

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

⑳ Anmeldenummer: **78100278.7**

㉔ Anmeldetag: **29.06.78**

㉑ Int. Cl.³: **C 07 C 143/833,**
D 06 M 13/40,
D 06 M 13/38

㉕ **Sulfonylharnstoff enthaltende Avivage- und Hydrophobierungsmittel für Zellulose enthaltende Textilmaterialien und Leder, Verfahren zu deren Herstellung; die Sulfonylharnstoffe und Verfahren zu deren Herstellung**

㉓ Priorität: **02.07.77 DE 2730042**

㉗ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.01.79 Patentblatt 79/01

㉙ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
07.01.81 Patentblatt 81/01

㉛ Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB NL

㉝ Entgegenhaltungen:
FR - A - 919 464
FR - A - 1 180 621

㉚ Patentinhaber: **CASSELLA Aktiengesellschaft**
Hanauer Landstrasse 526
D - 6000 Frankfurt am Main 61 (DE)

㉞ Erfinder: **Hudec, Gustav**
Ostring 29
D - 6231 Schwalbach
Ts. (DE)
Keil, Karl-Heinz, Dr.
Konrad-Adenauer Strasse 26
D - 6050 Offenbach-Bieber (DE)
Köhler, Volker
Am Schillertempel 1
D - 6272 Niedernhausen
Ts. (DE)
Ribka, Joachim, Dr.
Rügener Strasse 4
D - 6050 Offenbach-Bürgel (DE)
Rosenbusch, Kurt, Dr.
Loreley Strasse 16
D - 6230 Frankfurt am Main 80 (DE)

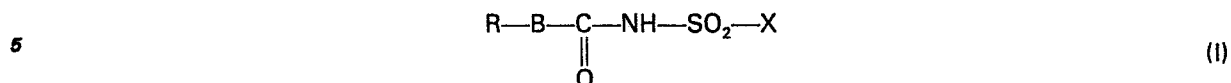
㉟ Vertreter: **Urbach, Hans-Georg, Dr., et al**
Hanauer Landstrasse 526
D - 6000 Frankfurt am Main 61 (DE)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

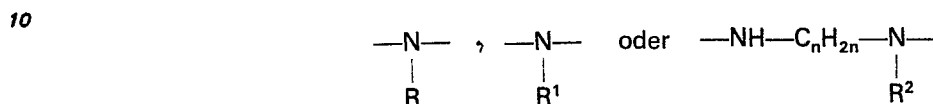
0 000 201

Sulfonylharnstoff enthaltende Avivage- und Hydrophobierungsmittel für Zellulose enthaltende Textilmaterialien und Leder, Verfahren zu deren Herstellung; die Sulfonylharnstoffe und Verfahren zu deren Herstellung

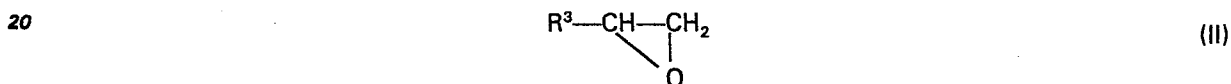
Die vorliegende Erfindung betrifft Avivage- und Hydrophobierungsmittel für Textilmaterialien aus oder enthaltend Zellulose und für Leder, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie aus a Gewichtsteilen einer Verbindung der allgemeinen Formel 1,



worin R Alkyl oder Alkenyl mit 10 bis 30 C-Atomen, B einer der zweiwertigen Reste



und X β -Halogenalkyl oder Alkenyl mit jeweils 2 bis 4 C-Atomen ist und R¹ und R² für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen sowie n für 2,3 oder 4 stehen, und b Gewichtsteilen eines Emulgators, bestehende aus 100—37,5% bekannter nichtionischer Emulgatoren, 0—50% bekannter anionischer Emulgatoren und 0—25% bekannter Licker, c Gewichtsteilen eines Epoxids der Formel II



worin R³ Alkyl oder Alkenyl mit 15 bis 40 C-Atomen bedeutet, und gegebenenfalls d Gewichtsteilen Wasser oder eines mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittels, wobei a einen Wert von 80 bis 99, b einen Wert von 20 bis 1, c einen Wert von 0 bis 5 und gegebenenfalls

$$\frac{100 \cdot a}{a+b+c+d}$$

einen Wert von 10 bis 40 hat, bestehen, die Herstellung und Verwendung dieser Mittel sowie die neuen Wirkstoffe der Formel I und deren Herstellung.

Avivagemittel sollen Textilmaterialien und Leder vorteilhafte Oberflächeneigenschaften, insbesondere einen angenehmen warmen Griff, verleihen. Daneben können Avivagemittel die Verarbeitungseigenschaften von Fasermaterialien verbessern. Bekannte Avivagemittel sind beispielsweise natürliche Öle und partiell-verseifte natürliche Fette.

Diese Produkte verleihen den Textilmaterialien einen vollen weichen aber etwas stumpfen Griff. Ein besonderer Nachteil ist ihre Empfindlichkeit gegen Wasserhärte und ihre Neigung zum Ranzigwerden. Unempfindlicher gegen Wasserhärte sind Avivagemittel auf Basis sulfatierter Öle bzw. Fette. Weitere bekannte Avivagemittel sind beispielsweise primäre Alkylsulfate, wie Cetyl- und Stearyl-sulfat. Außer den anionischen Avivagemitteln sind auch kationische Avivagemittel bekannt geworden auf der Basis quartärer Ammoniumbasen mit mindestens einem langkettigen Alkylrest, wie sie z.B. in der schweizer Patentschrift 130 881 oder dem deutschen Reichspatent 546 406 beschreiben wurden. Die kationischen Avivagemittel ergeben zwar einen angenehmen weichen Griff, neigen jedoch bei hohen Temperaturen zu Vergilbungen. Außerdem führen sie unter Umständen zu Farbtonumschlägen und vermindern die Lichtechtheit von Färbungen. Eine gewisse Verbesserung bezüglich der Vergilbungseigenschaft unter Beeinflussung der Lichtechtheit von Färbungen wurde durch die in der amerikanischen Patentschrift 2 304 369 und im deutschen Bundespatent 1 048 412 beschriebenen vorwiegend Carbonamid oder Harnstoff-Gruppierungen enthaltenden Avivagemittel erzielt.

Neben der Avivagewirkung ist es häufig erwünscht, eine Hydrophobierung des Textilmaterials bzw. des Leders herbeizuführen. Bekannt Möglichkeiten zur Hydrophobierung von Textilmaterial und Leder sind die Behandlung mit Lösungen oder Emulsionen von Paraffin-Kohlenwasserstoffen, Wachsen oder dergleichen. Auch Metallseifen sind bereits für Hydrophobierungszwecke eingesetzt worden. Kombinationen von Metallsalzen und Paraffin- und Wachs-Emulsionen, die für Hydrophobierungszwecke in Betracht kommen können, sind aus DRP 702 628 und aus der amerikanischen PS 2 015 864 bekannt. Metallkomplexe, die, ähnlich wie Metallseifen, für Hydrophobierungszwecke eingesetzt werden können, sind aus der amerikanischen PS 2 273 040 bekannt.

Ein Nachteil aller oben genannten Avivage- und Hydrophobierungsmittel ist ihre nicht ausreichende Naß- und Waschechtheit. Es ist daher bereits versucht worden, Hydrophobierung durch chemische Umsetzung mit der Zellulose herbeizuführen. So ist es aus der DRP 542 186 bekannt, Zellulose-Materialien

mit Anhydriden bzw. Chloriden von Fettsäuren zu behandeln. Dieses Verfahren konnte in der Praxis jedoch keinen Eingang finden. Aus der amerikanischen Patentschrift 2 173 029 ist die Hydrophobierung von Zellulose-Materialien mit langkettigen Isocyanaten, beispielsweise Stearyl-isocyanat, bekannt. Dieses Verfahren hat jedoch den Nachteil, daß die Hydrophobierung im organischen Lösungsmittel ausgeführt werden muß. Gewisse Verbesserungen dieses Verfahrens durch Einsatz von Isocyanat-Addukten sind aus der britischen Patentschrift 716 232 und der amerikanischen Patentschrift 2 746 988 bekannt. Weitere bekannte Hydrophobierungsmittel sind Alkoxy-methyl-pyridinium-Verbindungen mit langkettigem Alkoxyrest (DRP 613 735) und die ähnlich gebauten N-Alkanoylamino-methyl-pyridinium-chloride (britisches Patent 466 817) mit langkettigem Alkanoylrest sowie insbesondere die aus dem DRP 681 520 bekannten N-Alkyl-N'-äthylenharnstoffe mit langkettigem Alkylrest.

Diese bekannten Produkte weisen jedoch eine Reihe von Nachteilen auf, so z.B. ihre mangelhafte Beständigkeit gegen Wasser und, damit verbunden, ein Nachlassen der Reaktivität bei längerer Lagerung, nicht immer ausreichender Hydrophobierungseffekt, die Notwendigkeit, die chemische Bindung zwischen Hydrophobierungsmittel und Zellulosefaser durch Erhitzen auf Temperaturen von 120—150°C herbeizuführen. Die aus DRP 681 520 bekannten faserreaktiven Hydrophobierungsmittel ergeben zwar gute Hydrophobierungseffekte, lassen jedoch bezüglich Haltbarkeit noch zu wünschen übrig da sie unter Einwirkung von Licht, Hitze oder Säurespuren zu Autopolymerisation unter Wirkungsabschwächung neigen. Außerdem wirft ihre Herstellung von der apparativen Seite her erhebliche Probleme auf.

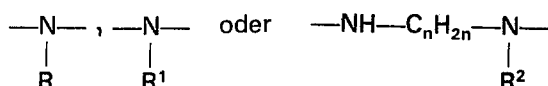
Weitere Nachteile bekannter Produkte sind beispielsweise mangelhafte Verträglichkeit mit anderen Veredelungsmitteln für Textilien und/oder Leder oder mit sauren Farbstoffen, was zur Nuancenverschiebung von Färbungen führen kann, nicht gleichmäßig gute Wirkung auf verschiedenen Materialien, wie beispielsweise vegetabilisch- oder chromgegerbtes Leder, mangelhafte Beständigkeit der Hydrophobierungs- und Avivage-Effekte gegenüber chemischer Reinigung und "Speckigkeit" bei Applikation auf Veloursleder.

