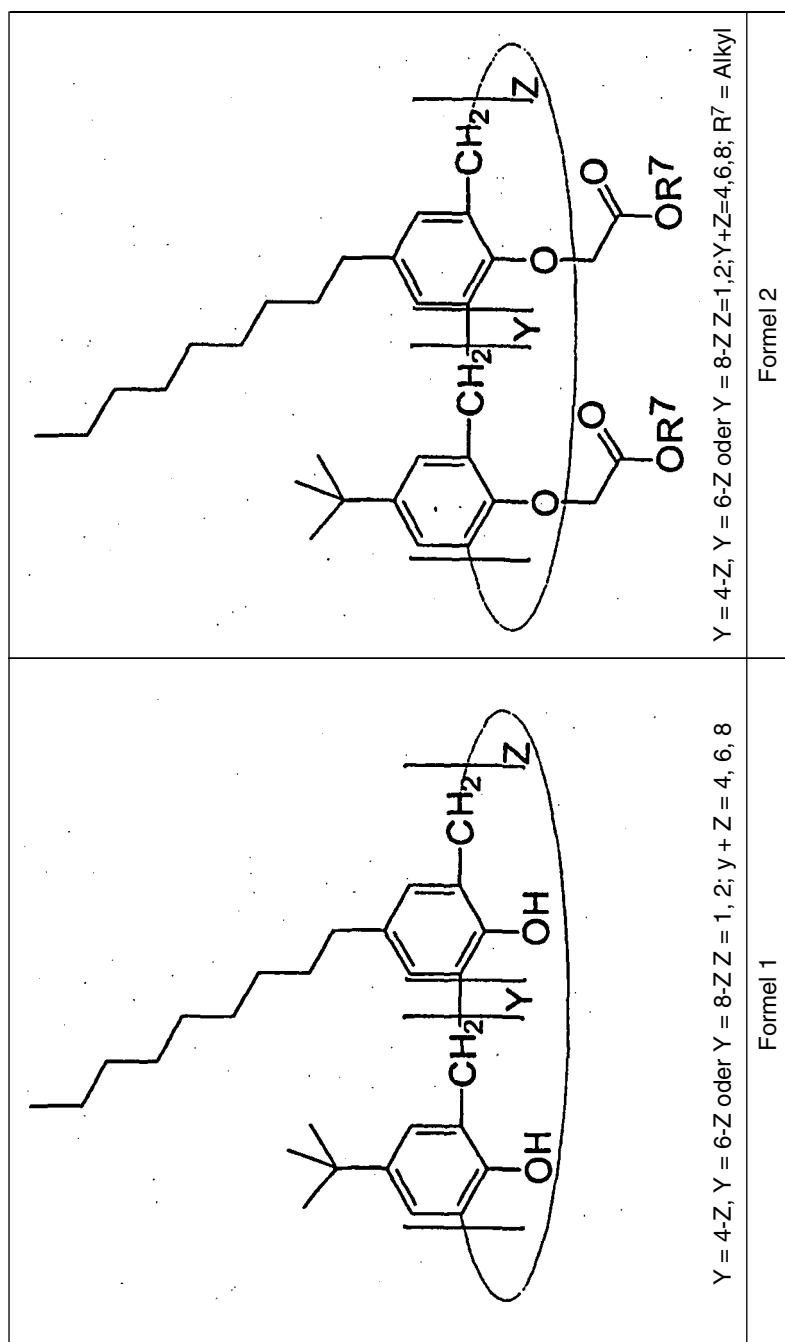
[0024] Die erfindungsgemäß verwendeten Calixarene haben pro Molekül mindestens eine Aren-Einheit mit einem langen aliphatischen Rest, mit 6 bis 25 Kohlenstoffeinheiten, der auch verzweigt sein kann. Substituenten des langen aliphatischen Rests, im Falle einer Verwendung des betreffenden Calixarens für eine chemische Anbindung, müssen nicht unbedingt endständig positioniert sein. Erlaubt sind demzufolge, neben einer endständigen Anordnung, auch sekundäre bzw. tertiäre Substituentenpositionen. Als Substituenten für den langen aliphatischen Rest eignen sich vor allem polare, reaktive Gruppierungen, wie OH, SH, NH_2 , COOH und SO_3H , die in der Lage sind, mit Substituenten der textilen Materialien bzw. mit einem Reaktivanker, der ebenfalls reaktive Gruppen hat, zu reagieren.

[0025] Unter dem Begriff C_1 - C_6 Hydroxyalkyl werden erfindungsgemäß insbesondere unverzweigte aliphatische Kohlenwasserstoff-Reste verstanden; die mit einer OH-Gruppe substituiert sind. Beispielfhaft seien hier ω -Hydroxymethyl-, ω -Hydroxyethyl-, ω -Hydroxypropyl-, ω -Hydroxybutyl-, ω -Hydroxypentyl- oder ω -Hydroxyhexyl-Reste u.s.w. genannt.

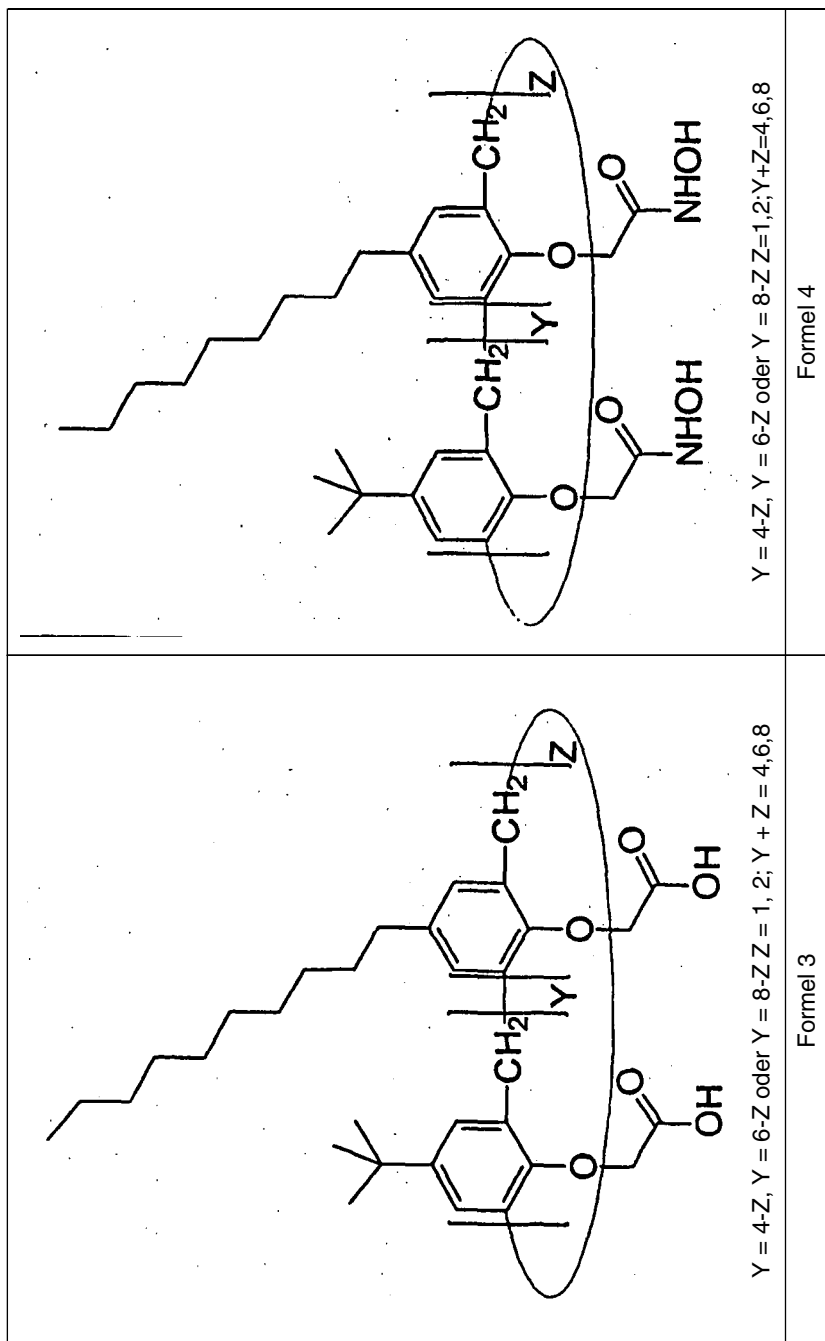
[0026] Die verbleibenden Aren-Einheiten im Molekül der Calixarene haben im upper rim (oberem Rand) allgemein kürzere aliphatische Reste, die sowohl linear als auch verzweigt sein können, insbesondere aber tert.-Butyl-Reste sind. Sie dienen vor allem der Steuerung der Löslichkeit sowie der Einstellung einer bestimmten räumlichen Geometrie der Calixarene bzw. Calixarenderivate. Weitere Substituenten, wie Nitro-, Amino- oder substituierte Aminogruppen haben ähnliche Effekte.

[0027] Calixarene mit Sulfonsäuregruppen am upper rim (oberen Rand) sind starke Säuren, die für bestimmte Verwendungen, wie für die Einlagerung kleinerer geladener organischer Moleküle, interessant sein können.

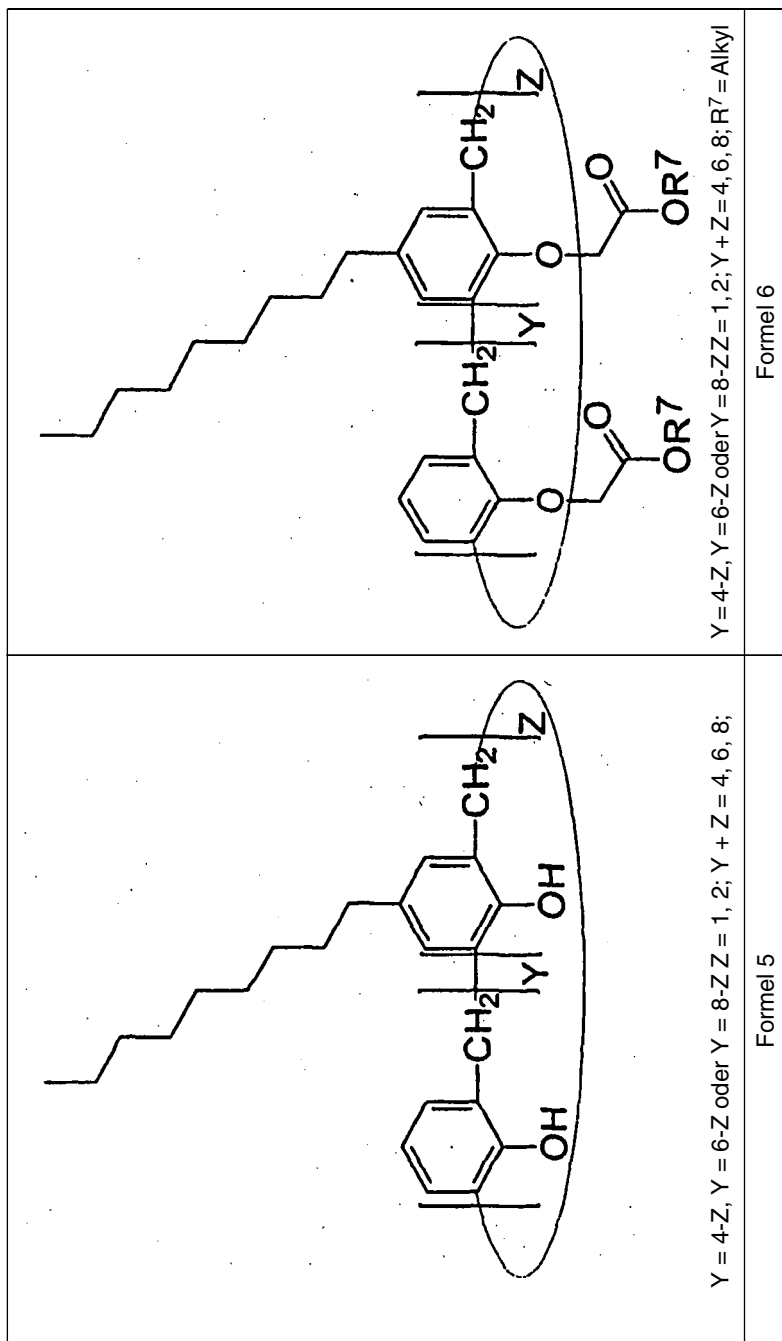
[0028] Als Ausrüstungen auf textilen Materialien sind die folgenden Calixarene besonders geeignet und bevorzugt, wobei diese Auswahl nicht auf die hier vorgestellten Verbindungen begrenzt ist.