Die vorliegende Erfindung betrifft nun Avivage- und Hydrophobiermittel, die eine ausgezeichnete Griffverbesserung von Zellulose-Textilmaterial und Leder bei gleichzeitig hervorragenden Hydrophobiereffekten ergeben. Die erzielten Effekte weisen eine sehr gute Naß-, Wasch- und chem. Reinigungsbeständigkeit auf und sie lassen sich auf unterschiedlichen Zellulosematerialien und sehr verschiedenartigen Lederqualitäten erzielen. Darüberhinaus lassen sich die in den erfindungsgemäß einzusetzenden Avivage- und Hydrophobiermitteln enthaltenen substratreaktiven Wirkstoffe der Formel I in technisch einfacher Weise herstellen.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Avivage- und Hydrophobiermittel für Textilmaterialien aus oder enthaltend Zellulose und für Leder sind dadurch gekennzeichnet, daß sie aus a Gewichtsteilen einer Verbindung der allgemeinen Formel I



worin R Alkyl oder Alkenyl mit 10 bis 30 C-Atomen, B einer der zweiwertigen Reste



und X β -Halogenalkyl oder Alkenyl mit jeweils 2 bis 4 C-Atomen ist und R¹ und R² für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen sowie n für 2, 3 oder 4 stehen, und b Gewichtsteilen eines Emulgators, bestehend aus 100—37,5% bekannter nichtionischer Emulgatoren, 0—50% bekannter anionischer Emulgatoren und 0—25% bekannter Licker, c Gewichtsteilen eines Epoxids der Formel II



worin R³ Alkyl oder Alkenyl mit 15 bis 40 C-Atomen bedeutet, und gegebenenfalls

d Gewichtsteilen Wasser oder eines mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittels, wobei

a einen Wert von 80 bis 99,

b einen Wert von 20 bis 1,

c einen Wert von 0 bis 5

und gegebenenfalls

$$\frac{100 \cdot a}{a+b+c+d}$$

einen Wert von 10 bis 40 hat, bestehen.

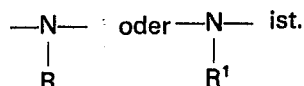
Besonders günstige Eigenschaften besitzen erfindungsgemäße Hilfsmittel mit 95 bis 99 Gewichtsanteilen des Wirkstoffs der Formel I und 1 bis 5 Gewichtsanteilen des Emulgators in 100 Gewichtsteilen des Hilfsmittels.

- Die langkettigen Alkylreste R der in den erfindungsgemäßen Hilfsmittelzubereitungen enthaltenen
- 5 Wirkstoffe der Formel I mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen sind vorzugsweise nur schwach verzweigt oder linear. Bevorzugte Wirkstoffe der Formel I weisen Alkylreste R mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen auf. Beispiele für Alkylreste, die in den Wirkstoffen der Formel I für R stehen können, sind: Decyl, Undecyl, Duodecyl, 8-Äthyl-decyl(10), Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, 6-Hexylduodecyl(12), Nonadecyl, Eicosyl, Heneicosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Triacontyl.

In dem für X stehenden β -Halogenalkyl-Rest besitzt das Halogen beispielsweise die Bedeutung von Brom, Jod, insbesondere aber von Chlor. Beispiele für den β -Halogenalkylrest sind insbesondere β -Chloräthyl, β -Chlorpropyl und β -Chlorbutyl, Beispiele für das für X stehende Alkenyl sind Vinyl, Propenyl, 1-Butenyl und 2-Butenyl.

- 15 Sowohl im Hinblick auf die Wirkung, Emulgierbarkeit und anwendungstechnischen Eigenschaften, als auch aus Gründen der leichten Zugänglichkeit der entsprechenden Ausgangsmaterialien sind solche Mischungen erfindungsgemäßer Verbindungen der Formel I ebenfalls bevorzugt, in denen die Reste R bezüglich ihrer Kohlenstoffatomzahl und ihrem Molanteil in der Mischung der statistischen Zusammensetzung der Carbonsäuren in natürlichen Fetten, wie Talgfett, Cocosfett, Stearin, Sojaöl oder
- 20 Palmöl entsprechen. Reste R, die für eine derartige Gruppe von Alkylresten stehen werden üblicherweise mit Talgfettalkyl, Cocosfettalkyl usw. bezeichnet. So besteht beispielsweise "Stearylalkyl" im wesentlichen aus Alkylresten mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen, "Talgfett-alkyl" im wesentlichen aus Alkylresten mit 14, 16, 18 Kohlenstoffatomen und dem Octadecen-(9)-yl-(1)-rest und "Oleyl-alkyl" aus Alkylresten mit 16—18 Kohlenstoffatomen und dem Octadecen-(9)-yl-(1)-rest.

- 25 Eine weitere Gruppe bevorzugter Wirkstoffe der Formel I sind solche, in denen B einer der zweiwertigen Reste



- 30 Wegen ihrer besonders vorteilhaften Reaktivität und günstigen Zugänglichkeit sind auch solche Wirkstoffe der Formel I bevorzugt, in denen X für eine β -Chloralkylgruppe mit 2 bis 4 C-Atomen wie z.B. für die β -Chloräthyl-, β -Chlorpropyl- oder β -Chlorbutyl-Gruppe steht.

- Besonders günstig verhalten sich die erfindungsgemäß einzusetzenden Wirkstoffe der Formel I im
- 35 Hinblick auf ihre gemeinsame Verwendung mit anderen für die Textil- oder Leder-Behandlung bzw. -Veredlung erforderlichen Mitteln und im Hinblick auf ihre Emulgierbarkeit in wäßrigen Flotten. Diese vorteilhafte Eigenschaft der in den erfindungsgemäßen Avivage- und Hydrophobiermitteln enthaltenen Wirkstoffe eröffnet die Möglichkeit, den für die Emulgierung des Wirkstoffs in Wasser erforderlichen Emulgator in mannigfacher Weise zu variieren und damit Mittel herzustellen, die spezielle Anwendung,
- 40 entweder für Textilien oder für Leder finden, oder aber solche Hilfsmittel, die universell sowohl für Zellulose-Textilien als auch für Leder eingesetzt werden können.

- Es ist auch durchaus zweckmäßig, diese Möglichkeit zu nutzen und den in den erfindungsgemäßen Avivage- und Hydrophobiermitteln enthaltenen Emulgator dem evtl. ins Auge gefaßten Hauptanwendungsbereich des Mittels anzupassen. In jedem Fall enthält der Emulgator einen Anteil an sich
- 45 bekannter nichtionogener Emulgatoren, die sich unter der allgemeinen Formel III



- 50 worin

A verzweigtes oder unverzweigtes Alkyl oder Alkenyl mit 10 bis 22 C-Atomen, Alkylphenyl mit insgesamt 6 bis 12 C-Atomen in den Alkylresten, verzweigtes oder unverzweigtes Alkanoyl oder Alkenoyl mit 10 bis 22 C-Atomen,

- 55 Aalkyl mit 7 bis 15 C-Atomen, Aalkyl-aryl mit 13 bis 25 C-Atomen,

Reste der Wollfettbestandteile oder Acyloxyalkyl mit insgesamt 10 bis 30 C-Atomen;

R⁴ Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 2 C-Atomen und n eine Zahl zwischen 10 und 60 ist,

- 60 zusammenfassen lassen.

- Nichtionische Emulgatoren der oben angegebenen allgemeinen Formel III werden erhalten durch Umsetzung von hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen AOH mit Alkylenoxiden wie Butylen, Propylen und vorzugsweise Äthylenoxid. Erfindungsgemäße Avivage- und Hydrophobiermittelzubereitungen, in denen als nichtionogene Emulgatoren Äthylenoxid-Umsetzungsprodukte mit 10 bis 30 Mol Äthylenoxid
- 65 enthalten sind, liefern besonders stabile Emulsionen.

Hydroxylgruppenhaltige organische Verbindungen AOH, die zur Herstellung der in den erfindungsgemäßen Hilfsmittelzubereitung enthaltenen nichtionogenen Emulgatoren geeignet sind, sind beispielsweise langkettige Alkanole und Alkenole mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen, insbesondere solche, die sich von den natürlichen Fettsäuren wie Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure, oder den natürlichen

- 5 Fettsäuregemischen, wie sie in der Cocosfettsäure bzw. Talgfettsäure vorliegen, ableiten; Carbonsäuren mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen, insbesondere auch hier die natürlichen Fettsäuren, wie Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure oder natürliche vorkommende Fettsäuregemische, wie Cocosfettsäure oder Talgfettsäure; Alkylphenole mit 4—9 Kohlenstoffatomen in den Alkylresten, wie beispielsweise p-t-Butylphenol, p-Nonylphenol, Tri-isopropyl- und Tri-iso-butylphenole, beispielsweise 2,4,6-Tri-(n)-butylphenol, 2,4,6-Tri-iso-butylphenol oder 2,4,6-Tri-tert.-butylphenol; Aralkanole, insbesondere Phenyl- und Diphenyl-alkanole, wie z.B. Benzylalkohol, β -Phenyl-äthanol, β -(4-Methyl-phenyl)-äthanol, β -(4-Isopropyl-phenyl)-äthanol, 4'-Methyl-4- β -hydroxyäthyl-diphenyl; Hydroxy-aralkyl-aryle, insbesondere aralkylierte Phenole und Hydroxydiphenyle, wie z.B. 4-Hydroxydiphenylmethan, 4-Hydroxy-4'-methyl-diphenylmethan, 2-Hydroxy-4'-methyl-diphenylmethan, 4-Benzyl-2'-hydroxydiphenyl oder 2-Benzyl-2'-hydroxydiphenyl, 4-(p-Tolyl)-4'-hydroxydiphenyl; teilweise mit langkettigen Fettsäuren veresterte mehrwertige Alkohole, wie beispielsweise Fettsäuremono- und -diglyceride, Fettsäureester des Sorbits und Sobitans, wobei als Fettsäurekomponenten insbesondere die natürlichen, wie Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure oder
- 20 natürlich vorkommende Fettsäuregemische, wie Cocosfettsäure oder Talgfettsäure, in Betracht kommen; die Wollfettbestandteile, wie Palmitinsäure, Cerotinsäure, Capronsäure, Ölsäure, Lanocerinsäure, Myristinsäure, Lanopalminsäure, Cholesterin, Lanosterin, Agnosterin, Cetylalkohol, Cerylalkohol, die vorteilhafterweise in Form des natürlichen Lanolins eingesetzt werden.

- 25 Für den Einsatz in den erfindungsgemäßen Hilfsmittelzubereitungen besonders wertvoll sind Umsetzungsprodukte des Lanolins mit 10—30 Mol Äthylenoxid, weil sie besonders stabile Emulsionen bzw. Dispersionen der erfindungsgemäßen Hilfsmittel in wäßrigen Behandlungsflotten ergeben.

- Erfindungsgemäße Hilfsmittelzubereitungen, die vorzugsweise für textile Anwendung vorgesehen sind, enthalten im wesentlichen, vorzugsweise 100%, nichtionische Emulgatoren. Erfindungsgemäße
- 30 Hilfsmittelzubereitungen, die speziell für den Einsatz auf dem Ledersektor vorgesehen sind, enthalten keine Epoxyde der Formel II, dagegen können bis zu 50% des nichtionischen Emulgators durch anionische Emulgatoren ersetzt werden. In erfindungsgemäßen Avivage- und Hydrophobiermittelzubereitungen kann der Emulgator zu 100 bis 50% aus nichtionischen Emulgatoren und 0 bis 50% anionischen Emulgatoren zusammengesetzt sein. Bekannte, bei den technischen Lederbearbeitungsverfahren eingesetzte Emulgatoren sind beispielsweise sulfatierte Fette oder Öle, wie z.B. sulfatierter Tran oder sulfatiertes Sperm-, Palm- oder Klauenöl, sulfonierte oder sulfatierte Paraffinkohlenwasserstoffe, Chlorparaffinkohlenwasserstoffe, Olefine, Fettalkohole mit einer Kettenlänge von 10—30 C-Atomen, deren Salze und deren an der Sulfogruppe chemisch modifizierte Abkömmlinge wie Sulfotauride, Sulfoamide bzw. Imide, Sulfoester, chemisch
- 40 veränderte Fettsäuren mit 10—50 C-Atomen, wie z.B. Fettsäuretauride, -oxäthansulfonate, Alkylaryl-sulfonsäure bzw. ihre Salze mit einem Alkylrest mit 5 bis 30 C-Atomen.

- Es ist mit den erfindungsgemäßen Hilfsmittelzubereitungen auch möglich, gleichzeitig mit der Avivage und Hydrophobierung des Leders, die Fettung des Leders mit einem Fette-Licker vorzunehmen. In diesem Falle ist es auch möglich, in die erfindungsgemäßen Hilfsmittelzubereitungen direkt zu-
- 45 mindest einen Teil des für die Fettung des Leders erforderlichen Fett-Lickers einzuarbeiten. Dieser Fett-Licker-Anteil ersetzt in der Regel einen Teil der in den erfindungsgemäß einzusetzenden Hilfsmittelzubereitungen enthaltenen Emulgatoren. Es ist ohne weiteres möglich, bis zu 25 Gewichts% des Emulgators durch Fett-Licker zu ersetzen. In einem solchen fettlickerhaltigen für den Ledersektor bestimmten erfindungsgemäßen Avivage- und Hydrophobiermittel besteht der Emulgator demnach aus
- 50 95,0 bis 37,5 Gewichts% bekannten nichtionischen Emulgatoren, 0 bis 50 Gewichts% bekannten anionischen Emulgatoren und 5 bis 30 Gewichts% bekannten Lickern. Vorzugsweise enthält der Emulgator der für Lederanwendung bestimmten erfindungsgemäßen Hilfsmittel 90 bis 60 Gewichts% bekannter nichtionischer Emulgatoren, 0 bis 20 Gewichts% bekannter anionischer Emulgatoren und 10 bis 20 Gewichts% bekannter Licker.

- 55 Von den z.B. in "Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie", Band 11, Seite 567, beschriebenen bekannten Lickern können die auf Basis anionaktiver Komponenten aufgebauten, von kationischen Substanzen freien Produkte im Rahmen der obigen Angaben in die erfindungsgemäßen Avivage- und Hydrophobiermittel eingearbeitet werden.

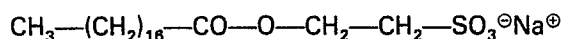
- Bei den Lickern unterscheidet man zwischen den klassischen Lickersystemen, die aus Emulgatoren, Neutralölen, Neutralfetten und Puffersystemen aufgebaut sind, und den synthetischen und halb-synthetischen Lickersystemen.
- 60

- Für die klassischen Licker kommen Fettungstoffe auf pflanzlicher und tierischer Basis in Frage, wie z.B. Talg, Tran, Spermöl, Rinderklauenöl, Ricinusöl, Olivenöl, Leinol, Stearin, Wollfett; Wachse, wie Bienenwachs, Carnaubawachs oder Montanwachs sowie auch Mineralöl und lineare Chlorparaffine mit
- 65 18—30 C-Atomen und 10—50 Gew.% Kettenchlor in Frage. Um diese klassischen Fettungsmittel als

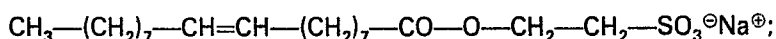
Licker anwenden zu können, bieten sich 2 Möglichkeiten durch teilweise Umsetzung mit Monohydrat oder Schwefelsäure an, sulfonierte halbsynthetische, leicht emulgierbare Systeme herzustellen oder aber mit Emulgatoren oder Emulgatormischungen in Form von nichtionischen oder vorzugsweise anionischen Verbindungen in eine emulgierte Form zu überführen. Heute werden jedoch für die Lederfettung in zunehmendem Maße synthetische Produkte eingesetzt, die Emulgator-Eigenschaften haben und gleichzeitig fettend wirken.

Beispiele für Gruppen synthetischer Verbindungen, die teils in Kombination mit den oben genannten wasserunlöslichen natürlichen und synthetischen Fettungsmitteln, teils auch für sich allein als Licker in erfindungsgemäßen Avivage- und Hydrophobiermitteln enthalten sein können, sind:

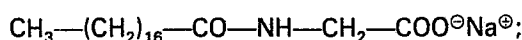
Fettsäureester der β -hydroxyäthansulfonsäure, wie z.B.



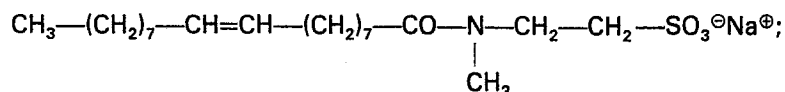
und



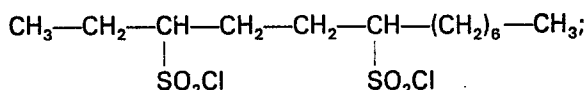
Fettsäurederivate der Aminoessigsäure, wie z.B.



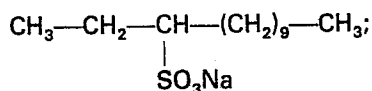
Fettsäuretauride und Fettsäure-N-methyltauride, wie z.B.



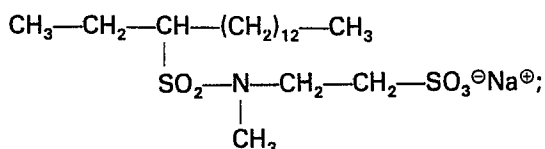
synthetische Sulfochlorierungsprodukte, wie z.B.



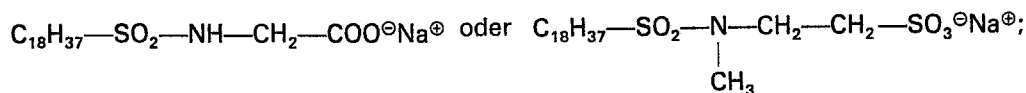
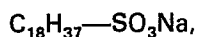
sekundäre Sulfonate-Alkalisalze, wie z.B.



langkettige Sulfamide, wie z.B.



Sulfoxydationsprodukte vorwiegend gesättigter unverzweigter Paraffine, wie z.B.



Alkyl-aryl-sulfonate und Olefinsulfonate.

Die gute Verträglichkeit der in den erfindungsgemäßen Hilfsmitteln enthaltenen Wirkstoffe der Formel I ermöglicht es auch, sie gemeinsam mit Epoxiden der Formel II einzusetzen. Dies ist von besonderem Interesse, wenn die erfindungsgemäßen Mittel für textile Anwendung, d.h. für die Avivage und Hydrophobierung von Zellulose enthaltenden oder aus Zellulose bestehenden Textilmaterialien vorgesehen sind. Für diesen speziellen Einsatzzweck vorgesehene Mittel enthalten von den Epoxiden der Formel II 0,5 bis 5 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile der Hilfsmittelzubereitung. Durch diesen Zusatz wird überraschenderweise noch eine wesentliche Steigerung der Wirkung der erfindungsgemäßen Zubereitungen hinsichtlich der gewünschten Griffverbesserung und der Hydrophobierung des behandelten Textilmaterials erzielt.

Um die Anwendung, die Handhabung und die Dosierung der erfindungsgemäßen Hilfsmittelzubereitungen zu erleichtern, ist es zweckmäßig, den Mischungen aus erfindungsgemäßem Wirkstoff

der Formel I, Emulgator und gegebenenfalls Epoxiden der Formel II noch soviel Wasser oder mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel zuzusetzen, daß die resultierenden Produkte bezüglich des Wirkstoffs der Formel I einen Gehalt von 10 bis 40 Gewichts% haben, d.h., wenn der Bruch

$$\frac{100 \cdot a}{a+b+c+d}$$

einen Wert von 10 bis 40 hat. Die Gewichtsmenge d des zuzusetzenden Wassers oder mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittels richtet sich demnach nach den Mengen, a, b und c der übrigen Bestandteile der Zubereitung und ergibt sich aus der obigen Gleichung zu

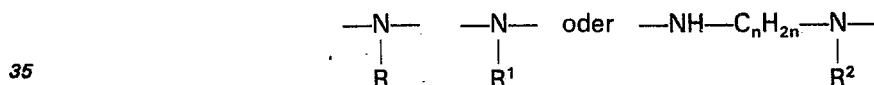
$$d = \frac{100 \cdot a}{(10 \text{ bis } 40)} - (a+b+c).$$

Mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel, die in den erfindungsgemäßen Hilfsmittelzubereitungen enthalten sein können, sind niedere Alkanole, wie beispielsweise Methanol, Äthanol, Propanol, Isopropanol; Ketone, wie Aceton, Diäthylketon, Methyläthylketon; cyclische Äther, wie Tetrahydrofuran oder Dioxan; niedere Säureamide, wie beispielsweise Acetamid oder Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, Glykolmono- oder dimethyläther oder Diglykolmono- oder dimethyläther. Besonders bevorzugt für den angegebenen Zweck wird Wasser. Von den organischen Lösungsmitteln sind die niederen Alkanole, insbesondere Äthanol, und die Propanole bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Avivage- und Hydrophobiermittel werden hergestellt, indem man 80 bis 99, vorzugsweise 95 bis 99, Gew.-teile einer Verbindung der allgemeinen Formel I



worin
R Alkyl oder Alkenyl mit 10 bis 30 C-Atomen,
B einer der zweiwertigen Reste



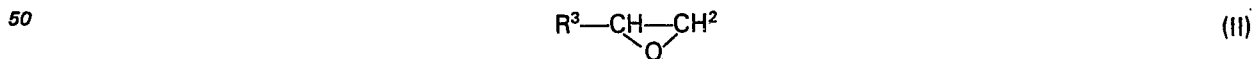
X β -Halogenalkyl oder Alkenyl, mit jeweils 2 bis 4 C-Atomen,
R¹ und R² für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen und
n für 2, 3 oder 4 stehen,
mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 5, Gewichtsteilen eines Emulgators, bestehend aus

100 — 37,5 Gew.% bekannter nichtionischer Emulgatoren,

0 — 50 Gew.% bekannter anionischer Emulgatoren,

0 — 25 Gew.% bekannter Licker und

0 — 5 Gewichtsteilen eines Epoxids der Formel II



worin R³ Alkyl oder Alkenyl mit 15—40 C-Atomen bedeutet, bei Temperaturen von 20—90°C solange verknetet oder verrührt, bis eine homogene Masse entstanden ist und gegebenenfalls durch Zugabe von Wasser oder eines mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittels auf einen Gehalt von 10 bis 40 Gew.% der Verbindung der allgemeinen Formel I einstellt.