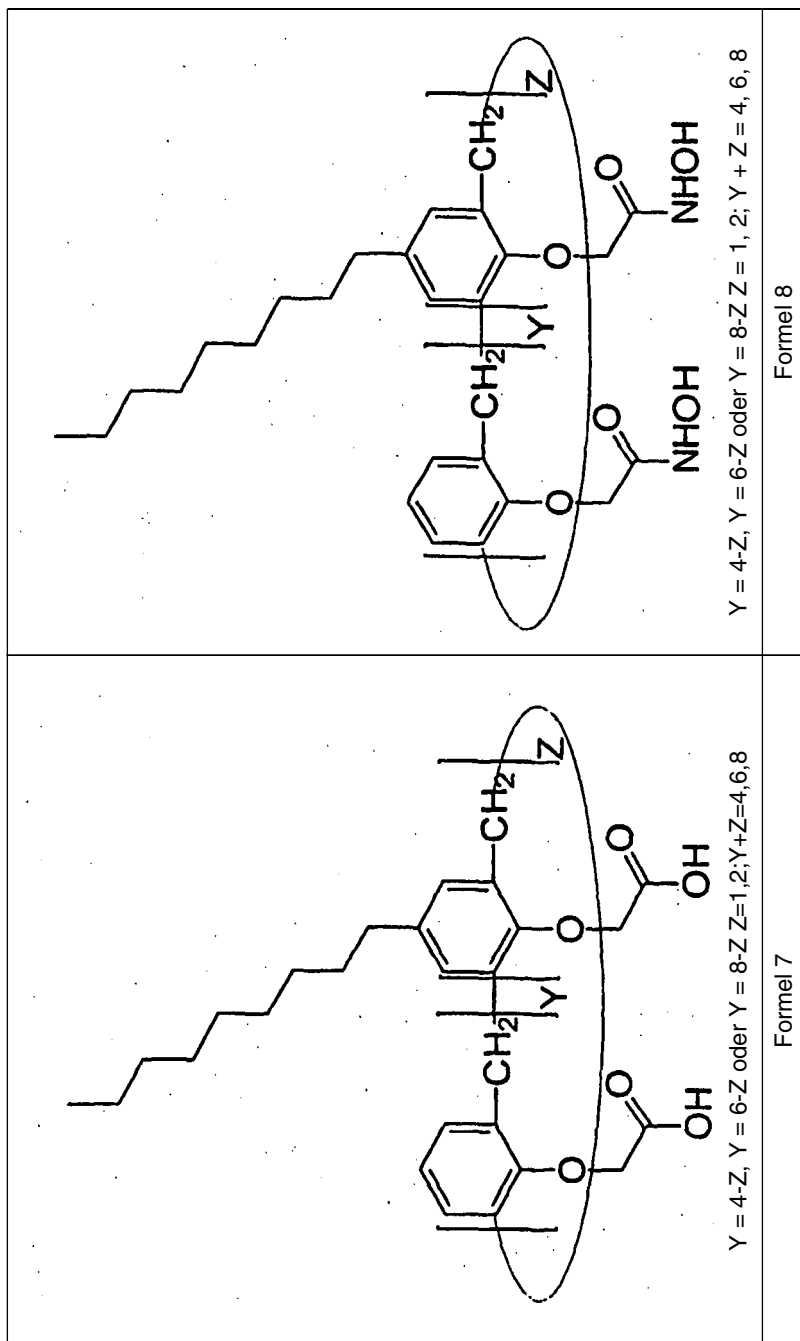
(fortgesetzt)



(fortgesetzt)



(fortgesetzt)



5

10

15

20

25

30

35

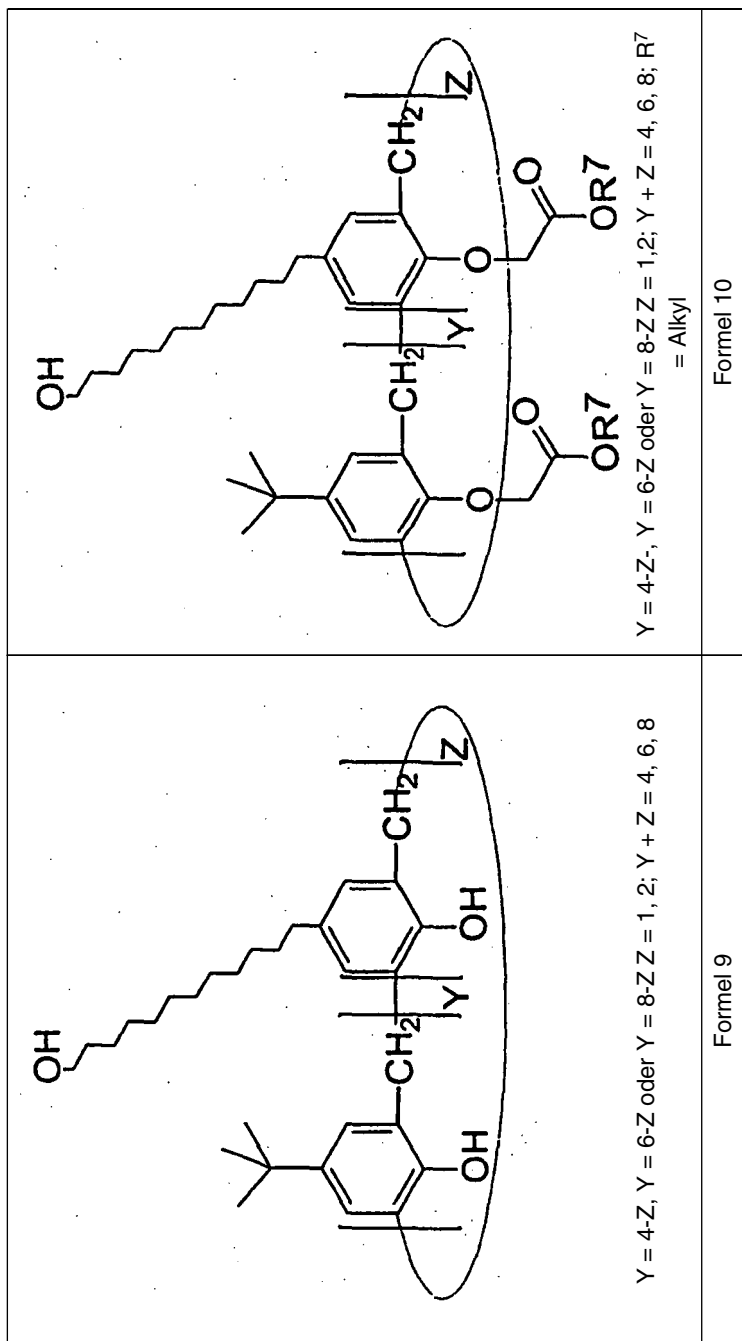
40

45

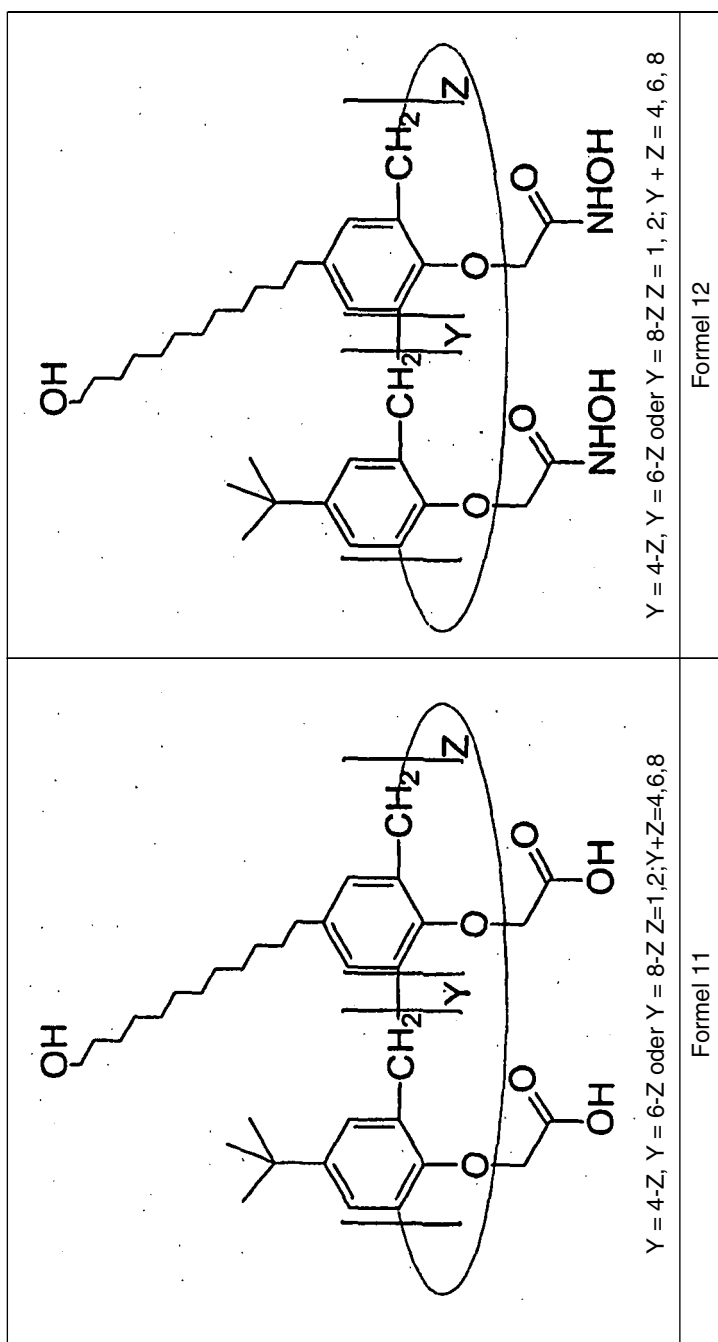
50

55

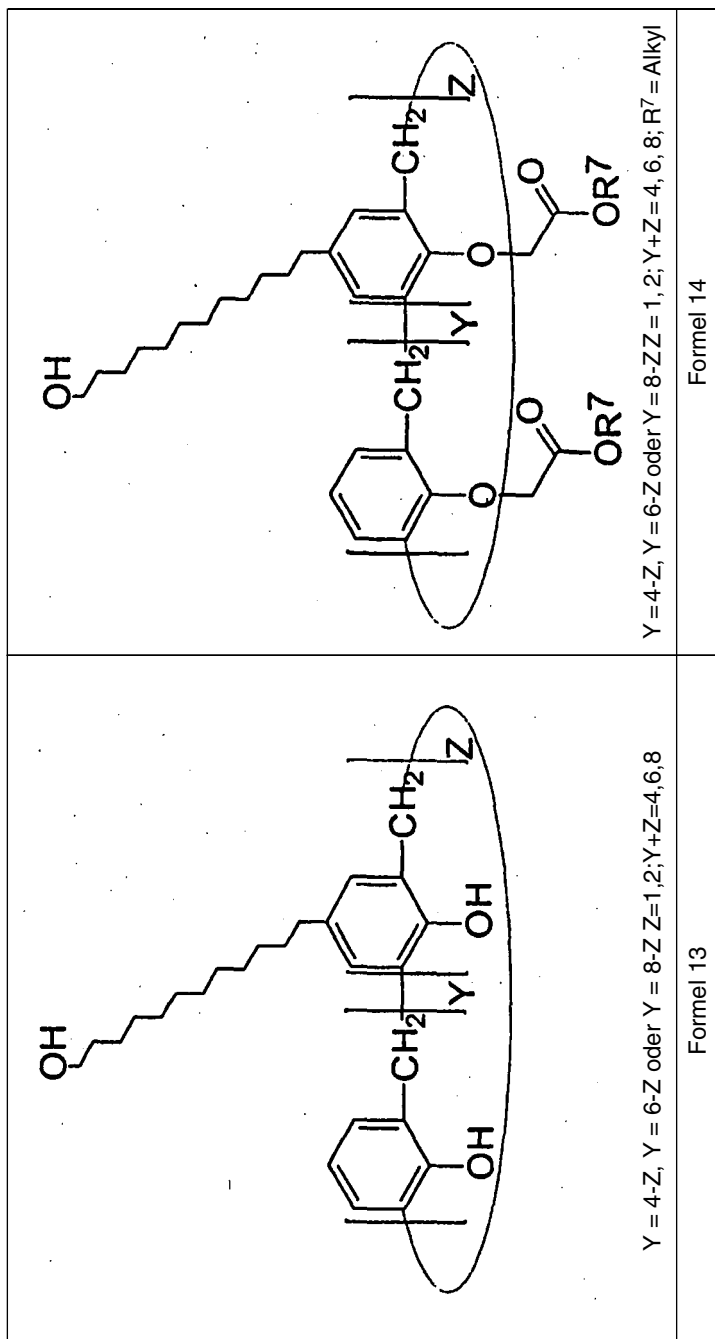
(fortgesetzt)



(fortgesetzt)



(fortgesetzt)



Formel 14

Formel 13

5

10

15

20

25

(fortgesetzt)