Die Zusammensetzung des hierbei verwendeten Emulgators kann in der oben beschriebenen Weise dem für das herzustellende erfindungsgemäße Produkt in Aussicht genommenen Verwendungszweck angepaßt sein. In speziell für den Ledersektor vorgesehenen erfindungsgemäßen Hilfsmittelzubereitungen unterbleibt der Zusatz des Epoxids der Formel II, während bei der Herstellung von erfindungsgemäßen Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Textilsektor vorgesehen sind, ein Zusatz von 0,5 bis 5 Gewichtsteilen, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gewichtsteilen, des Epoxids erfolgt.

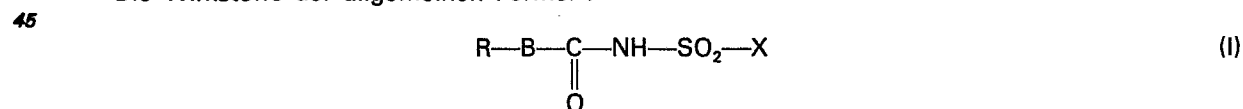
Die Applikation der erfindungsgemäßen Avivage- und Hydrophobiermittel erfolgt in an sich bekannter Weise, wie sie bei der Textilausrüstung bzw. Textilhochveredelung und bei Lederbehandlungs-

- verfahren üblich ist. Demgemäß werden für die Avivage und Hydrophobierung von Zellulose enthaltenden oder aus Zellulose bestehenden Textilmaterialien wäßrige Behandlungsflotten eingesetzt, die 5 bis 50 g/l eines Wirkstoffs der allgemeinen Formel I enthalten. Zweckmäßigerweise wird diese Wirkstoffmenge dem wäßrigen Behandlungsbad in Form der oben beschriebenen erfindungsgemäßen
- 5 Hilfsmittelzubereitungen zugefügt. Dies hat den erheblichen Vorteil, daß die Wirkstoffe der Formel I sofort bei der Zugabe in feine Emulsion bzw. Dispersion übergehen, die auch längerem Stehen bzw. unter den Anwendungsbedingungen des Behandlungsbades beständig sind. Aufgrund der ausgezeichneten Verträglichkeit der in den erfindungsgemäßen Hilfsmitteln enthaltenen Wirkstoffe der Formel I mit anderen bekannten Hilfs- und Veredlungsmitteln für Textilien und Leder kann die Avivage
- 10 und Hydrophobierung auch gleichzeitig mit anderen Nachbehandlungs- bzw. Veredlungsschritten einbadig vorgenommen werden. Zu diesem Zweck können die erfindungsgemäßen Hilfsmittelzubereitungen auch gleichzeitig mit Farbflotten, die anionische Zellulose- oder Lederfarbstoffe enthalten, nebst den dazugehörigen Färbereihilfsmitteln, wie Retarden; Egalisierungsmitteln, Dispergierungsmitteln, Neutralsalzen und gegebenenfalls den pH-Wert der Flotten bestimmenden Zusatzstoffen eingesetzt
- 15 werden. Es ist erstaunlicherweise auch möglich, die erfindungsgemäßen Hilfsmittel in Kombination mit bekannten Textilhochveredlungsmitteln auf der Basis von Aminoplastformaldehyd-Vorkondensaten, die zusammen mit sauren bzw. Säure abspaltenden Kondensationskatalysatoren eingesetzt werden, anzuwenden.

- Die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Hilfsmittelzubereitungen avivierten und hydrophobierten Zellulose enthaltenden oder aus Zellulose bestehenden Textilmaterialien weisen einen hervorragenden flauschigen und wollartigen Griff auf und haben sehr gute wasserabstoßende Eigenschaften. Erfindungsgemäß behandelte Leder zeigen eine sehr weiche, zarte, Oberfläche mit angenehmem Griff und gegenüber unbehandelter Ware ein erheblich vermindertes Wasseraufnahmevermögen und stark reduzierte dynamische Wasseraufnahme.
- 25 Von besonderer Bedeutung ist ferner, daß die genannten vorteilhaften Effekte der erfindungsgemäßen Behandlung sich sowohl auf vegetabilisch gegerbtem als auch auf chromgegerbtem Leder ergeben, daß sie mit gleich guter Wirkung auf Veloursleder verschiedener Herkunft, beispielsweise auf Ziegen- und Schweineveloursleder, anwendbar sind und die erhaltenen Lederoberflächen keinerlei Speckigkeit aufweisen, sondern dem Velour einen samtartigen Griff verleihen und ihn unempfindlich
- 30 gegen hydrophilen Schmutz und Flecken machen, die von wäßrigen farblosen oder farbigen Flüssigkeiten, wie z.B. Fruchtsäfte, Rotwein, Tinte, Blut usw. entstehen können.

- Die Effekte, die bei der erfindungsgemäßen Behandlung auf zellulosehaltigen bzw. aus Zellulose bestehenden Textilmaterialien und auf Leder erhalten werden, haben eine sehr gute Beständigkeit gegen weitere Nachbehandlungsschritte, gegen Wasser, wäßrige Detergentien-Lösungen und Reinigung mit organischen Lösungsmitteln.
- 35 Neben den besonders vorteilhaften Effekten der erfindungsgemäßen Nachbehandlung haben die erfindungsgemäß einzusetzenden Avivage und Hydrophobierungsmittel eine hervorragende Lagerfähigkeit und Beständigkeit in wässrigen Flotten. Das erfindungsgemäße Nachbehandlungsverfahren zur Avivage- und Hydrophobierung von Zellulose enthaltende oder aus Zellulose bestehenden Textil-
- 40 materialien und von Leder sowie die für dieses Verfahren eingesetzten erfindungsgemäßen Hilfsmittelzubereitungen weisen demgemäß eine technisch besonders vorteilhafte Kombination wertvoller Eigenschaften auf und sind in dieser Hinsicht bisher bekannten Verfahren und Hilfsmitteln wesentlich überlegen.

Die Wirkstoffe der allgemeinen Formel I

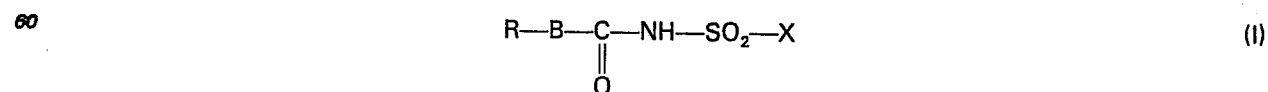


- 50 in denen B ein zweiwertiger Rest der Formel



- mit B¹ = Wasserstoff und R ein langkettiger Alkylrest sind, sind aus der deutschen Offenlegungsschrift 1 545 871 bekannt. Die Verbindungen werden dort zur Herstellung von Tetrahydro-1,2,4-thiadiazin-3-on-1,1-dioxiden eingesetzt. Dieser Druckschrift ist also kein Hinweis auf die vorliegende Erfindung zu entnehmen.
- 55

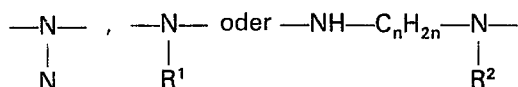
Sulfonylharnstoffe der allgemeinen Formel I



worin

R Alkyl oder Alkenyl mit 10 bis 30 C-Atomen,

- 65 B einer der zweiwertigen Reste



und

- 5 X β -Halogenalkyl oder Alkenyl, mit jeweils 2 bis 4 C-Atomen,
R¹ für Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen,
R² für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen und
n für 2, 3 oder 4 steht,

sind bisher nicht beschrieben worden.

- 10 Diese neuen Sulfonylharnstoffe, die als Wirkstoffe zur Herstellung der erfindungsgemäßen
Avivage- und Hydrophobiermittel eingestetzt werden, stellen ebenfalls einen Teil des Erfindungsgegen-
standes dar.

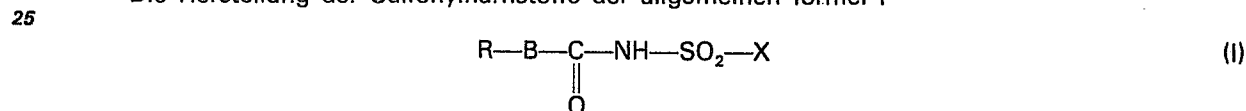
Besonders wertvoll sind solche erfindungsgemäßen Sulfonylharnstoffe der Formel I, in den R Alkyl
oder Alkenyl mit 12 bis 22 C-Atomen ist und insbesondere für Cocosfettalkyl, Talgfettalkyl oder Oleyl,
15 vorzugsweise jedoch für Stearyl, steht.

Ferner sind solche erfindungsgemäßen Sulfonylharnstoffe der Formel I bevorzugt, in denen B
einer der zweiwertigen Reste

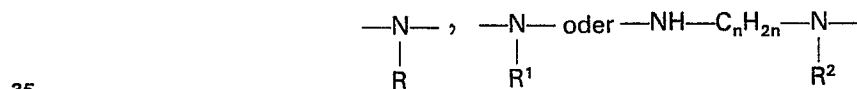


ist, und auch solche, in denen X für β -Chloralkyl mit 2 bis 4 C-Atomen wie z.B. für die β -Chloräthyl-,
 β -Chlorpropyl- oder β -Chlorbutylgruppe steht.

Die Herstellung der Sulfonylharnstoffe der allgemeinen formel I

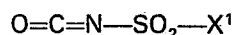


- 30 worin R Alkyl oder Alkenyl mit 10 bis 30 C-Atomen,
B einer der zweiwertigen Reste



und X β -Halogenalkyl oder Alkenyl mit jeweils 2 bis 4 C-Atomen ist,
R¹ für Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen,
R² für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen und
n für 2,3 oder 4 steht, erfolgt in der Weise, daß ein β -Halogenalkyl-sulfonyl-isocyanat mit 2 bis 4 C-

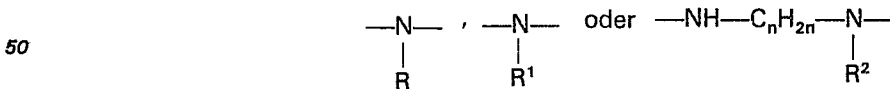
- 40 Atomen im Alkylrest der Formel



worin X¹ β -Halogenalkyl mit 2 bis 4 C-Atomen ist, mit einem Amin der Formel



worin B einer der zweiwertigen Reste



ist,

R Alkyl oder Alkenyl mit 10 bis 30 C-Atomen,
R¹ Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen

- 55 R² Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis C-Atomen ist und
n für 2, 3 oder 4 steht,

im Molverhältnis von etwa 1:1 in einem aprotischen organischen Lösungsmittel bei Temperaturen
zwischen 20°C und 110°C, vorzugsweise zwischen 30°C und dem Siedepunkt des eingesetzten or-
ganischen Lösungsmittels, umgesetzt wird, das Reaktionsprodukt in der üblichen Weise isoliert und,
60 sofern, eine Verbindung der Formel I hergestellt werden soll, in der X Alkenyl ist, in an sich bekannter
Weise anschließend mit wäßrigem Alkali behandelt wird.

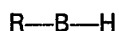
Bevorzugte erfindungsgemäße Sulfonylharnstoffe werden erhalten, wenn nach den angegebenen
Verfahren das β -Halogenalkyl-sulfonyl-isocyanat mit 2 bis 4 C-Atomen im Alkylrest mit einem amin der
Formel



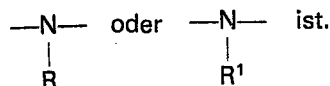
umgesetzt wird, worin

R Alkyl oder Alkenyl mit 12 bis 22 C-Atomen ist und insbesondere Cocosfettalkyl, Talgfettalkyl oder Oleyl, vorzugsweise Stearyl, steht.

Gleichfalls bevorzugte erfindungsgemäße Sulfonylharnstoffe werden erhalten, wenn das β -Halogenalkyl-sulfonyl-isocyanat mit 2 bis 4 C-Atomen im Alkylrest mit einem Amin der Formel



umgesetzt wird, worin
B einer der zweiwertigen Reste



Vorzugsweise verwendet man als β -Halogenalkyl-sulfonyl-isocyanat mit 2 bis 4 C-Atomen im Alkylrest ein β -Chloralkylsulfonyl-isocyanat mit 2 bis 4 C-Atomen im Alkylrest.

Aprotische organische Lösungsmittel, in denen die Umsetzung von β -Halogen-äthylsulphonyl-isocyanaten mit den Aminen der Formel RBH erfolgen kann, sind beispielsweise aliphatische Kohlenwasserstoffe mit bis zu 10, vorzugsweise 7, Kohlenstoffatomen, insbesondere die bei normaler Temperatur flüssigen Vertreter dieser Reihe sowie bei Normaltemperatur flüssige Mischungen dieser Kohlenwasserstoffe, zweckmäßigerweise solche mit Siedepunkten zwischen 50 und 180°C, vorzugsweise zwischen 50 und 100°C, flüssige Halogenkohlenwasserstoffe mit bis zu 6 Kohlenstoff- und bis zu 4 Chloratomen, Benzol, Alkylbenzole mit 1 bis 3 Alkylresten mit je 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und Halogenbenzole, insbesondere Chlorbenzole, mit 1 bis 3 Halogen-, insbesondere Chloratomen.

Beispiele für Lösungsmittel, die für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden können, sind Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Nonan, Decan, Petroläther, Leicht- und Schwerbenzin, Äthylenchlorid, Chloroform, Dichloräthan, Trichloräthylen, Perchloräthylen, Benzol, Toluol, o-, m-, p-Xylol, Äthylbenzol, Diäthylol, Isopropylbenzol, Monochlorbenzol, Monobrombenzol, o-Dichlorbenzol, m-Dichlorbenzol, o-, m- oder p-Chlortoluol.

Für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders geeignete wasserunmischbare organische Lösungsmittel sind die aliphatischen Chlorkohlenwasserstoffe, insbesondere Dichloräthan, Trichloräthylen, Perchloräthylen und die aromatischen Kohlenwasserstoffe, insbesondere Benzol, Toluol, o-, m- und p-Xylol (auch in Form ihrer technischen Gemische), Monochlorbenzol und o-Dichlorbenzol. Besonders bevorzugt wird Monochlorbenzol.

Wird zur Beschleunigung der Reaktion die Durchführung bei Temperaturen oberhalb des Siedepunktes des eingesetzten organischen Lösungsmittels gewünscht, beispielsweise die Ausführung der Reaktion bei 100°C in Benzol, so kann in einem druckfest verschlossenen Gefäß gearbeitet werden.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Sulfonylharnstoffe kann auch ein Überschuß eines der Reaktanten verwendet werden. Auch in diesem Fall erfolgt die chemische Umsetzung im Molverhältnis 1:1, jedoch wird bekanntlich bei Erhöhung der Konzentration eines der Reaktanten die Reaktionsgeschwindigkeit gesetzmäßig erhöht. Ein Nachteil dieser Methode ist darin zu erblicken, daß der eingesetzte Überschuß gegebenenfalls aus dem Reaktionsprodukt entfernt werden muß.

Besonders vorteilhaft ist die Durchführung der Reaktion in der Weise, daß die Reaktionskomponenten, gegebenenfalls jede für sich gelöst, in dem gewünschten organischen Lösungsmittel bei Temperaturen zwischen 20 und 50°C, vorzugsweise 30 und 40°C, allmählich vereinigt werden und die Reaktion nach Abklingen der Wärmetönung durch Erwärmen der Reaktionsmischung zum Sieden zum Abschluß gebracht wird.

Die Isolierung der erhaltenen Umsetzungsprodukte kann in an sich bekannter Weise erfolgen, beispielsweise durch Abdestillieren des Lösungsmittels und gegebenenfalls, sofern es für analytische Zwecke erforderlich ist, Reinigen des erhaltenen Umsetzungsprodukts beispielsweise durch Umkristallisieren.

In ganz analoger Weise, wie es für die neuen erfindungsgemäßen Sulfonylharnstoffe beschrieben ist, können auch die aus der DOS 1 545 871 bekannten Sulfonylharnstoffe, die ebenfalls als Wirkstoffe in den erfindungsgemäßen Avivage- und Hydrophobiermitteln enthalten sein können, hergestellt werden.

Die Behandlung von Textilmaterialien mit den die erfindungsgemäßen Avivage- und Hydrophobiermitteln enthaltenden Behandlungsflotten kann wie üblich erfolgen, beispielsweise durch Imprägnieren auf einem Zwei- oder Dreiwalzen-Foulard, Abquetschen und anschließendem Trocknen bzw. Kondensieren bei Temperaturen von 90 bis 150°C. Die Applikation der erfindungsgemäßen Avivage- und Hydrophobiermittelflotten auf Leder erfolgt, wie in der Lederindustrie allgemein üblich, bei

Temperaturen zwischen 15 und 70°C, vorzugsweise unter dauerndem Walken während 15—60 Minuten im rotierenden Walkfaß, wobei man 2—15% der erfindungsgemäßen Mittel in 20 bis 1000% wäßriger Flotte, bezogen auf das Ledergewicht, einsetzt. Die Behandlung kann jedoch auch durch Einsprühen der Leder mit der Behandlungsflotte, die neben den erfindungsgemäßen Avivage- und Hydrophobiermitteln noch weitere im Rahmen der Lederausrüstung erforderlichen Hilfsmittel, wie beispielsweise Fettungsmittel oder Lacke, enthalten kann, und anschließender Fixierung des erfindungsge-

mäßen reaktiven Wirkstoffs durch eine Hitzebehandlung bei 50 bis 120°C, gegebenenfalls unter Druck, beispielsweise in einer Bügelpresse, erfolgen.

Sehr bequem läßt sich die Lederimprägnierung mit den genannten Sulfoharnstoffen aus heißen oder kalten wäßrigen Lösungen auch in den aus dem Textilbereich bekannten Foulardgeräten vornehmen, die sich in neuerer Zeit auch in der Lederindustrie, bisher vornehmlich zur Lederfärbung, einführen.

Man wendet zwischen 20—300 g/Liter an. Nach dem Imprägnieren und Abquetschen wird das Leder getrocknet und, wie bei der Sprühimprägnierung beschrieben, bei 50—120°C heiß fixiert.

In Ausnahmefällen, besonders dann, wenn es sich um bereits fertig konfektionierte Lederartikel handelt, kann man die wäßrige Lösung des Hydrophobiermittels auch durch Aufbürsten von Hand oder durch Bürstmaschinen durchführen, wobei man das Eindringen der Dispersion in das Lederinnere durch Zusatz von 0—50% eines sogenannten Penetrators, z.B. Butyldiglykol, -pentaglykol, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid usw., unterstützt. Nach dem Trocknen wird wie üblich bei 50—120°C hitzefixiert und der vorübergehend verklebte Velours mit einer harten Bürste im trockenen Zustand wieder aufgerichtet.

Die folgenden Ausführungsbeispiele veranschaulichen die Herstellung und Anwendung der erfindungsgemäßen Avivage- und Hydrophobiermittel sowie die Herstellung der als Wirkstoffe in den erfindungsgemäßen Hilfsmitteln enthaltenen neuen Sulfonylharnstoffe. In der vorliegenden Anmeldung enthaltene Angaben von Teilen sind Gewichtsteile; Prozentangaben bedeuten Gewichtsprozente.

BEISPIEL 1

81,3 g (0,3 Mol) Octadecylamin bei 40°C in 280 ml Toluol gelöst. Zu dieser Lösung werden bei 40°C im Verlauf von 75 Minuten 51,9 g (0,306 Mol) β -Chloräthylsulfonylisocyanat getropft. Dann wird die Reaktion durch einstündiges Kochern unter Rückfluß zu Ende gebracht und zwei Stunden weiter bis zu einer Temperatur von 40—50°C ausgerührt. Anschließend wird das Toluol unter Vakuum abdestilliert. Man erhält so 126,5 g $\sim$ 96% d. Th. rohen N-Octadecyl-N' β -chloräthylsulfonylharnstoff vom Fp. 89—90°C.