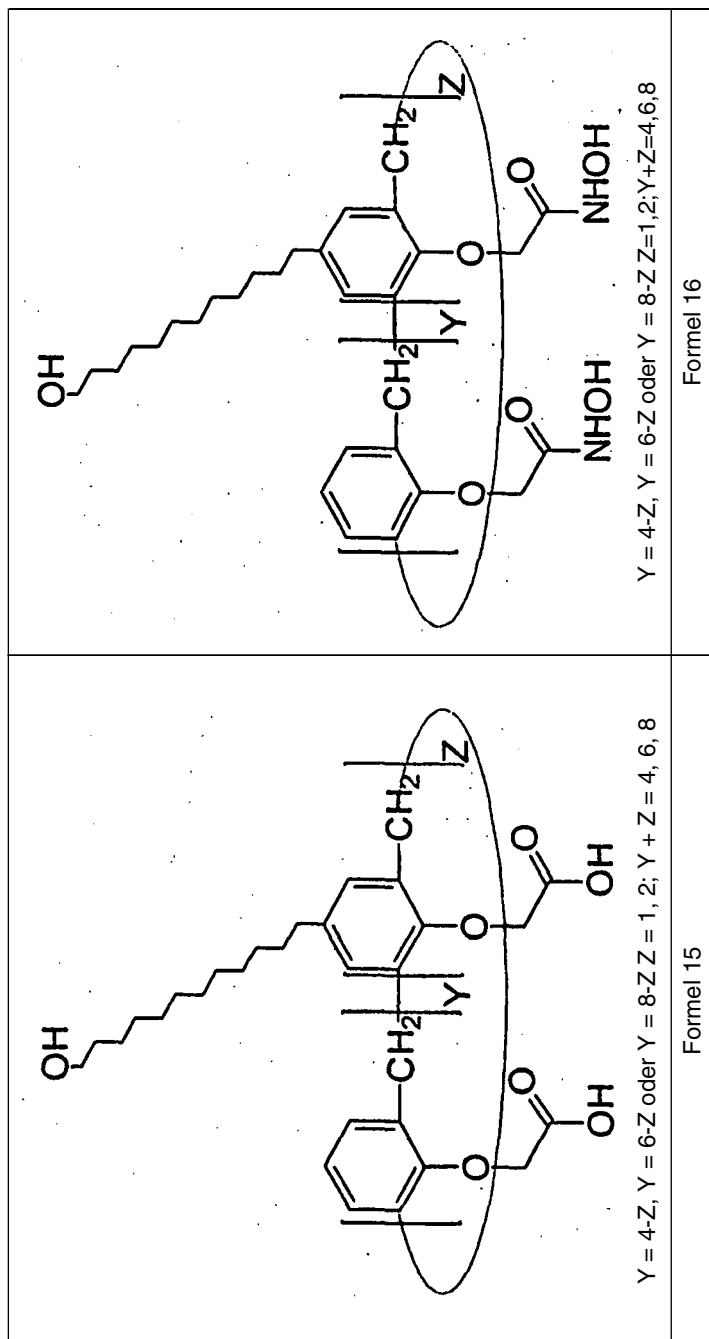
30

35

40

45

50



55

[0029] Unter dem Begriff "textiles Material" werden erfindungsgemäß Materialien wie beispielsweise Fasern, Filamente, Garne, Haufwerke oder Flächengebilde verstanden.

[0030] Unter textilen Materialien versteht man sowohl natürliche als auch synthetische oder auch synthesefaserhaltige Materialien. Als natürliche textile Materialien werden Baumwolle, Wolle, Leinen oder Seide verstanden. Textilfasern auf Cellulosebasis sind Baumwolle, Leinen, Zellwolle oder Kunstseide. Hierzu zählen ferner Viskose-, Cupro- und Acetatfasern.

[0031] Unter dem Begriff "synthetische Fasern" versteht man voll synthetische Fasern, die aus einfachen Bausteinen durch Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition hergestellt werden. Hierzu zählen Elastan, Elastolin, Fluorofasern, Polyacryl, Modacryl, Polyamid, Aramid, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyester, Polyethylen, Polypropylen und Polyvinylalkohol. Bei den synthesefaserhaltigen Materialien handelt es sich um solche, die sowohl die rein synthetische Faser als auch natürliche Materialien, wie solche auf Cellulosebasis, enthalten.

[0032] Es gibt mehrere Möglichkeiten die erfindungsgemäß zu verwendenden Calixarene an das textile Material chemisch und/oder physikalisch anzubinden bzw. in dieses einzubringen.

[0033] So sieht eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Materials vor, daß das Calixaren in die Faser, das Filament und oder das Garn eingesponnen ist. Eine physikalische Bindung des Calixarens ist beispielsweise auch bei solchen textilen Materialien möglich, die durch ein Schmelz- oder Lösungsmittelspinnverfahren hergestellt werden, so insbesondere bei Polyester-, Polyamid-6, Polyamid-6.6-, Cellulose-, Celluloseacetat-, Polyacrylnitril- und Polyalkylenmaterialien.

[0034] Vorzugsweise werden bei derartigen Materialien die Spinnbedingungen dann so gewählt, daß die Calixarene über den Querschnitt der Faser, des Filaments und oder des Garnes gesehen überwiegend im äußeren Bereich angeordnet sind, so daß die für eine Aufnahme von Ionen und oder organischen Verbindungen notwendigen Öffnungen der Calixarene frei zugänglich sind.

[0035] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung weist das textile Material das Calixaren chemisch gebunden auf.

[0036] Hierbei können die Bindungen entweder direkt über frei zugängliche funktionelle Gruppe des textilen Materials oder über entsprechende Ankergruppen, vorzugsweise bifunktionelle Verbindungen sowie polymere oder oligomere Verbindungen an die frei zugänglichen Substituenten der Calixarene, insbesondere an die Substituenten des langen aliphatischen Rests im upper rim (oberen Rand), chemisch gebunden sein.

[0037] So ist es beispielsweise möglich, freie funktionelle Gruppen des textilen Materials, wie beispielsweise OH, COOH oder auch andere saure Gruppen, sowie NH_2 und oder andere basische Gruppen unter Abspaltung von zum Beispiel Wasser direkt mit den frei zugänglichen Substituenten, wie OH, SH, NH_2 , SO_3H oder COOH, der Calixarene unter Ausbildung von Ether-, Thioether-, Amid-, oder Esterfunktionen reagieren zu lassen (Fig. 1a, 1b).

[0038] Ebenso kann man die vorgenannten freien funktionellen Gruppen des textilen Materials mit geeigneten bifunktionellen Verbindungen, wie beispielsweise mit bifunktionellen endständigen Halogenalkanen oder Isocyanaten, unter Abspaltung von beispielsweise Salzsäure oder Wasser reagieren lassen, wobei dann in einem zweiten Reaktionsschritt, der gleichzeitig oder im Anschluß an die erste Reaktion ablaufen kann, die zweite freie endständige Gruppe der bifunktionellen Verbindung mit zum Beispiel frei zugänglichen OH-, SH-, NH_2 -Gruppen des aliphatischen Rests der Calixarene reagieren kann (Fig. 2).

[0039] Eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Materials sieht vor, daß das Calixaren über bifunktionelle kondensationsfähige Monomere chemisch an das textile Material gebunden wird. Eine derartige Anbindung ist insbesondere bei solchen textilen Materialien bevorzugt, die aus Cellulose bestehen oder Celluloseanteile aufweisen.

[0040] Als kondensationsfähige Monomere haben sich hierbei insbesondere auch Dimethylol-harnstoff (DMU), Dimethoxymethyl-harnstoff (DMUMe_2), Methoxymethylmelamin, insbesondere Trimethoxymethylmelamin bis Hexamethoxymethylmelamin, Dimethylol-alkandiol-diurethane, Dimethylol-ethylenharnstoff (DMEU), Dimethylol-dihydroxy-ethylenharnstoff (DMDHEU), Dimethylol-propylenharnstoff (DMPU), Dimethylol-4-methoxy-5,5-dimethylpropylenharnstoff, Dimethylol-5-hydroxy-propylen-harnstoff, Dimethylolhexahydrotriazin, Dimethoxymethyluron, Tetramethylolacetylendi-harnstoff, Dimethylolcarbamate und oder Methylolacrylamid bewährt, da diese Verbindungen über entsprechende reaktionsfähige Gruppen, wie aliphatische OH-Gruppen verfügen, die mit den funktionellen Gruppen der Cellulose und mit zugänglichen OH-Gruppen der Calixarene unter Ausbildung von beispielsweise Etherbrücken reagieren und gleichzeitig noch untereinander zwei oder dreidimensional unter Ausbildung der entsprechenden polymeren oder oligomeren Verbindung vernetzen können. Die Anbindung der Calixarene erfolgt dabei vorzugsweise über die funktionellen OH-Gruppen am langen aliphatischen Rest an ihrem upper rim (Fig.3).

[0041] Eine weitere Möglichkeit zur Fixierung der Calixarene gemäß Formel I an textile Materialien sieht vor, daß hierfür Calixarene mit einem langen, aliphatischen Rest, der endständig nicht weiter substituiert ist, eingesetzt werden. Der aliphatische Rest wird als Ankergruppe in das textile Material eingebunden. Dabei diffundiert die jeweilige Ankergruppe in die amorphen Bereiche des polymeren Materials und bewirkt so überwiegend eine physikalische Bindung, zum Beispiel über van der Waals'sche Wechselwirkung oder durch Verhaken sterisch anspruchsvoller Alkylgruppen (R^2 , R^3 , R^4 gleich oder verschieden Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl) des langen aliphatischen Rests mit dem textilen Material.

[0042] Bei der zuvor beschriebenen Ausführungsform des erfindungsgemäßen textilen Materials richtet sich die Art der physikalisch wirkenden Ankergruppe nach den jeweils zu verwendenden textilen Materialien. So werden beispielsweise für Polyestermaterialien Calixarene mit solchen Ankergruppen bevorzugt ausgewählt, die insbesondere aus einem langen aliphatischen Rest, der zusätzlich endständig auch verzweigt sein kann, bestehen.

[0043] Als reaktive chemische Ankergruppen, die mit dem reaktiven Wasserstoff einer OH-, SH-, NH₂-Gruppe, gegebenenfalls auch mit einem SO₃H- oder COOH-Substituenten des langen aliphatischen Rests der erfindungsgemäß zu verwendenden Calixarene reagieren können, kommen bifunktionelle aliphatische oder auch aromatische Säurehalogenide, wie zum Beispiel aliphatische oder aromatische Sulfon- oder Carbonsäurechloride oder auch die entsprechenden Bromide sowie Isocyanate oder Isothiocyanate, Vinylsulfone, aber auch 2-Bromacrylat, 2-Bromacrylamid sowie halogensubstituierte Pyrimidyl, Triazinyl oder Chinoxalinyll-Reste zur Anwendung.

[0044] Insbesondere gemischt bifunktionelle Ankergruppen, wie beispielsweise solche mit einem Halogenatom und andererseits mit einer Carbonyl-, Sulfonylgruppe oder entsprechenden Derivaten hiervon, können ebenfalls verwendet werden (Fig.2).

[0045] Für die erfindungsgemäßen Zwecke besonders geeignet sind entsprechende Säurechloride, Isocyanate, Isothiocyanate, Vinylsulfone, 2-Bromacrylate, Dichlortriazine, Dichlorchinoxaline, Cyanodichlorpyrimidine, Difluorchlorpyrimidine und dergleichen, die geeignet sind funktionalisierte Calixarene mit funktionellen Gruppen des textilen Materials zu verbinden.

[0046] In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung des zuvor beschriebenen Materials über chemische Reaktivanker läßt man die chemischen Ankerverbindungen sowohl zuerst mit dem textilen Material und anschließend mit dem am langen aliphatischen Rest funktionell ausgestatteten Calixaren reagieren, als auch in umgekehrter Reihenfolge oder in einer Eintopfreaktion gleichzeitig mit allen Komponenten gemeinsam.

[0047] Um bei einer zuvor beschriebenen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens mit kondensationsfähigen Monomeren auch die erwünschte zwei- und oder dreidimensionale Vernetzung unter chemischer Anbindung des Calixarens an funktionelle Gruppen des textilen Materials über Reaktivanker zu erreichen, führt man eine thermische Behandlung des Materials bei einer Temperatur zwischen 130°C und 190°C während einer Verweilzeit von 1 Minute bis 10 Minuten durch.

[0048] In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei dem das Calixaren über eine physikalisch wirkende Ankergruppe am textilen Material fixiert ist, löst oder dispergiert man zunächst das entsprechende Calixaren in einem geeigneten Fluid. Nun behandelt man das zu verwendende textile Material bei Temperaturen zwischen 60°C und 140°C, vorzugsweise aber zwischen 80°C und 130°C, mit der Lösung bzw. mit der Dispersion des Calixarens.

[0049] Als Fluid eignen sich polare Lösungsmittel, wie Alkohole, Wasser, aber auch Laugen von Alkali- und Erdalkalihydroxiden sowie Formamide und Sulfoxide. Insbesondere sind Ethanol; 1-Propanol, 1-Butanol, N,N-Dimethylformamid, Wasser sowie verdünnte Natron- oder Kalilauge geeignet.

[0050] Die Behandlungsdauer variiert bei einer derartigen Verfahrensweise, abhängig von dem jeweils zu behandelnden textilen Material und der Behandlungstemperatur zwischen 10 Minuten und 90 Minuten.

[0051] Die Menge an Calixaren, die das erfindungsgemäße textile Material enthält, wird vom jeweiligen Anwendungszweck des textilen Materials bestimmt.

[0052] Allgemein weist das erfindungsgemäß ausgerüstete textile Material einen Anteil von 0,1 bis 20 Gew.% an Calixaren, bezogen auf das textile Material, auf. Bevorzugt ist der Anteil von 0,2 bis 10 Gew.%. Es versteht sich, daß auch Mischungen von Calixaren eingesetzt werden können.

[0053] Überraschend konnte festgestellt werden, daß bei den erfindungsgemäß ausgerüsteten Materialien eine dauerhafte Ein- bzw. Anbindung der Calixarene erfolgte.

[0054] So können die Hohlräume der als Ausrüstung verwendeten Calixarene, nach einer entsprechenden Regenerierung, wiederholt zur Aufnahme von Flüssigkeiten und Gasen, aber auch von Feststoffen, wie gelösten ionischen Verbindungen, insbesondere von Metallionen, von Pharmazeutika, Duft- sowie Aromastoffen dienen.

[0055] Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden, häufig gemischt substituierten Calixarene durch Aufbaureaktion kleiner phenolischer Einheiten, die in ihrer 4-Position unterschiedlich substituiert sind, ist bekannt. (H. Kämmerer, G. Happel.: Makromol. Chem., Rapid Commun, 1, 461-466, 1980; G. Happel, B. Mathiasch, H. Kämmerer: Die Makromolekulare Chemie 176, 3317-3334, 1975).

[0056] Die basen-katalysierte Reaktion eines Gemisches zweier unterschiedlich in ihrer 4-Position substituierten Phenole mit Formaldehyd unter alkalischen Reaktionsbedingungen liefert in einer Eintopfreaktion gemischt substituierte Calixarene.

[0057] Dabei kann das molare Verhältnis der verwendeten unterschiedlich substituierten Phenole in weiten Grenzen variiert werden.

[0058] So reagiert zum Beispiel 4-tert.-Butylphenol und 4-Nonylphenol im molaren Verhältnis von 5:0,8 bis 5:1,25 mit Formaldehyd zum Calix[6]aren der Formel 1 ($Y = 6-Z$; $Z = 1$ bis 2 ; $Y + Z = 6$).

[0059] In bekannter Weise können durch Variation der Reaktionsbedingungen, durch Verwendung von Paraformaldehyd an Stelle einer wäßrigen Formaldehydlösung sowie durch Variation des verwendeten Basentyps bzw. seiner

Konzentration auch entsprechende Calix[4]arene bis Calix[8]arene erhalten werden.

[0060] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung läßt man zunächst 4-tert.-Butylphenol mit Formaldehyd in alkalischer Reaktionsmischung zum entsprechenden tert.-Butylcalixaren gemäß dem Stand der Technik reagieren.

[0061] Bekannt ist, daß man durch überschüssiges wasserfreies Aluminiumchlorid in aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie in Toluol, Entalkylierung aller am upper rim (oberen Rand) befindlichen tert.-Butyl-Gruppen erreicht (J.E. Mc Murry, J.Ch. Phelan: Tetrahedron Letters, 32, 5655-5658, 1991).

[0062] Man erhält so aus ursprünglich am upper rim (oberen Rand) tert.-butyl-substituierten Calixarenen entsprechende H-substituierte Derivate.

[0063] In einem zweiten Reaktionsschritt führt man nun durch Alkylierung mit Alkylhalogeniden, Alkylalkoholen oder auch Alkylenen in sauren Medien oder auch mittels Katalysator nach an sich bekannten Alkylierungs-Prozeduren ("Phenole": Houben-Weyl 6/1c) die gewünschten andersartig substituierten Alkylreste ein.

[0064] Eine weitere Möglichkeit ist auch die Herstellung von am upper rim gemischt substituierten Calixarenen in einer Eintopfreaktion durch vollständige oder auch durch partielle Entalkylierung mittels wasserfreien Aluminiumchlorids bei gleichzeitiger selektiver Alkylierung mit langkettigen Alkylhalogeniden in einem aromatischen Kohlenwasserstoff, wie in Toluol.

[0065] Je nach der verwendeten stöchiometrischen Menge des jeweiligen langkettigen Alkylhalogenids lassen sich ein oder auch mehrere Alkylreste in das Calixaren einfügen. Als Alkylhalogenid wird bevorzugt das jeweilige aliphatische Alkylchlorid verwendet.

[0066] Auf diese Weise erhält man Calixarenderivate, die am upper rim lange aliphatische Reste enthalten, die weiter mit Substituenten, wie mit OH-, SH-, Carbonyl- oder Sulfonyl-Gruppen substituiert sind und für eine Ausrüstung der erfindungsgemäß textilen Materialien über chemische Bindungen direkt oder über Reaktivanker geeignet sind.

[0067] Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung näher erläutern ohne diese jedoch darauf zu begrenzen.

Beispiel 1

[0068] Unter Schutzgasatmosphäre erhält man in einer Eintopfreaktion ein Calixaren-Gemisch, das in seiner Zusammensetzung hauptsächlich der Verbindung der Formel 1 ($Y = 6-Z$; $Z = 1$; $Y + Z = 6$) entspricht, indem man 477 ml 37 %ige Formaldehydlösung, 52,6 g (0,937 mol) Kaliumhydroxid, 298,8 g (1,995 mol) p-tert.-Butylphenol und 73,2 g (0,333 mol) p-Nonylphenol gemeinsam zum Sieden erhitzt werden.

[0069] Das entstehende Reaktionswasser wird so lange über den Wasserabscheider abgetrennt, bis sich die zähflüssige Reaktionsmischung gerade noch rühren läßt.

[0070] Nun werden 3700 ml Xylol portionsweise zugesetzt und das Reaktionsgemisch so schnell wie möglich wieder zum Sieden gebracht. Man läßt die Mischung weitere 4 h bis 10 h unter Rückfluß sieden. Dabei scheidet sich weiteres Reaktionswasser ab.

[0071] Anschließend wird von der Mischung so viel Xylol (1000 ml bis 2000 ml) unter Rühren abdestilliert, bis nach dem Abkühlen eine ausreichende Menge Produkt ausgefallen ist.

[0072] Diese wird dann auf einer Nutsche abgesaugt. Man trocknet den Feststoff 48 Stunden in einem Vakuumtrockschrank bei einer Temperatur von 110°C.

[0073] 169 g Rohprodukt werden in 4200 ml Chloroform und 1050 ml konzentrierter Salzsäure unter Rühren gegebenenfalls unter leichter Erwärmung auf etwa 40°C gelöst. Nach einer Klärfiltration trennt man die Phasen. Danach wird die organische Lösung bis zur Trockene eingeengt. Das dabei erhaltene Produkt, trocknet man anschließend in einem Vakuumtrockschrank bei einer Temperatur von 110°C.

Ausbeute: 100 g bis 150 g

Massenspektroskopie: (Molpeak): 1042 Molmassen

Beispiel 2

[0074] 4-Nonyl-p-tert.-Butyl-calix[6]aren wird nach einer bekannten Prozedur (S.-K. Chang: J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 211-213, 1968) mit Bromessigsäuremethylester in wasserfreiem THF im Beisein von Natriumhydrid in den 4-Nonyl-p-tert.-butylcalix[6]aren-hexaessigsäurehexamethylester überführt Formel 2, ($Y = 6-Z$; $Z = 1, 2$; $Y + Z = 6$; R^7 gleich Methyl).

Elementaranalyse

[0075]

$C_{89}H_{118}O_{18}$ (1475,92)	C	H
berechnet	72,42	8,06
gefunden	71,95	7,78

Beispiel 3

[0076] Der gemäß Beispiel 2 erhaltene 4-Nonyl-p-tert.-butylcalix[6]aren-hexaessigsäure-hexamethylester wird nach einer allgemeinen Prozedur von S.-K. Chang durch Erwärmen in THF in Gegenwart einer 10%igen wäßrigen Tetraethylammoniumhydroxidlösung hydrolysiert. Man erhält die 4-Nonyl-p-tert.-butylcalix[6]aren-hexaessigsäure Formel 3 ($Y = 6-Z$; $Z = 1, 2$; $Y + Z = 6$).

Elementaranalyse

[0077]

$C_{83}H_{106}O_{18}$ (1391,75)	C	H
berechnet	71,63	7,68
gefunden	70,82	7,38

[0078] In einer für Färbezwecke verwendeten Apparatur "Turbomat" der Firma ahiba führt man den Ausrüstungsversuch durch.

[0079] Dazu werden 11 g auszurüstendes Polyestergewebe auf der Färbespindel fixiert und wie folgt behandelt:

[0080] 69,6 mg (0,05 mmol) voranstehende 4-Nonyl-p-tert.-butylcalix[6]aren-hexaessigsäure werden in 350 ml verdünnter Natronlauge (pH 12) 15 min. dispergiert und anschließend mit der Polyesterprobe in die Apparatur eingefüllt. Zunächst wird der Färbezylinder 5 min. in der auf 60 °C vorgeheizten Apparatur temperiert. Dann wird die Temperatur innerhalb einer halben Stunde auf 130 °C erhöht und die Flotte dabei gerührt. Man hält die Temperatur 1 h und reduziert danach diese wieder auf 70 °C. Dann wird die Apparatur auf Raumtemperatur gebracht.

[0081] Das Polyestervlies wird anschließend mit Wasser gewaschen, bis die Waschlauge klar abläuft. Danach wird das Probenmaterial noch 3 mal mit je 100 ml Wasser, 1 mal mit 100 ml Aceton, 2 mal mit je 100 ml Wasser, 1 mal mit 100 ml Ethanol und 2 mal mit je 100 ml Wasser gewaschen. Man trocknet das ausgerüstete Vlies bei 80 °C.

[0082] UV-spektroskopische Remissionsmessung des ausgerüsteten Polyestermaterials bei einer Wellenlänge zwischen 240 nm und 270 nm lassen qualitativ die in das textile Material eingetretenen Aromaten erkennen.

[0083] Das so ausgerüstete Material zeigt ausgezeichnete Eigenschaften im Dauertest. Auch nach wiederholter Verwendung bei der Abtrennung von Uranylkationen aus einem Abwasser zeigt das Vlies keine Veränderungen.

Beispiel 4a

[0084] 5 g Baumwollmaterial werden in einem ersten Reaktionsschritt nach einer an sich bekannten Prozedur mit Cyanursäure ausgerüstet, indem man entschlichtetes, gekochtes und gebleichtes Baumwollgewebe mit einer Lösung aus 0,6 g Natriumdodecylsulfat in 200 ml doppelt destilliertem Wasser behandelt. Eine Lösung aus 3,69 g (0,02 mol) 1,3,5-Trichlor-2,4,6-triazin und 0,8 g (0,02 mol) Natriumhydroxid in 30 ml doppelt destilliertem Wasser werden zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die Baumwolle zuerst mit doppelt destilliertem Wasser, danach mit einer Waschlösung aus Texapon K12-96 in doppelt destilliertem Wasser und abschließend wieder mit doppelt destilliertem Wasser gespült.

[0085] In einem weiteren Reaktionsschritt wird das Calix[6]aren der Formel 13, ($Y = 6-Z$; $Z = 1, 2$; $Y + Z = 6$), hergestellt zunächst durch Entfernung aller Substituenten aus dem upper rim des 4-tert.-Butylcalix[6]arens mittels wasserfreien Aluminiumchlorids in absolutem Toluol bei -5 °C nach der Prozedur von Mc Murry et al. und anschließender Reaktion mit 1,12-Dodecandiol in Phosphorsäure bei 180 °C nach einer allgemeinen Syntheseprozedur zur Alkylierung von Phenolen von J.P. Losev et al. (J.P. Losev, O.V. Simimova: Zhur. Obshchei Khim. 28, 363-365, 1958; C.A. 52, 13672d, 1958), in Wasser suspendiert und mit dem ausgerüsteten Baumwollmaterial in Verbindung gebracht. Durch thermische Behandlung bei 60 °C bis 100 °C wird das Calix[6]aren chemisch an die ausgerüstete Faser über den baumwollfixierten Reaktivanker gebunden.

[0086] Man erhält ein Material, das auch nach wiederholtem Gebrauch zur Abtrennung von Kupferionen aus einem

Abwasser keine Abriebserscheinungen der Ausrüstung zeigt.