Analyse: $C_{21}H_{43}ClSN_2O_3$ (438,5)

Berechnet:	N 6,4%	gefunden:	N 6,3%
	Cl 8,2%		Cl 8,4%
	S 7,4%		S 7,6%

Desgleichen ist es möglich, 55,5 g (0,3 Mol) Laurylamin oder 72,3 g (0,3 Mol) Hexadecylamin mit 51,9 g (0,306 Mol) β -Chloräthylsulfonylisocyanat unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen zu N-Lauryl-N'- β -chloräthylsulfonylharnstoff bzw. zu N-Hexadecyl-N'- β -chloräthylsulfonylharnstoff umzusetzen. N-Lauryl-N'- β -chloräthylsulfonylharnstoff: $C_{15}H_{31}ClSN_2O_3$ (354,5) Fp. 79—80°C

Berechnet:	N 7,8%	gefunden:	N 7,3%
	S 9,0%		S 8,8%
	Cl 10,0%		Cl 9,6%

N-Hexadecyl-N'- β -chloräthylsulfonylharnstoff:

$C_{19}H_{39}ClSN_2O_3$ (410,5) Fp. 83—84°C

Berechnet:	N 6,8%	gefunden:	N 6,4%
	Cl 8,6%		Cl 8,2%
	S 7,8%		S 7,1%

Die nach dem obenbeschriebenen Verfahren hergestellten Verbindungen werden auf folgende Weise in eine erfindungsgemäße Hilfsmittelzubereitung überführt:

200 g N-Octadecyl-N'- β -chloräthylsulfonylharnstoff werden mit 50 g des Umsetzungsproduktes aus 4-Nonylphenol mit 23 Molen Äthylenoxyd bei 65—75°C unter Rühren verschmolzen. Dann werden zu dieser homogenen Schmelze noch 750 g Wasser von 70—80°C langsam zugefügt, eine Stunde bei 70—80°C nachgerührt und die erhaltene Emulsion durch Ausrühren auf Zimmertemperatur fertiggestellt. Anstelle der 750 ml H_2O können auch 750 ml einer Mischung von Äthanol/Wasser 1:1 oder 750 ml Dimethoxyäthan eingesetzt werden.

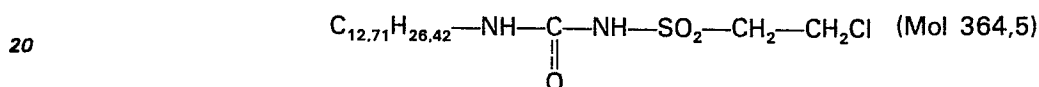
Eine gleichgute Emulsion wird erhalten, wenn man anstelle des Umsetzungsproduktes von 4-Nonylphenol mit 23 Molen Äthylenoxyd die gleiche Menge des Umsetzungsproduktes aus 2.4.6-Tributylphenol mit 30 Molen Äthylenoxyd nimmt.

Ebenso ist es möglich, mit dem Umsetzungsprodukt aus 2-Benzyl-2'-Hydroxydiphenyl mit 15 Molen Äthylenoxyd zu arbeiten.

Eine Emulsion mit extrem hoher Stabilität und hervorragenden anwendungstechnischen Eigenschaften erhält man, wenn 200 g N-Octadecyl-N'-β-chloräthyl-sulfonylharnstoff mit einem Schmelzpunkt von 89—90°C in Form des auf oben beschriebene Weise hergestellten Rohproduktes bei 65—70°C mit 50 g eines Umsetzungsproduktes aus Lanolin mit 20 Molen Äthylenoxyd homogen verschmolzen; zu dieser Schmelze noch 750 g Wasser von 70—80°C langsam zugegeben werden und unter Rühren auf Zimmertemperatur abgekühlt wird.

BEISPIEL 2

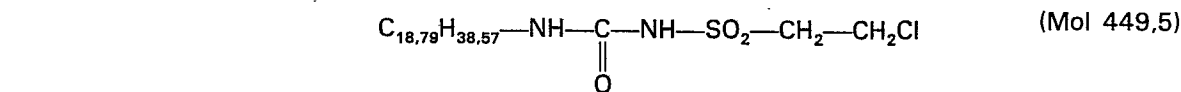
195 g (1 Mol) Cocosfettamin werden bei einer Temperatur von 40—50°C in 500 ml CHCl₃ gelöst und zu dieser Lösung 177,9 g (1,05 Mol) β-Chloräthylsulfonylisocyanat zugetropft. Durch einstündiges Erwärmen auf 50—60°C wird die Umsetzung zu Ende geführt. Vom entstandenen Rohprodukt wird das Chloroform abdestilliert. Die Ausbeute beträgt 360 g 98,7% d. Th. Fp. 75—80°C.



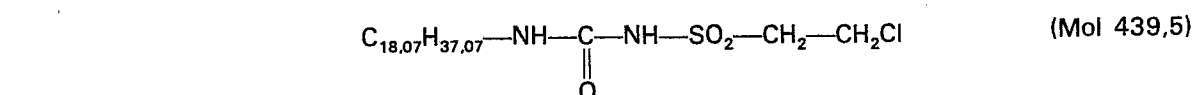
Analyse:

berechnet:	N 7,68%	gefunden:	N 7,5%
	Cl 9,73%		Cl 8,9%
	S 8,78%		S 8,4%

Zu den analogen Verbindungen gelangt man, wenn anstelle von Cocosfettamin 280 g (1 Mol) Oleylamin oder 270 g (1 Mol) Talgfettamin mit 177,9 g (1,05 Mol) β-Chloräthylsulfonylisocyanat umgesetzt werden.



berechnet:	N 6,23%	gefunden:	N 5,8%
	Cl 7,90%		Cl 7,3%
	S 7,12%		S 6,7%



berechnet:	N 6,37%	gefunden:	N 6,19%
	Cl 8,07%		Cl 7,80%
	S 7,28%		S 6,90%

Aus diesen Verbindungen lassen sich wie folgt erfindungsgemäße Hilfsmittelzubereitungen herstellen, die sich mit besonderen Vorteilen für die Avivage und Hydrophobierung von Textilmaterialien eignen:

200 g N-Talgfettalkyl-N'-β-chloräthylsulfonylharnstoff werden mit 40 g des Umsetzungsproduktes aus 1 Mol Oleylalkohol mit 23 Molen Äthylenoxyd und 10 g eines epoxydierten C₃₀-α-Olefins bei einer Temperatur von 70—80°C. unter Rühren verschmolzen. In diese homogene Schmelze werden 750 ml Wasser von 80—90°C eingerührt. Nach einer Nachrührzeit von zwei Stunden wird die erhaltene Emulsion auf Zimmertemperatur ausgerührt.

Zu praktisch gleich guten Emulsionen gelangt man, wenn man anstelle des Umsetzungsproduktes aus Oleylalkohol mit 23 Molen, Äthylenoxyd die gleiche Menge des Umsetzungsproduktes aus Octadecylalkohol mit 30 Molen Äthylenoxyd einsetzt.

BEISPIEL 3

141,5 g (0,5 Mol) N-Methyl-octadecylamin werden bei 40—50°C in Toluol gelöst und dann zu dieser Lösung 88,95 g (0,525 Mol) β -Chloräthylsulfonylisocyanat zugetropft. Nach einer Nachrührzeit von zwei Stunden bei 40—90°C ist die Umsetzung beendet. Durch Abdestillieren des Toluols im
 5 Vakuum erhält man 198,5 g 93,4% d.Th. rohen N-Methyl-N-octadecyl-N'- β -chloräthylsulfonylharnstoff.

Analyse $C_{22}H_{45}N_2O_3S$ (452,5) Fp.: 150—160°C

Berechnet:	N 6,2%	gefunden:	N 6,0%
10	Cl 7,8%		Cl 7,7%
	S 7,1%		S 6,8%

15 Zu analogen Umsetzungsprodukten gelangt man durch Umsetzung von 92,5 g (0,5 Mol) N-Äthyl-decylamin oder von 120,5 g (0,5 Mol) N-n-Butyl-dodecylamin mit 88,95 g (0,525 Mol) β -Chloräthylsulfonylisocyanat.

Durch Verschmelzen von 100 g des oben beschriebenen N-Methyloctadecyl-N'- β -chloräthylsulfonylharnstoff mit 25 g des Umsetzungsproduktes aus Talgfettalkohol mit 11 Molen Äthylenoxyd
 20 unter kräftigem Rühren und anschließen der Zugabe von 375 g Wasser Bei 70—80°C erhält man eine lagerstabile Emulsion mit guten anwendungstechnischen Eigenschaften auf textilem Material und auf Leder.

BEISPIEL 4

25 390,75 g (0,75 Mol) N-Dioctadecylamin werden in 1000ml Äthylenchlorid bei 60—70°C gelöst und 127,1 g (0,75 Mol) β -Chloräthylsulfonylisocyanat gelöst in 150 ml Äthylenchlorid, bei dieser Temperatur zugetropft und 2 Stunden nachgerührt. Durch Abdestillieren des Äthylenchlorids im Vakuum erhält man 498,3 g $\sim$ 96,2% der Theorie rohen N,N-Dioctadecyl-N'- β -chloräthylsulfonylharnstoff.

30 Fp. 104—106°C.

Analyse $C_{39}H_{79}ClN_2O_3S$ (690,5)

Berechnet:	N 4,05%	gefunden:	N 3,8%
35	Cl 5,14%		Cl 4,9%
	S 4,52%		S 4,3%

40 In gleicher Weise ist es möglich 348,75 g (0,75 Mol) N-Di-hexadecylamin mit 127,1 g (0,75 Mol) β -Chloräthylsulfonylisocyanat oder 432,75 g (0,75 Mol) N-Di-eicosylamin mit 127,1 g (0,75 Mol) β -Chloräthylsulfonylisocyanat zu den entsprechenden erfindungsgemäßen Sulfonylharnstoffen umzusetzen.

100 g des oben beschriebenen N-Di-octadecyl-N'- β -chloräthylsulfonylharnstoffs werden mit 25 g des
 45 Umsetzungsproduktes aus 1 Mol Cocosfettalkohol und 25 Molen Äthylenoxyd oder mit 25 g des Umsetzungsproduktes aus 1 Mol Cocosfettalkohol mit 15 Molen Äthylenoxyd bei einer Temperatur von 80—85°C verschmolzen und dann unter Zugabe von 375 g Wasser von 70—80°C zu einer Emulsion ausgerührt.

50 Ebenso ist es möglich, eine gleich gute Emulsion herzustellen, wenn man 25 g des Umsetzungsproduktes aus 4-Benzyl-2'-hydroxydiphenyl bzw. 2-Benzyl-2'-hydroxydiphenyl mit jeweils 12 Molen Äthylenoxyd anstelle des oben erwähnten Umsetzungsproduktes aus 1 Mol Cocosfettalkohol mit 15 oder 25 Molen Äthylenoxyd zur Anwendung bringt.

BEISPIEL 5

55 Ein Baumwollgewebe vom 125g/m² wird mit einer Flotte von 25g/Liter einer nach dem Beispiel 1 hergestellten, erfindungsgemäßen Hilfsmittelzubereitung getränkt, auf 80% Restfeuchtigkeit, abgequetscht und acht Minuten bei 125°C getrocknet.

Das behandelte Gewebe hat einen angenehmen weichen Griff und eine gute Wasserabweisung. Die Griffverbesserung und der erhaltene wasserabweisende Effekt sind gegen Wäsche beständig.

60

BEISPIEL 6

Ein Baumwolle/Polyester-Mischgewebe aus 65 Teilen Baumwolle/35 Teilen Polyester mit einem Gewicht von 100 g oder ein Baumwolle/Polyamid-Mischgewebe mit einem Anteilverhältnis von 80/20 und einem Gewicht von 115 g werden mit einer Flotte getränkt, die 25 g/Liter einer erfindungsgemäßen
 65 Hilfsmittelzubereitung enthält, die auf folgende Weise hergestellt wurde:

Unter kräftigem Rühren werden 100 g des nach dem Beispiel 1 hergestellten N-Octadecyl-N'-β-chloräthyl-sulfonylharnstoffs mit 20 g des Umsetzungsproduktes von 1 Mol Oleylalkohol mit 23 Molen Äthylenoxyd und 5 g eines epoxidierten C₃₀-α-Olefins bei 80—85°C verschmolzen. Dann werden in diese homogene Schmelze 375 g 85—90°C warmes Wasser eingerührt und die feindisperse, stabile Emulsion ausegerührt.

Die mit der Hilfsmittelflotte getränkten Gewebe werden auf 64% oder auf 60% entwässert und acht Minuten bei 125°C getrocknet. Die auf die oben beschriebene Weise behandelten Textilgebilde weisen einen angenehmen weichen Griff auf. Sie zeigen eine gute Wasserabweisung. Die erhaltenen Effekte sind gegen Wäsche beständig.

10

BEISPIEL 7

Die Ausrüstung eines textilen Gewebes, wie sie im Beispiel 5 beschrieben wurde, wird wiederholt, wobei jedoch 25 g/Liter des im Beispiel 3 hergestellten, erfindungsgemäßen Hilfsmittels eingesetzt werden und zusätzlich wird in der Flotte noch 80 g/Liter eines Dimethylol-dihydroxy-äthylenharnstoff zusammen mit 10 g/Liter MgCl₂·6H₂O eingesetzt.

Die so behandelte Ware weist neben durch das Aminoplast-Hochveredlungsmittel hervorgerufenen vorteilhaften Eigenschaften, einen sehr angenehmen, weichen Griff auf und sehr gute Hydrophobie. Die erzielten Effekte sind ausgezeichnet waschbeständig.

20

BEISPIEL 8

In den folgenden Reispielne, die die Anwendung der erfindungsgemäßen Hilfsmittelzubereitungen auf dem Ledersektor veranschaulichen, sind die in Prozent angegebenen Einsatzmengen auf Ledertrockengewicht bezogen. Konzentrationsangaben in Prozent bedeuten Gewichtsprozente.

10 nachchromierte, ostindische Bastardbekleidungsvelourleder mit einem Trockengewicht von 2,6 kg werden mit 100% H₂O, 2% NH₄OH und 0,1—0,2% eines anionischen Emulgators ca. eine Stunde gewalkt. Anschließend werden die Leder mit Wasser von 20°C—25°C fünf Minuten gespült und in einem Gerbfäß mit 100—200% Wasser, 1—2% Ammoniak 25% ig und 10% der im Beispiel 1 beschriebenen erfindungsgemäßen Hilfsmittelzubereitung eine Stunde gewalkt. Nach dieser Zeit wird die Wassermenge auf insgesamt 1000% erhöht und auf 60—70°C erwärmt. In diesem Bad werden die Leder wie üblich mit anionischen Farbstoffen gefärbt und mit Ameisensäure gesäuert, wobei die Säuremenge nicht unter 2% liegen sollte.

Die Leder werden ohne Spülen 24 Stunden auf einen Bock gelegt, anschließend bei 60—70°C getrocknet und schließlich drei bis vier Stunden in einem Walkfaß gemillt.

Die so behandelten Leder zeigen einen seidigen, glatten Velourgriff und haben einen guten Glanzeffekt.

Aufgebrachte Wassertropfen dringen bei einem derartig behandelten Leder innerhalb vier Stunden nicht ein gegenüber einer Eindringzeit von zwei bis vier Minuten bei einem unbehandelten Leder. Die dynamische Wasseraufnahme nach der Scheibchenmethode wird von 140—150% bei einem unbehandelten Leder auf 40—50% reduziert.

Arbeitsvorschrift für die Bestimmung der dynamischen Wasseraufnahme von Leder nach der Scheibchenmethode:

Zu den Bestimmungen werden stets vergleichbare Lederstücke eingesetzt, die möglichst aus einem Lederstück nebeneinander ausgeschnitten worden sind.

Es werden jeweils 3 Lederscheiben von 20 mm φ aus dem Prüfling ausgestanzt.

Die Schnittflächen der Scheibchen werden mit einem Nitrocelluloselack versehen, getrocknet und jedes Stück einzeln gewogen. Anschließend gibt man die 3 Lederproben in eine 50 ml Schüttelflasche, die 250 ml entsalztes Wasser von 20°C enthält und schüttelt 15 Minuten im Schüttelapparat (180 Schüttelfrequenzen pro Minute).

Nach dem Schütteln werden die Proben mit Filterpapier abgetupft und gewogen.

Berechnung der prozentualen Wasseraufnahme:

$$\% \text{ Wasseraufnahme} = \frac{(G_{\text{nass}} - G_{\text{trocken}}) \cdot 100}{G_{\text{trocken}}}$$

55

G_{nass} = Gewicht des nassen Leders

G_{trocken} = Gewicht des trockenen Leders.

60

BEISPIEL 9

20 Hälften von zwischengetrocknetem, chromgegerbtem Spaltvelourleder mit einem Trockengewicht von 60 kg werden mit 1000% Wasser von 35°C, 2% Ammoniak 25% ig und 0,2—0,4% eines anionischen Emulgators ca. eine Stunde in einem Gerbfäß gewalkt. Anschließend werden die Leder mit Wasser von 20—25°C ca. fünf Minuten gespült und mit 100—200% Wasser, 1—2% Ammoniak 25% ig und 5—10% der nach Beispiel 3 hergestellten, erfindungsgemäßen Hilfsmittelzubereitung behandelt.

Der pH-Wert der Flotte sollte am Ende der Behandlung zwischen pH 8—9 liegen. Nach dieser Zeit wird, je nach der gewünschten Nuance, 4—8% Farbstoff pulverförmig zugegeben und nach einer Färbedauer von 30—45 Minuten die Gesamtflotte auf 800—1000% erhöht, auf 60—70°C erwärmt, sowie nach weiteren 30 Minuten Laufzeit wie üblich mit Ameisensäure abgesäuert. Die Menge der

5 Ameisensäure soll die Hälfte des eingesetzten Farbstoffes sein.

Die Leder werden ohne Spülen ca. 24 Stunden aufgebockt, anschließend bei 60—70°C getrocknet und wie üblich fertiggestellt.

Die so behandelten Spaltvelourleder zeigen einen weichen, samtartigen Velourgriff und haben einen guten Glanzeffekt.

10 Die Eindringzeit von aufgetragenen Wassertropfen wird von fünf bis 10 Minuten bei einem unbehandelten Leder auf zwei bis drei Stunden veressert. Die dynamische Wasseraufnahme nach der Scheibchenmethode wird von 80—100% bei einem unbehandelten Leder auf 30—50% reduziert. Dieser Hydrophobieeffekt kann durch eine entsprechend hydrophobe Nachfettung noch weiter gesteigert werden.

15

BEISPIEL 10

10 Hälften eins falzfeuchten, chromgegerbten Rindoberleders mit einer Lederdicke von 0,8—1 mm werden wie üblich neutralisiert, nachgegerbt, gefärbt und hydrophob gefettet.

20 Als Schlußbehandlung werden dem abgesäuerten ca. 60—70°C warmen Färbe- und Fettungsbad 1—3% der nach Beispiel 1 hergestellten erfindungsgemäßen Hilfsmittelzubereitung zugegeben. Vor der Zugabe wird das Hilfsmittel mit Wasser von 20—30°C im Verhältnis 1:3 verdünnt und mit Ammoniak 25%ig auf pH 7,5—8,0 eingestellt. Die Laufzeit im Walkfaß beträgt ca. 10—20 Minuten. Nach dieser Zeit werden die Leder ohne Spülen aufgebockt und wie üblich fertiggestellt.

25 Durch diese als Topfettung anzusehende Schlußbehandlung mit dem reaktiven erfindungsgemäßen Hilfsmittel erhalten die Leder einen wachsartigen, warmen Oberflächengriff mit hydrophobem Effekt. Die Eindringzeit von aufgetragenen Wassertropfen wird von 1—2 Minuten, bei einem unbehandelten Leder, auf 1—2 Stunden, bei einem wie vorstehend beschrieben behandelten Leder, erhöht.

BEISPIEL 11

30 Chromgegerbte, gefärbte und wie üblich fertiggestellte Rindboxleder für Möbelbezug werden mit einem Finish aus thermoplastischen Mischpolymerisaten mit anorganischen oder organischen Pigmenten zugerichtet. Der Auftrag der Produkte auf die trockenen Leder erfolgt mit einer Spritzpistole.

Zur Erzielung einer guten Reib- und Wasserechtheit erhalten diese Leder einen Schlußauftrag mit wasseremulgierbaren Nitrolacken.

35 Ein Zusatz dazu in 100 Teile des Emulsionslackes 10—20 Teile des Hilfsmittels eingerührt, mit Ammoniak 25%ig auf pH 8,0—9,0 eingestellt und mit 100 Teilen Wasser von 20°C auf eine spritzfertige Konzentration verdünnt. Nach ein bis zwei Spritzaufträgen werden die Leder getrocknet und mit einer hydraulischen Bügelpresse bei 70—80°C und 80—150 Atü Druck schlußgebügelt.