Beispiel 4b

[0087] Alternativ wird gemäß Beispiel 4a das Calix[6]aren der Formel 9 ($Y = 4-Z$; $Z = 1, 2$; $Y + Z = 6$, zunächst hergestellt durch Entalkylierung von tert.-Butyl-Calix[6]aren nach Mc Murry und anschließender Derivatisierung mit 1,12-Dodecandiol nach einer allgemeinen Syntheseprozedur zur Alkylierung von Phenolen von J.P. Losev et al. in einem weiteren Reaktionsschritt mit Cyanurchlorid umgesetzt. Dazu werden 10 g Wasser, 10 g Eis und 1,2 g Natriumhydroxid in einem Rundkolben vorgelegt. Innerhalb von 30 min. wurde unter kräftigem Rühren bei einer Temperatur von 0 - 5 °C 5,5 g Cyanurchlorid in drei Portionen zugegeben. Anschließend tropft man eine Suspension von 2 g des mit 1,12-Dodecandiol funktionalisierten Calix[6]arens in 10 ml Wasser und 1,2 g Natriumhydroxid langsam unter kräftigem Rühren zu. Nach 1,5 h wird die noch kalte Suspension filtriert, das Filtrat eingeeengt und getrocknet.

[0088] Danach wird das so erhaltene Calixarenderivat in einem thermischen Fixierprozeß bei 100°C über seinen Reaktivanker an das Bauwollmaterial kovalent gebunden. Dazu werden 20 g Baumwolle in eine Lösung aus 8 g Monochlortriazinyl-Calix[6]aren und 0,5 g Soda in 100 ml Wasser getaucht und innerhalb von 45 min auf 98 °C erhitzt. In 15 min Abständen werden dabei je 2,5 g Natriumchlorid zugegeben. Bei 98 °C werden weitere 1,5 g Soda zugegeben und anschließend 1 h bei dieser Temperatur fixiert. Der Stoff wird aus dem Bad genommen und gründlich mit Wasser ausgewaschen.

[0089] Auch dieses Material verhält sich ausgezeichnet im Dauerbetrieb.

Beispiel 4c

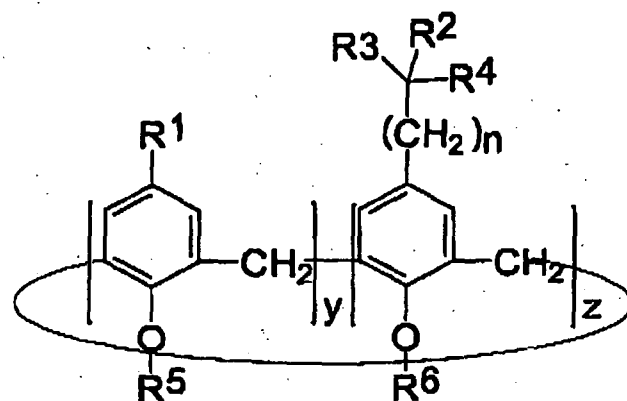
[0090] Alternativ wird gemäß Beispiel 4a und 4b das Calix[6]aren Formel 9 ($Y = 4-Z$; $Z = 1, 2$; $Y + Z = 6$), zunächst hergestellt durch Entalkylierung von tert.-Butyl-Calix[6]aren nach Mc Murry und anschließender Derivatisierung mit 1,12-Dodecandiol nach einer allgemeinen Syntheseprozedur zur Alkylierung von Phenolen von J.P. Losev et al. in einem weiteren Reaktionsschritt mit Cyanurchlorid zum Dichlortriazinylcalix[6]aren umgesetzt. Dazu werden 2 g des mit 1,12-Dodecandiol funktionalisierten Calix[6]arens, 25 g Wasser und 2 g Natriumhydroxid in einem Rundkolben vorgelegt. Innerhalb von 30 min. wurde unter kräftigem Rühren bei einer Temperatur von 2 °C 7,4 g Cyanurchlorid in drei Portionen zugegeben. Nach 2 h Rühren steigt der pH Wert auf ca. 7,2. Durch Zugabe von 4 g Na_2HPO_3 und 6 g KH_2PO_3 in 50 g Wasser wird der pH-Wert stabilisiert. Die Lösung wird kalt filtriert, das Filtrat eingeeengt und getrocknet.

[0091] Danach wird das so erhaltene Calixarenderivat in einem thermischen Fixierprozeß bei 100°C über seinen Reaktivanker an das Bauwollmaterial kovalent gebunden. Dazu werden 20 g Baumwolle in eine Lösung aus 8 g Monochlortriazinyl-Calix[6]arens und 0,5 g Soda in 100 ml Wasser getaucht und innerhalb von 45 min auf 98 °C erhitzt. In 15 min Abständen werden dabei je 2,5 g Natriumchlorid zugegeben. Bei 98 °C werden weitere 1,5 g Soda zugegeben und anschließend 1 h bei dieser Temperatur fixiert. Der Stoff wird aus dem Bad genommen und gründlich mit Wasser ausgewaschen.

[0092] Auch dieses Material verhält sich ausgezeichnet im Dauerbetrieb.

Patentansprüche

1. Textiles Material, **dadurch gekennzeichnet, daß** es mit einem Calixaren der nachstehenden Formel I, das chemisch und/oder physikalisch an dem textilen Material fixiert ist, ausgerüstet ist



Formel I

wobei

- R^1 H, unverzweigtes oder verzweigtes (C_1 - C_{18})-Alkyl, NO_2 , Halogen, SO_3H , NR^8R^9 oder OR^7 ist,
 R^2 und R^3 gleich oder verschieden, H oder (C_1 - C_{18})-Alkyl sind;
 R^4 (C_1 - C_6)-Alkyl, (C_1 - C_6)-Hydroxyalkyl, (C_1 - C_6)-Mercaptoalkyl, (C_1 - C_6)-Aminoalkyl, (C_1 - C_6)-Sulfonylalkyl oder
(C_1 - C_6)-Carboxyalkyl ist;
 R^5 und R^6 gleich oder verschieden; H, verzweigtes oder unverzweigtes (C_1 - C_{18}) Alkyl, $CH_2C(=X)OR^7$ oder
 $CH_2C(=X)NR^8R^9$ ist;
 R^1 H, unverzweigtes oder verzweigtes (C_1 - C_{18}) Alkyl ist;
 R^8 und R^9 gleich oder verschieden, H, OH, OR^7 , unverzweigtes oder verzweigtes (C_1 - C_{10}) Alkyl, Aryl, substi-
tuiertes Aryl, Heteroaryl oder substituiertes Heteroaryl sein können, oder
 R^8 und R^9 gemeinsam einen aliphatischen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, der durch weitere Heteroato-
me substituiert sein kann;
X O, S oder Se ist;
Y 1 bis 7 ist;
Z 1 bis 3 ist, wobei $Y + Z = 4$ bis 8 ist; und
n 2 bis 18 bedeutet,

wobei das Calixaren pro Molekül mindestens eine Aren-Einheit mit einem langen aliphatischen Rest mit 6 bis 25 Kohlenstoffeinheiten aufweist.

2. Textiles Material nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet, daß** in der Formel 1 R^1 H oder tert.-Butyl ist, R^2 und R^3 , gleich oder verschieden, H, oder (C_1 - C_6)-Alkyl sind; R^4 (C_1 - C_6)-Alkyl ist, n 6 bis 18 ist und R^5 und R^6 $CH_2(C=O)OH$, $CH_2(C=O)OCH_3$, $CH_2(C=O)OC_2H_5$, $CH_2(C=O)NHOH$ sind sowie $Y = (6 - Z)$ und Z 1 oder 2 ist, wobei $Y + Z = 6$, oder $Y = (4 - Z)$ und Z 1 oder 2 ist, wobei $Y + Z = 4$, oder $y = (8 - Z)$ und Z 1 oder 2, wobei $Y + Z = 8$.
3. Textiles Material nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Calixaren in die Faser, das Filament und/oder das Garn eingesponnen ist.
4. Textiles Material nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Calixaren mit seinen reaktiven Gruppen chemisch direkt an freie funktionelle Gruppen des textilen Materials gebunden ist.
5. Textiles Material nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Calixaren chemisch über eine Ankergruppe an das textile Material gebunden ist:
6. Textiles Material nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Ankergruppe ein kondensierbares Monomer ist.
7. Textiles Material nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Calixarene über ihre funktionellen Gruppen mit Hilfe von Polyisocyanaten, Cyanursäure, Säurechloriden, Harnstoffderivaten oder Phosgen kovalent an die

Faser gebunden sind.

8. Textiles Material nach Anspruch 1 bis 7 **dadurch gekennzeichnet, daß** es 0,2 Gew.-% bis 20 Gew.-% Calixaren bezogen auf das textile Material enthält.

9. Textiles Material nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** es mit einer Mischung von Calixarenen ausgerüstet ist.

10. Verfahren zur Herstellung des textilen Materials nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 9, bei dem das Calixaren chemisch gebunden ist, **dadurch gekennzeichnet, daß** das textile Material mit gelöstem bzw. dispergiertem Calixaren bei einer Temperatur zwischen 50°C und 150°C derart behandelt wird, daß zugängliche funktionelle Gruppen des textilen Materials, insbesondere unter Abspaltung von Wasser, mit freien protonenhaltigen Substituenten des Calixarens reagieren.

11. Verfahren zur Herstellung des textilen Materials nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 9, bei dem das Calixaren chemisch über einen polymeren oder oligomeren Rest an das textile Material gebunden ist, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Calixaren in einer Menge von 0,2 Gew.-% bis 20 Gew.-%, bezogen auf das textile Material, zusammen mit einem kondensierbaren Monomeren auf das textile Material aufgebracht und anschließend einer thermischen Behandlung unter Anbinden des Calixarendervats über das Kondensat an das textile Material unterworfen wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** als kondensierbares Monomer Dimethylolhamstoff, Dimethoxymethylhamstoff, Methoxymethylmelamin, Dimethylolalkandiolurethane, Dimethylol-ethylenhamstoff, Dimethylol-dihydroxy-ethylenharnstoff, Dimethylolpropylenharnstoff, Dimethylol-4-melhoxy-5,5-dimethylpropylenhamstoff, Dimethylol-5-hydroxypropylen-harnstoff, Dimethylol-hexahydrotriazion, Dimethoxymethyluron, Tetramethylolacetylendihamstoff, Dimethylolcarbammat und oder Methylacrylamid eingesetzt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** das kondensierbare Monomere in einer Konzentration von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere in einer Konzentration von 0,5 Gew.-% bis 6 Gew.-%, bezogen auf das textile Material, eingesetzt wird.

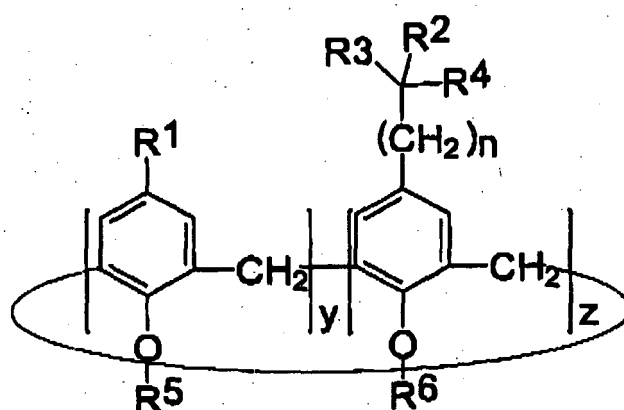
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** die thermische Behandlung bei einer Temperatur von 130 °C bis 190 °C für 1 bis 10 min. durchgeführt wird.

15. Verfahren zur Herstellung des textilen Materials nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 9, bei dem das Calixaren über eine Ankergruppe an dem textilen Material fixiert ist, **dadurch gekennzeichnet, daß** das mit der Ankergruppe chemisch verbundene Calixaren in einem geeigneten Fluid gelöst oder dispergiert und das textile Material bei einer Temperatur von 60 °C bis 140 °C, vorzugsweise bei einer Temperatur von 80°C bis 130 °C, mit der Lösung oder Dispersion behandelt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, daß** das textile Material 10 bis 90 min. mit der Lösung bzw. Dispersion des Calixarens behandelt wird.

17. Verfahren zur Herstellung des textilen Materials nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** in einem ersten Schritt das textile Material mit einer wäßrigen und/oder organischen Lösung des Calixarens bei einer Temperatur von 40 °C bis 140 °C, vorzugsweise bei 50 °C bis 90°C, behandelt und nach Entfernung des Lösemittels bei 60°C bis 150°C getrocknet wird.

18. Verwendung eines textilen Materials zur Bindung organischer oder anorganischer Ionen oder neutraler organischer Moleküle aus Fluiden, insbesondere aus wässrigen Medien, **dadurch gekennzeichnet, dass** das textile Material mit einem Calixaren der nachstehenden Formel I, das chemisch und/oder physikalisch an dem textilen Material fixiert ist, ausgerüstet ist:



Formel I

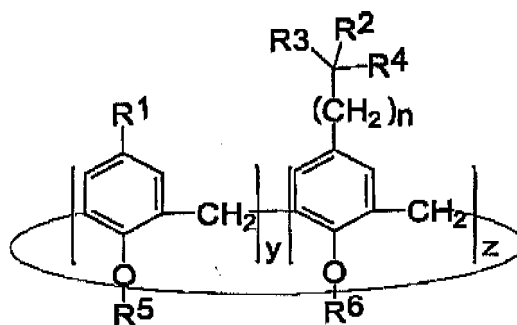
wobei

- R^1 H, unverzweigtes oder verzweigtes (C_1 - C_{18})-Alkyl, NO_2 , Halogen, SO_3H , NR^8R^9 oder OR^7 ist;
 R^2 und R^9 gleich oder verschieden, H oder (C_1 - C_{18})-Alkyl sind;
 R^4 (C_1 - C_6)-Alkyl, (C_1 - C_6)-Hydroxyalkyl, (C_1 - C_6)-Mercaptoalkyl, (C_1 - C_6)-Aminoalkyl, (C_1 - C_6)-Sulfonylalkyl oder (C_1 - C_6)-Carboxyalkyl ist;
 R^5 und R^6 gleich oder verschieden; H, verzweigtes oder unverzweigtes (C_1 - C_{18}) Alkyl, $CH_2C(=X)OR^7$ oder $CH_2C(=X)NR^8R^9$ ist;
 R^7 H, unverzweigtes oder verzweigtes (C_1 - C_{18}) Alkyl ist;
 R^8 und R^9 gleich oder verschieden, H, OH, OR^7 , unverzweigtes oder verzweigtes (C_1 - C_{18}) Alkyl, Aryl, substituiertes Aryl, Heteroaryl oder substituiertes Heteroaryl sein können, oder
 R^8 und R^9 gemeinsam einen aliphatischen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, der durch weitere Heteroatome substituiert sein kann;
X O, S oder Se ist;
Y 1 bis 7 ist;
Z 1 bis 3 ist, wobei $Y + Z = 4$ bis 8 ist; und
n 2 bis 18 bedeutet.

19. Verwendung des textilen Materials nach Anspruch 18 bei der Gewinnung und Reinigung von Metallen.
20. Verwendung des textilen Materials nach Anspruch 18 bei der Abscheidung von Schadstoffen oder Verunreinigungen aus fluiden Medien.
21. Verwendung des textilen Materials nach Anspruch 18 zur Abscheidung und Abtrennung von Uranyl- und/oder Schwermetall-Ionen aus wäßrigen Medien, insbesondere aus Abwässern ehemaliger Uranbergwerke sowie auch aus dem Meerwasser.
22. Verwendung des textilen Materials nach Anspruch 18 zur Abtrennung von organischen Verbindungen aus organisch belasteten Abwässern sowie wäßrigen Chemieabfällen.

Claims

1. A textile material, **characterised in that** it is provided with a calixarene with the following Formula 1 which is chemically and/or physically fixed to the textile material



Formula 1

wherein

R¹ is H, unbranched or branched (C₁-C₁₈)-alkyl, NO₂, halogen, SO₃II, NR⁸R⁹ or OR⁷;

R² and R³ are the same or different, H or (C₁-C₁₈)-alkyl;

R⁴ is (C₁-C₆)-alkyl, (C₁-C₆)-hydroxyalkyl, (C₁-C₆)-mercaptoalkyl, (C₁-C₆)-aminoalkyl, (C₁-C₆)-sulphonylalkyl or (C₁-C₆)-carboxyalkyl;

R⁵ and R⁶ are the same or different; H, branched or unbranched (C₁-C₁₈) alkyl, CH₂C(=X)OR⁷ or CH₂C(=X)NR⁸R⁹;

R⁷ is H, unbranched or branched (C₁-C₁₈) alkyl;

R⁸ and R⁹ are the same or different and can be OH, OR⁷, unbranched or branched (C₁-C₁₈) alkyl, aryl, substituted aryl, heteroaryl or substituted heteroaryl, or

R⁸ and R⁹ together form an aliphatic five- or six-element ring, which can be substituted by further heteroatoms;

X is O, S or Se;

Y is 1 to 7;

Z is 1 to 3, wherein Y + Z = 4 to 8; and

n means 2 to 18,

wherein the calixarene has at least one arene unit per molecule with a long aliphatic residue with 6 to 25 carbon units.

2. A textile material as claimed in Claim 1, **characterised in that** in Formula 1 R¹ is H or tert-butyl, R² and R³ are the same or different and are H, or (C₁-C₆) alkyl; R⁴ is (C₁-C₆) alkyl, n is 6 to 18 and R⁵ and R⁶ are CH₂(C=O)OH, CH₂(C=O)OCH₃, CH₂(C=O)OC₂H₅, CH₂(C=O)NHOH and Y = (6 - Z) and Z is 1 or 2, wherein Y + Z = 6 or Y = (4 - Z) and Z is 1 or 2, wherein Y + Z = 4 or Y = (8 - Z) and Z is 1 or 2, wherein Y + Z = 8.

3. A textile material as claimed in Claim 1 or 2, **characterised in that** the calixarene is spun into the fibre, the filament and/or the thread.

4. A textile material as claimed in Claim 1 or 2, **characterised in that** the calixarene is chemically bonded with its reactive groups directly to free functional groups of the textile material.

5. A textile material as claimed in Claim 1 or 2, **characterised in that** the calixarene is chemically bonded to the textile group via an anchor group.

6. A textile material as claimed in Claim 5, **characterised in that** the anchor group is a condensable monomer.

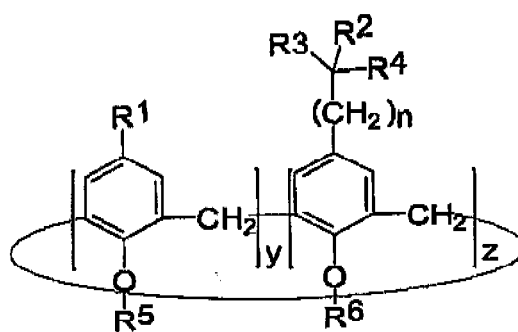
7. A textile material as claimed in Claim 5, **characterised in that** the calixarenes are covalently bonded to the fibre via their functional groups with the aid of polyisocyanates, cyanuric acid, acid chlorides, urea derivatives or phosgene.

8. A textile material as claimed in Claim 1 to 7, **characterised in that** it contains 0.2 wt.% to 20 wt.% calixarene, with respect to the textile material.

9. A textile material as claimed in one of Claims 1 to 8, **characterised in that** it is provided with a mixture of calixarenes.

10. A method of manufacturing the textile material as claimed in at least one of Claims 1 to 9, in which the calixarene is chemically bonded, **characterised in that** the textile material is treated with dissolved or dispersed calixarene at a temperature between 50°C and 150°C such that accessible functional groups of the textile material react with free proton-containing substituents of the calixarene, particularly with the liberation of water.

11. A method of manufacturing the textile material as claimed in at least one of Claims 1 to 9, in which the calixarene is chemically bonded to the textile material via a polymeric or oligomeric residue, **characterised in that** the calixarene is applied in an amount of 0.2 wt.% to 20 wt.%, with respect to the textile material, together with a condensable monomer to the textile material and subsequently is subjected to a thermal treatment whilst bonding the calixarene derivative to the textile material by means of the condensate.
12. A method as claimed in Claim 11, **characterised in that** dimethylol urea, dimethoxymethyl urea, methoxymethyl melamine, dimethylol-alkanediol diurethane, dimethylol-ethylene urea, dimethylol-dihydroxyethylene urea, dimethylol-propylene urea, dimethylol-4-methoxy-5,5-dimethylpropylene urea, dimethylol-5-hydroxypropylene urea, dimethylol-hexahydrotriazine, dimethoxymethylurone, tetramethylotacetylene-diurea, dimethylol carbamate and/or methylacrylamide is used as the condensable monomer.
13. A method as claimed in Claim 11 or 12, **characterised in that** the condensable monomer is used in a concentration of 0.1 wt.% to 10 wt.%, particularly in a concentration of 0.5 wt.% to 6 wt.%, with respect to the textile material.
14. A method as claimed in one of Claims 11 to 13, **characterised in that** the thermal treatment is conducted at a temperature of 130°C to 190°C for 1 to 10 min.
15. A method of manufacturing a textile material as claimed in at least one of Claims 1 to 9, in which the calixarene is fixed to the textile material by means of an anchor group, **characterised in that** the calixarene chemically bonded to the anchor group is dissolved or dispersed in a suitable fluid and the textile material is treated with the solution or dispersion at a temperature of 60°C to 140°C, preferably at a temperature of 80°C to 130°C.
16. A method as claimed in Claim 15, **characterised in that** the textile material is treated with the solution or dispersion of the calixarene for 10 to 90 min.
17. A method of manufacturing a textile material as claimed in one of Claims 1 to 9, **characterised in that** the textile material is treated in a first step with an aqueous and/or organic solution of the calixarene at a temperature of 40°C to 140°C, preferably at 50°C to 90°C, and is dried at 60°C to 150°C after removing the solvent.
18. The use of a textile material for bonding organic or inorganic ions or neutral organic molecules from fluids, particularly aqueous media, **characterised in that** the textile material is provided with a calixarene with the following Formula 1, which is chemically and/or physically fixed to the textile material:



Formula 1

wherein

R¹ is H, unbranched or branched (C₁-C₁₈)-alkyl, NO₂, halogen, SO₃H, NR⁸R⁹ or OR⁷;

R² and R³ are the same or different, H or (C₁-C₁₈)-alkyl;

R⁴ is (C₁-C₆)-alkyl, (C₁-C₆)-hydroxyalkyl, (C₁-C₆)-mercaptoalkyl, (C₁-C₆)-aminoalkyl, (C₁-C₆)-sulphonylalkyl or (C₁-C₆)-carboxyalkyl;

R⁵ and R⁶ are the same or different; H, branched or unbranched (C₁-C₁₈) alkyl, CH₂C(=X)OR⁷ or CH₂C(=X)NR⁸R⁹;

R⁷ is H, unbranched or branched (C₁-C₁₈) alkyl;

R⁸ and R⁹ are the same or different and can be OH, OR⁷, unbranched or branched (C₁-C₁₈) alkyl, aryl, substituted aryl, heteroaryl or substituted heteroaryl, or

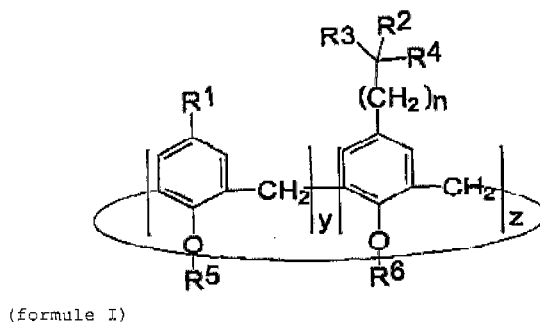
R⁸ and R⁹ together form an aliphatic five- or six-element ring, which can be substituted by further heteroatoms;

X is O, S or Se;
 Y is 1 to 7;
 Z is 1 to 3, wherein $Y + Z = 4$ to 8; and
 n means 2 to 18.

19. The use of the textile material as claimed in Claim 18 in the recovery and purification of metals.
20. The use of the textile material as claimed in Claim 18 in the separation of pollutants or contaminants from fluid media.
21. The use of the textile material as claimed in Claim 18 for deposition and separation of uranyl and/or heavy metal ions from aqueous media, particularly from waste water from former uranium mines and also from sea water.
22. The use of the textile material as claimed in Claim 18 for separating organic compounds from organically polluted waste water and aqueous chemical waste.

Revendications

1. Matériau textile, **caractérisé en ce qu'il** est muni d'un calixarène de formule I ci-dessous, qui est fixé chimiquement et/ou physiquement au matériau textile



dans lequel

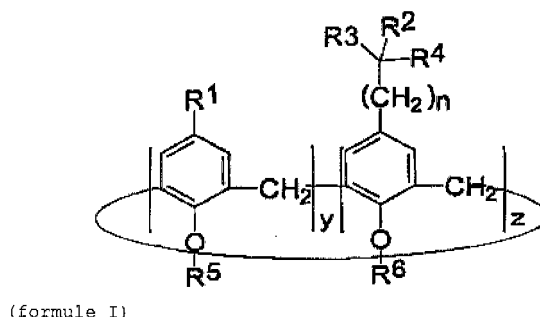
R¹ est H, un alkyle en (C₁-C₁₈) ramifié ou non ramifié, NO₂, un halogène, SO₃H, NR⁸R⁹ ou OR⁷ ;
 R² et R³ sont identiques ou différents, H ou un alkyle en (C₁-C₁₈) ;
 R⁴ est un alkyle en (C₁-C₆), un hydroxyalkyle en (C₁-C₆), un mercaptoalkyle en (C₁-C₆), un aminoalkyle en (C₁-C₆), un sulfonylalkyle en (C₁-C₆), ou un carboxyalkyl en (C₁-C₆) ;
 R⁵ et R⁶ sont identiques ou différents, H, un alkyle en (C₁-C₁₈) ramifié ou non ramifié, CH₂C(=X)OR⁷ ou CH₂C(=X)NR⁸R⁹ ;
 R⁷ est H ou un alkyle en (C₁-C₁₈) ramifié ou non ramifié ;
 R⁸ et R⁹ peuvent être identiques ou différents, H, OH, OR⁷, un alkyle en (C₁-C₁₈) ramifié ou non ramifié, un aryle, un aryle substitué, un hétéroaryle ou un hétéroaryle substitué, ou
 R⁸ et R⁹ forment en commun un anneau aliphatique à cinq ou six branches qui peut être substitué par d'autres hétéroatomes ;
 X est O, S ou Se ;
 Y vaut de 1 à 7 ;
 Z vaut de 1 à 3, avec la condition $Y + Z =$ de 4 à 8 ; et
 n vaut de 2 à 18,
 dans lequel le calixarène présente par molécule au moins une unité arène avec un résidu aliphatique long comprenant de 6 à 25 unités carbone.

2. Matériau textile selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** dans la formule 1, R¹ est H ou tert-butyle, R² et R³ sont identiques ou différents et sont H ou un alkyle en (C₁-C₆), R⁴ est un alkyle en (C₁-C₆), n vaut de 6 à 18, et R⁵ et R⁶ sont CH₂(C=O)OH, CH₂(C=O)OCH₃, CH₂(C=O)OC₂H₅, CH₂(C=O)NHOH, ainsi que Y - (6 - Z) et Z vaut 1 ou 2, avec $Y + Z = 6$, Y = (4 - Z) et Z vaut 1 ou 2, dans lequel $Y + Z = 4$ ou y = (8 - Z) et Z vaut 1 ou 2, dans lequel $Y + Z = 8$.

3. Matériau textile selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le calixarène est filé dans les fibres, le filament et/ou le fil.
- 5 4. Matériau textile selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le calixarène est lié directement chimiquement, avec ses groupes relatifs, aux groupes fonctionnels libres du matériau textile.
5. Matériau textile selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le calixarène est lié directement chimiquement, par un groupe d'ancrage, au matériau textile.
- 10 6. Matériau textile selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** le groupe d'ancrage est un monomère condensable.
7. Matériau textile selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** les calixarènes sont liés de manière covalente aux fibres par l'intermédiaire de leurs groupes fonctionnels, à l'aide de polyisocyanates, d'acides cyanuriques, de chlorures d'acide, de dérivés de l'urée ou de phosgène.
- 15 8. Matériau textile selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce qu'il** contient de 0,2 % en poids à 20 % en poids de calixarène, rapporté au matériau textile.
- 20 9. Matériau textile selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce qu'il** est muni d'un mélange de calixarènes.
- 25 10. Procédé de fabrication du matériau textile selon l'une au moins des revendications 1 à 9, dans lequel le calixarène est lié chimiquement, **caractérisé en ce que** le matériau textile est traité avec le calixarène dissous ou dispersé à une température comprise entre 50°C et 150°C, de telle manière que des groupes fonctionnels accessibles du matériau textile réagissent avec des substituants libres du calixarène contenant des protons, en particulier avec séparation d'eau.
- 30 11. Procédé de fabrication du matériau textile selon l'une au moins des revendications 1 à 9, dans lequel le calixarène est lié chimiquement au matériau textile par l'intermédiaire d'un résidu polymère ou oligomère, **caractérisé en ce que** le calixarène est appliqué avec un monomère condensable sur le matériau textile en une quantité de 0,2 % en poids à 20 % en poids rapporté au matériau textile, puis est soumis à un traitement thermique avec fixation du dérivé de calixarène par l'intermédiaire du condensat sur le matériau textile.
- 35 12. Procédé selon la revendication 11, **caractérisé en ce que**, comme monomère condensable, on utilise de la diméthylolurée, de la diméthoxyméthylurée, de méthoxyméthylmélamine, du diméthylolalcandioluréthane, de la diméthylol-éthylène-urée, de la diméthylol-dihydroxy-éthylène-urée, de la diméthylolpropylène-urée, de la diméthylol-4-méthoxy-5,5-diméthylpropylène-urée, de la diméthylol-5-hydroxypropylène-urée, du diméthylol-hexahydrotriazon, du diméthoxyméthyluron, de la tétraméthylacétylène-diurée, du diméthylolcarbamate et/ou du méthylacrylamide.
- 40 13. Procédé selon la revendication 11 ou 12, **caractérisé en ce que** le monomère condensable est utilisé de 0,1% en poids à 10% en poids, en particulier en une concentration de 0,5 % en poids à 6 % en poids, rapporté au matériau textile.
- 45 14. Procédé selon l'une des revendications 11 à 13, **caractérisé en ce que** le traitement thermique est conduit à une température de 130°C à 190°C pendant 1 à 10 min.
- 50 15. Procédé de fabrication du matériau textile selon l'une au moins des revendications 1 à 9, dans lequel le calixarène est fixé au matériau textile par l'intermédiaire d'un groupe d'ancrage, **caractérisé en ce que** le calixarène lié chimiquement avec le groupe d'ancrage est dissous ou dispersé dans un fluide approprié et le matériau textile est traité avec la solution ou dispersion à une température de 60°C à 140°C, de préférence à une température de 80°C à 130°C.
- 55 16. Procédé selon la revendication 15, **caractérisé en ce qu'il** le matériau textile est traité pendant 10 à 90 min avec la solution ou la dispersion de calixarène.
17. Procédé de fabrication du matériau textile selon l'une au moins des revendications 1, à 9, **caractérisé en ce que**, dans une première étape, le matériau textile est traité avec une solution aqueuse et/ou organique du calixarène à une température de 10°C à 140°C, de préférence de 50°C à 90°C, puis est séché entre 60°C et 150°C après élimination

du solvant.

18. Utilisation d'un matériau textile pour lier des ions organiques ou inorganiques ou des molécules organiques neutres depuis des fluides, en particulier depuis des milieux aqueux, **caractérisé en ce que** le matériau textile est muni d'un calixarène de la formule I ci-dessous, qui est fixé chimiquement et/ou physiquement au matériau textile :



dans lequel

R¹ est H, un alkyle en (C₁-C₁₈) ramifié ou non ramifié, NO₂, un halogène, SO₃H, NR⁸R⁹ ou OR⁷ ;

R² et R³ sont identiques ou différents, H ou un alkyle en C₁-C₁₈ ;

R⁴ est un alkyle en (C₁-C₆), un hydroxyalkyle en (C₁-C₆), un mercaptoalkyle en (C₁-C₆), un aminoalkyle en (C₁-C₆), un sulfonylalkyle en (C₁-C₆), ou un carboxyalkyl en (C₁-C₆) ;

R⁵ et R⁶ sont identiques ou différents, H, un alkyle en (C₁-C₁₈) ramifié ou non ramifié, CH₂C(=X)OR⁷ ou CH₂C(=X)NR⁸R⁹ ;

R⁷ est H ou un alkyle en (C₁-C₁₈) ramifié ou non ramifié ;

R⁸ et R⁹ peuvent être identiques ou différents, H, OH, OR⁷, un alkyle en (C₁-C₁₈) ramifié ou non ramifié, un aryle, un aryle substitué, un hétéroaryle ou un hétéroaryle substitué, ou

R⁸ et R⁹ forment en commun un anneau aliphatique à cinq ou six branches qui peut être substitué par d'autres hétéroatomes ;

X est O, S ou Se ;

Y vaut de 1 à 7 ;

Z vaut de 1 à 3, avec la condition Y + Z = de 4 à 8 ; et

n vaut de 2 à 18.

19. Utilisation du matériau textile selon la revendication 18 pour l'extraction et le nettoyage de métaux.

20. Utilisation du matériau textile selon la revendication 18 pour la séparation de polluants ou d'impuretés depuis des milieux fluides.

21. Utilisation du matériau textile selon la revendication 18 pour l'extraction et la séparation d'ions uranyles ou de métaux lourds depuis des milieux aqueux, en particulier depuis des eaux usées d'anciennes mines d'uranium, ainsi que depuis l'eau de mer.

22. Utilisation du matériau textile selon la revendication 18 pour la séparation de composés organiques depuis des eaux usées polluées organiquement, ainsi que depuis des déchets chimiques aqueux.

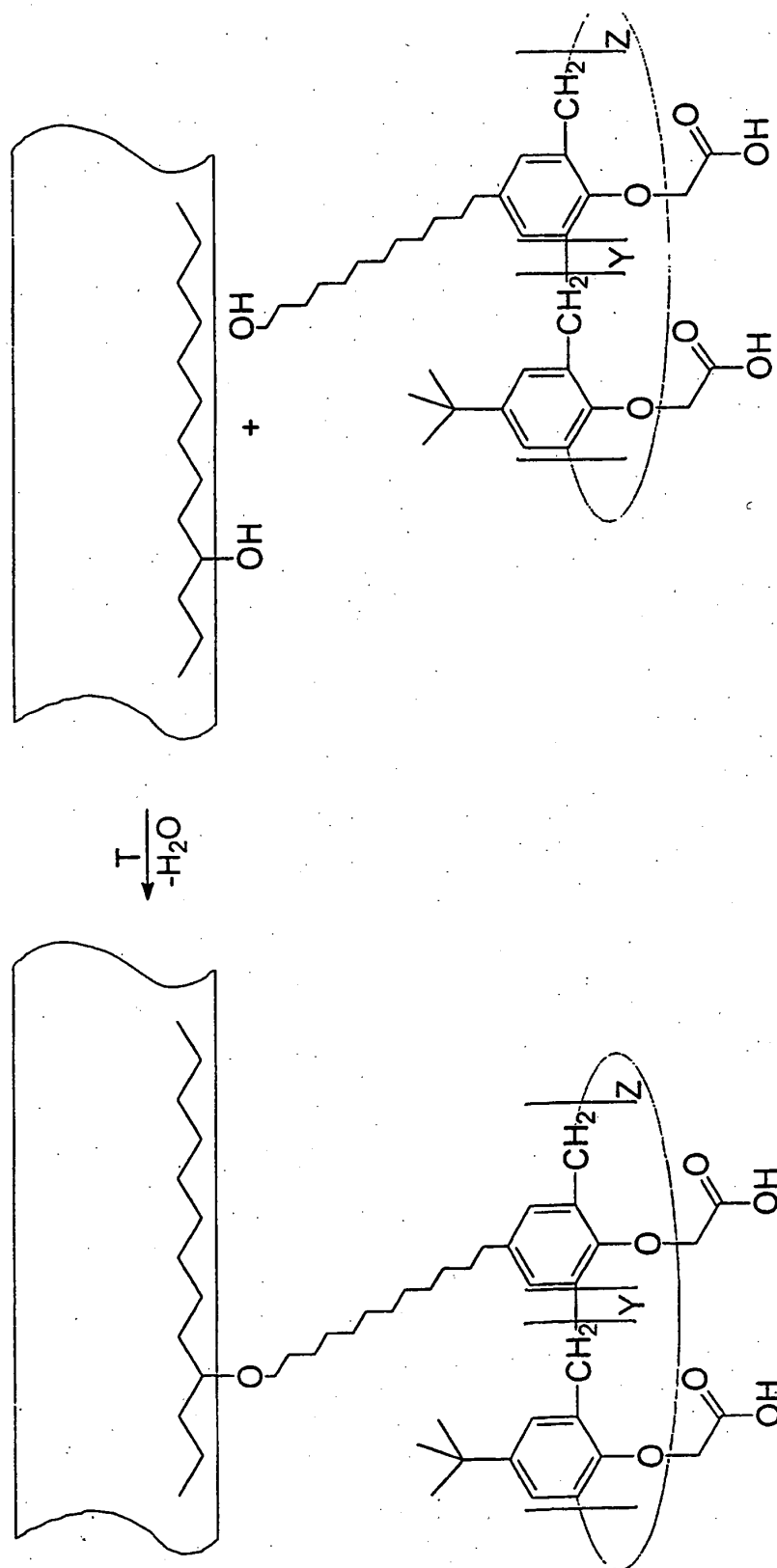


Fig. 1a

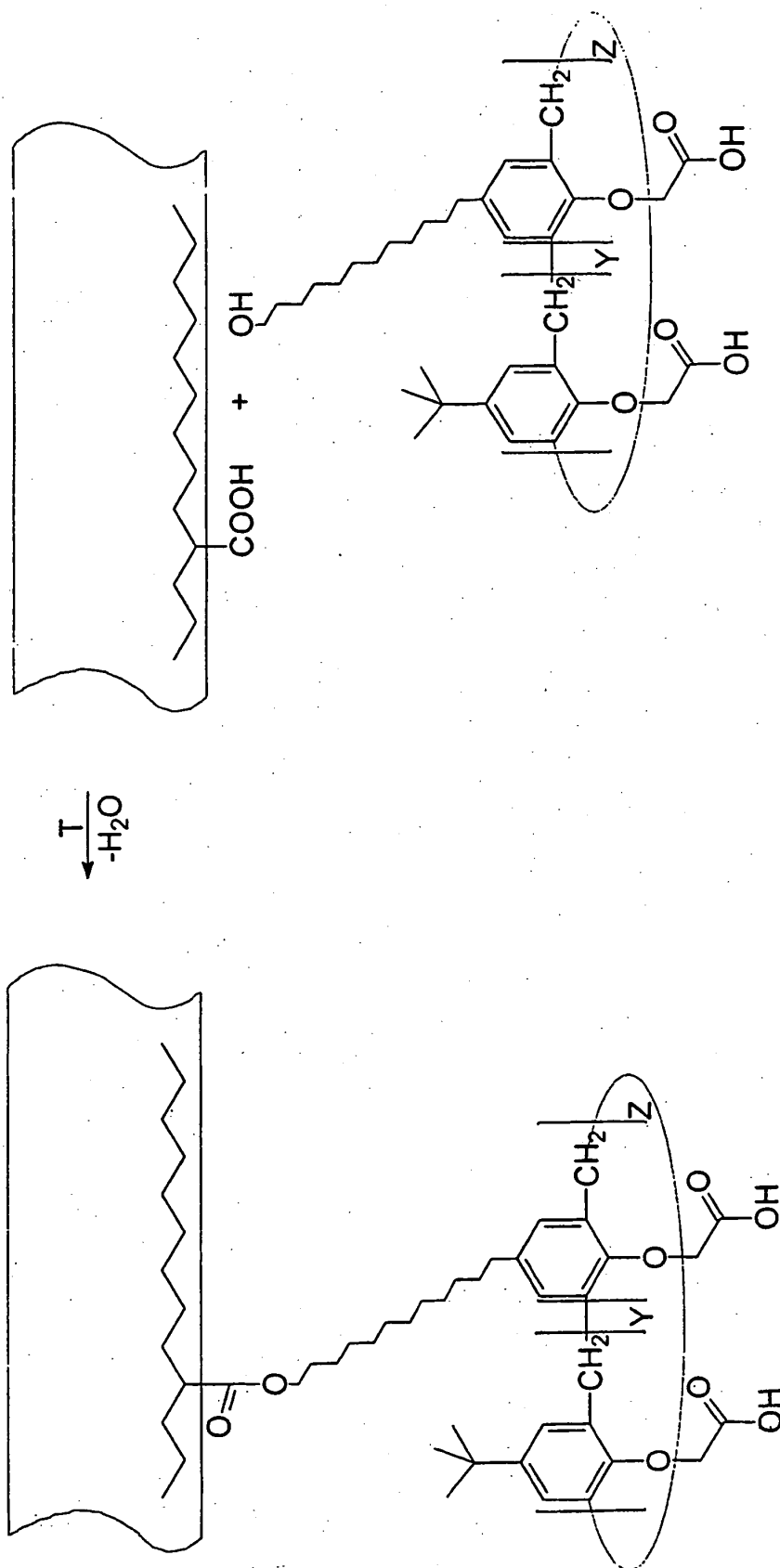


Fig. 1b

Fig 2

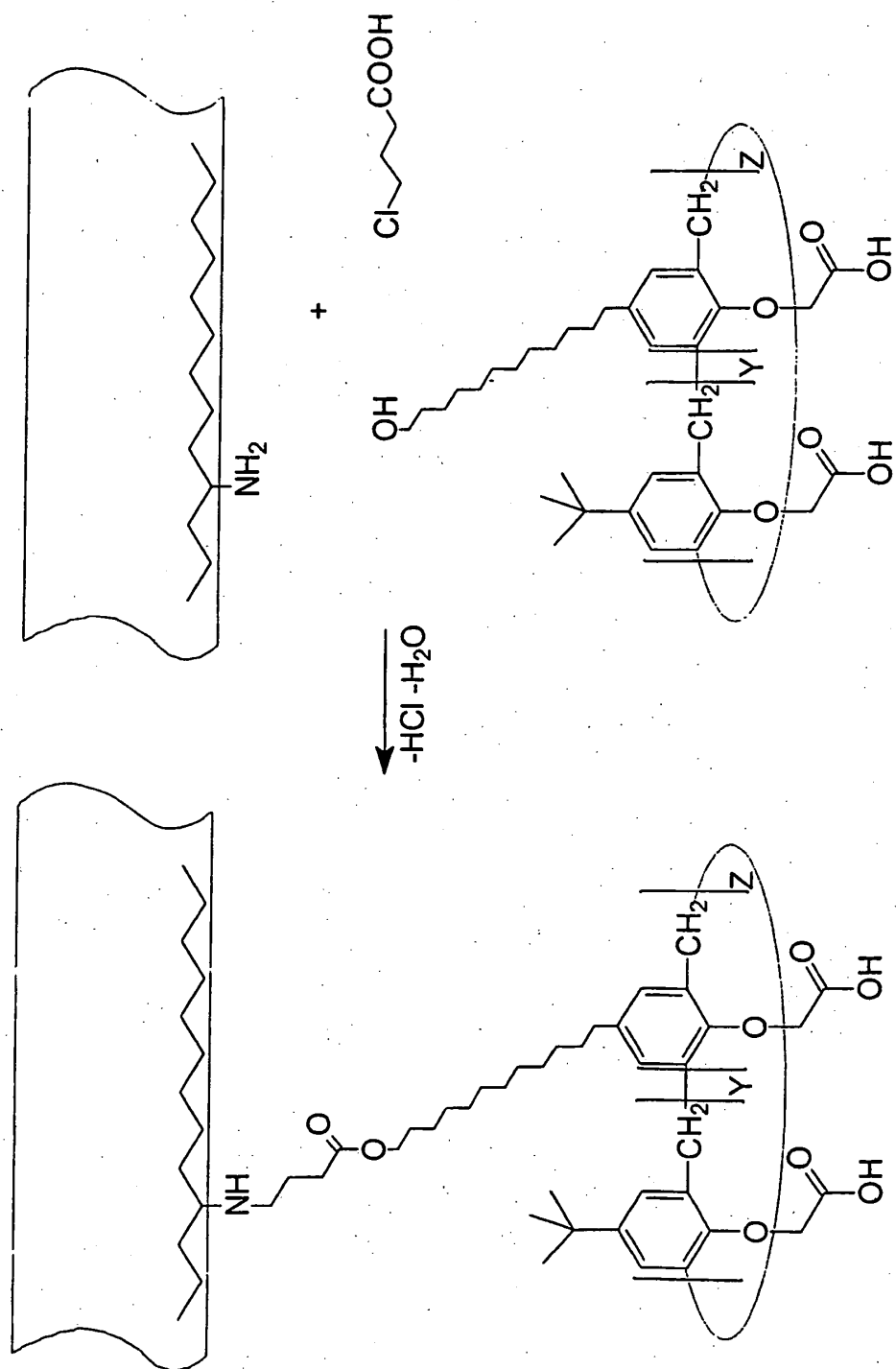
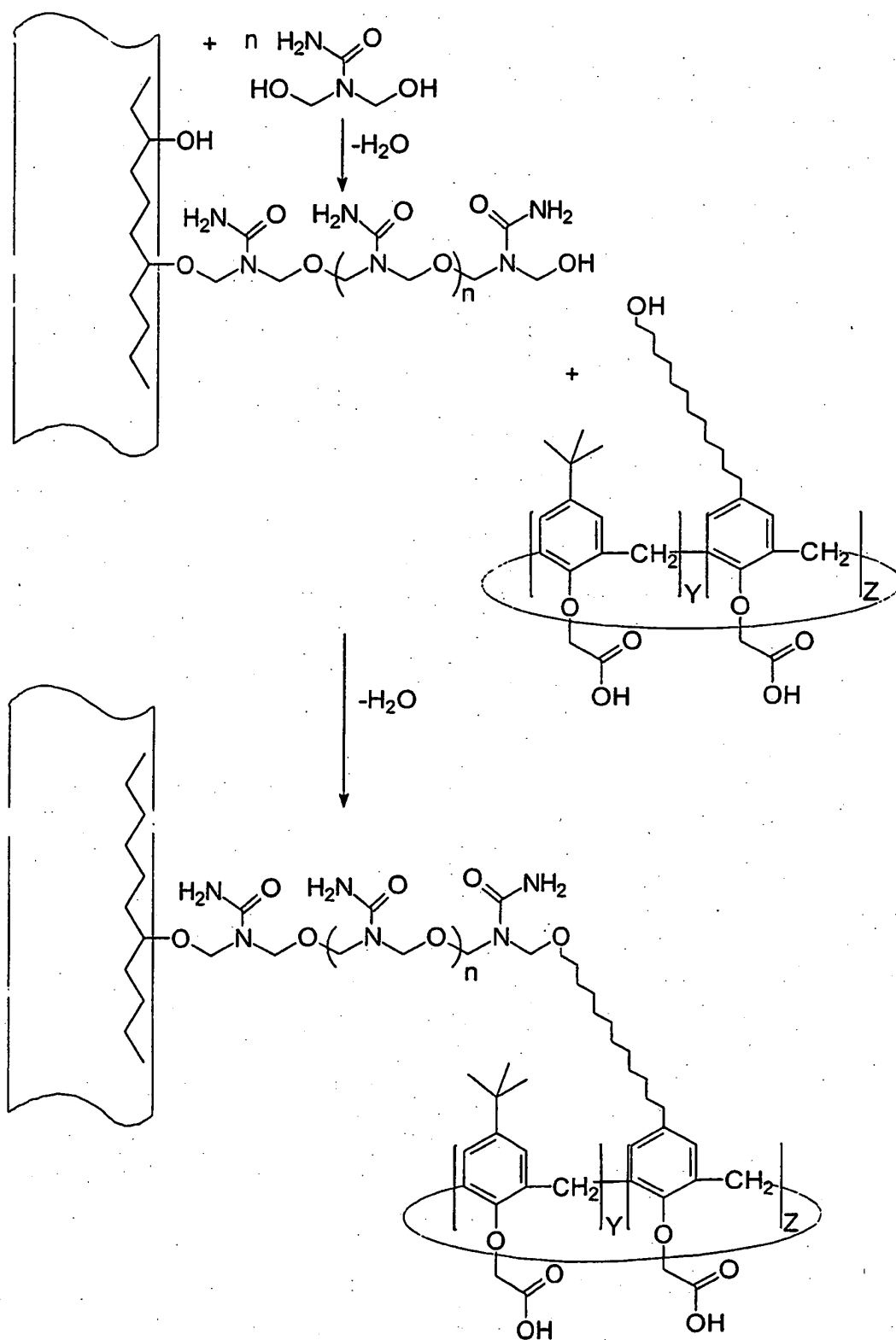


Fig. 3



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 4035378 A [0004]
- EP 0237265 A [0012]
- EP 0309291 A [0012] [0015]
- EP 0432989 B [0012]
- US 4556700 A [0013]
- EP 0259016 B [0013]
- EP 0196895 A [0014]
- US 4642362 A [0014]
- US 089717 A [0015]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **A. Zinke ; E. Ziegler.** *Ber. der dtsch. Chem. Ges.*, 1944, vol. 77, 264 [0011]
- **C.D. Gutsche.** Monographs in Supramolecular Chemistry. Royal Society of Chemistry, 1989 [0011]
- **S.-K.Chang ; I.Cho.** *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1986, 211-213 [0011]
- **S. Shinkai ; Y. Shiramama ; H. Satoh ; O. Manabe.** *J. Chem. Soc. Perkin Trans II*, 1989, 1167-1171 [0011]
- **C. D. Gutsche et al.** *Acc. Chem. Res.*, 1983, vol. 16, 161-170 [0013]
- **C.D. Gutsche et al.** *J. Amer. Chem. Soc.*, 1981, vol. 103, 3782 [0015]
- **B. Dhawan et al.** *J. Org. Chem.*, 1983, vol. 48, 1536 [0015]
- **H. Kämmerer ; G. Happel.** *Makromol. Chem., Rapid Commun*, 1980, vol. 1, 461-466 [0055]
- **G. Happel ; B. Mathiasch ; H. Kämmerer.** *Die Makromolekulare Chemie*, 1975, vol. 176, 3317-3334 [0055]
- **J.E. Mc Murry ; J.Ch. Phelan.** *Tetrahedron Letters*, 1991, vol. 32, 5655-5658 [0061]
- **J.P. Losev ; O.V. Simimova.** *Zhur. Obshchei Khim.*, 1958, vol. 28, 363-365 [0085]