40

BEISPIEL 12

131,5 g (0,3 Mol) N-Octadecyl-N'- β -chloräthyl-sulfonylharnstoff werden in 700 ml wasserfreiem Dioxan gelöst und zu dieser Lösung langsam 24 g (0,6 Mol) NaOH gelöst in einer Mischung von 250 g Dioxan und 100 ml H₂O langsam zugegeben. Dann wird drei bis vier Stunden bei 70—80°C gerührt, mit Salzsäure neutralisiert und das Produkt isoliert.

45

Ausbeute: 110 g $\sim$ 91,2% d.Th. N-Octadecyl-N'-vinyl-sulfonylharnstoff. Fp 100—109°C.

Analyse: C₂₁H₄₂N₂O₃ (402,5)

50 Berechnet: N 6,9% gefunden: N 6,3%
S 7,9% S 7,3%

In gleicher Weise ist es möglich, aus 84,9 g (0,3 Mol.) N-Methyloctadecylamin und 50,8 g (0,3 Mol) B-Chloräthyl-isocyanat zunächst den N-Methyl-octadecyl-N'- β -chloräthyl-sulfonylharnstoff und
55 aus diesem gemäß oben beschriebenem Beispiel N-Methyl-octadecyl-N'-vinyl-sulfonyl-harnstoff herzustellen.

BEISPIEL 13

60 Normalgefärbtes Chromspaltvelours (4 kg Abwelkgewicht) mit einer Stärke von 1,5 mm wird in der Durchlauf-Merhzweckmaschine Multimac (System Staub + Co, Lederwerke Mönnedorf/Schweiz, Hersteller Trockentechnik GmbH., Homberg/Niederrhein) bei 60°C mit einer Imprägnierflotte von 50 g/Liter der nach der nach Beispiel 3 hergestellten Dispersion und 20 g/Liter eines 70%igen sulfonierten Fischöls (Derminollicker NBR, Hoechst AG) behandelt. Die Durchlaufzeit des Leders betrug 10 Se-
65 kunden bei einer Bandgeschwindigkeit von 3 m/Minute.

0 000 201

Nach dem Durchlaufen der eingebauten Abquetschwalzen hatte das Spaltleder 980 g der Dispersion aufgenommen.

Das Leder wurde wie üblich bei 80°C heißluftgetrocknet, auf einer Bügelpresse bei 95°C, 30 atü Druck, 5 Sekunden lang hitzefixiert und wie üblich auf einer rotierenden Schleifmaschine mit Schleifpapier 220er Körnung nachgeschliffen.

Man erhält einen samtartigen Veloursgriff mit angenehmem "Schreibeffekt" und gutem Abperlen von aufgeschüttetem Wasser.

BEISPIEL 14

Auf eine fertig konfektionierte Damenhandtasche aus nachchromiertem ostindischen Bastardleder wird mit einer Bürste eine wäßrige Lösung aus 50 g/Liter Imprägniermittel (nach Beispiel 3) und 25 g/Liter Butyldiglykol aufgebracht. Nach dem bei 50°C vorgenommenen Trocknen wird die Tasche 60 Minuten lang in einem Hitzeschränk bei 100°C einer Hitzefixierung ausgesetzt.

Der vorübergehend verklebte Velours wird mit einer Drahtbürste aufgebürstet. Die Tasche erhält durch die Imprägnierbehandlung einen stark verbesserten Veloursgriff mit sehr gutem Abperleffekt für aufgetropftes Wasser.

Mit den erfindungsgemäßen Produkten der in der folgenden Tabelle angegebenen Zusammensetzungen sind ebenfalls hervorragende Avivage- und Hydrophobieeffekte zu erzielen:

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Abkürzungen: VSH = (Vinyl-sulfonyl)-harnstoff; CESH = (β -Chlorathy(1-sulfonyl)-harnstoff;

AEO = Äthylenoxid

0 000 201

Wirkstoff	Emulgator		Epoxid	Lösungsmittel	a : b : c : d
	Bestandteil	% Anteil			
N-Octadecyl-N'-VSH oder N,N-Methyl-octadecyl-N'-VSH	Nonylphenol + 23 Mol AEO $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{-COOCH}_2\text{CH}_2\text{-SO}_3^- \text{Na}^+$ 2,4,6-Tributylphenol + 23 Mol AEO	50 20 30	—	Wasser	200 : 30 : — : 70
N-Octadecyl-N'-VSH oder N,N-Methyl-octadecyl-N'-VSH	Lanolin + 20 Mol AEO $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{-CON-CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ 2,4,6-Tributylphenol + 23 Mol AEO	65 15 20	—	Wasser	150 : 20 : — : 830
N-Octadecyl-N'-VSH	4-Nonylphenol + 23 Mol AEO $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{-SO}_2\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_3^- \text{Na}^+$ 2,4,6-Tributylphenol + 23 Mol AEO	20 25 55	—	Wasser	350 : 55 : — : 595
N,N-Methyl-octadecyl-N'-CESH oder N,N-Äthyl-decyl-N'-CESH oder N,N-(n)-Butyl-dodecyl-N'-CESH	Oleylalkohol + 23 Mol AEO Klaunenol - sulfiert - Sulfierungsgrad 10 % $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_7\text{-CH=CH-(CH}_2)_7\text{-CO-}$ $\oplus \text{Na}^+ \text{O}_3\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-CH}_3$	60 15 25	—	Wasser	300 : 45 : — : 655

Wirkstoff	Emulgator		Epoxid	Lösungsmittel	a : b : c : d
	Bestandteil	% Anteil			
N,N-Methyl-octadecyl-N'-CESH oder N,N-Äthyl-decyl-N'-CESH oder N,N-(n)-Butyl-dodecyl-N'-CESH	Oleylalkohol + 23 Mol AEO $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CO}$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad)\text{Na}^\ominus \text{O}_3\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}$	70 30	-	Wasser	200 : 25 : - : 775
N,N-Methyl-octadecyl-N'-CESH oder N,N-Äthyl-decyl-N'-CESH oder N,N-(n)-Butyl-dodecyl-N'-CESH	Cocosfettalkohol + 25 Mol AEO $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3^\ominus \text{Na}^\oplus$	60 40	-	Wasser	400 : 65 : - : 535
N,N'-Methyl-octadecyl-N'-CESH oder N,N-Äthyl-decyl-N'-CESH oder N,N-(n)-Butyl-dodecyl-N'-CESH	Talgfettalkohol + 11 Mol AEO $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{SO}_2\text{Cl})_2-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$ $\quad \quad \quad \quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{SO}_2\text{Cl} \quad \text{SO}_2\text{Cl}$ $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{SO}_3^\ominus \text{Na}^\oplus)_2-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$ $\quad \quad \quad \quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{SO}_3^\ominus \text{Na}^\oplus \quad \text{SO}_3^\ominus \text{Na}^\oplus$	85 10 5	-	Wasser	200 : 25 : - : 775
N,N-Methyl-octadecyl-N'-CESH oder N,N-Äthyl-decyl-N'-CESH oder N,N-(n)-Butyl-dodecyl-N'-CESH	Talgfettalkohol + 11 Mol AEO Montanwachs $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3^\ominus \text{Na}^\oplus)_2$	85 5 10	-	Wasser	180 : 30 : - : 790

Wirkstoff	Emulgator		Epoxid	Lösungsmittel	a : b : c : d
	Bestandteil	% Anteil			
N,N-Methyl-octadecyl-N'-CESH oder N,N-Äthyl-decyl-N'-CESH oder N,N-(n)-Butyl-dodecyl-N'-CESH	Talgfettalkohol + 11 Mol AEO Bienenwachs $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CO}-\text{NH}-\text{Na}^+ \ominus \text{OOC}-\text{CH}_2-\text{NH}^+$	70 10 20	—	Wasser	250 : 40 : — : 710
N-Octadecyl-N'-CESH oder N-Lauryl-N'-CESH oder N-Hexadecyl-N'-CESH	4-Nonylphenol + 23 Mol AEO $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_{9-12}-\text{CH}_3$ $\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ 2,4,6-Tributylphenol + 23 Mol AEO	60 20	—	Wasser	150 : 5 : — : 845
N-Octadecyl-N'-CESH oder N-Lauryl-N'-CESH oder N-Hexadecyl-N'-CESH	4-Nonylphenol + 18 Mol AEO $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SO}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ CH_3 2,4,6-Tributylphenol + 23 Mol AEO	50 20 30	—	Wasser	125 : 25 : — : 850
N-Octadecyl-N'-CESH oder N-Lauryl-N'-CESH oder N-Hexadecyl-N'-CESH	4-Nonylphenol + 18 Mol AEO $\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ 2,4,6-Tributylphenol + 23 Mol AEO	90 2 8	—	Wasser	300 : 55 : — : 645

Wirkstoff	Emulgator		Epoxid	Lösungsmittel	a : b : c : d
	Bestandteil	% Anteil			
N-Octadecyl-N'-CESH oder N-Lauryl-N'-CESH oder N-Hexadecyl-N'-CESH	4-Nonylphenol + 23 Mol AEO	20	—	Wasser	200 : 50 : — : 750
	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$	5			
	2,4,6-Tributylphenol + 23 Mol AEO	75			
N-Octadecyl-N'-CESH oder N-Lauryl-N'-CESH oder N-Hexadecyl-N'-CESH	4-Nonylphenol + 23 Mol AEO	80	—	Wasser	150 : 75 : — : 775
	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COO}^- \text{Na}^+$	10			
	2,4,6-Tributylphenol + 23 Mol AEO	10			
N-Octadecyl-N'-CESH oder N-Lauryl-N'-CESH oder N-Hexadecyl-N'-CESH	Lanolin + 23 Mol AEO	75	—	Wasser	250 : 25 : — : 725
	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{CO}-\text{N}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$	20			
	2,4,6-Tributylphenol + 23 Mol AEO	5			

0 000 201

BEISPIEL 15

134,5 g (0,5 Mol) Octadecylamin werden bei 40 bis 50°C in 350 ml Toluol gelöst. Zu dieser Lösung werden bei 40 bis 50°C im Verlauf von 90 Minuten 92,66 g (0,505 Mol) 2-Chlorpropyl-sulfonylisocyanat zugetropft. Durch einstündiges Kochen unter Rückflußbedingungen wird die Umsetzung beendet. Anschließend wird unter Vakuum das Toluol abdestilliert.

Man erhält 218,5 g ~95,6% d.Th. an N-Octadecyl-N'-2-chlorpropylharnstoff.

Analyse: $C_{22}H_{45}ClSO_3N_2$ (452,5); Fp: 80 bis 83°C.

	N	Cl	S
berechnet:	6,2%	7,84%	7,07%
gefunden:	5,6%	7,65%	6,80%

In das so hergestellte Rohprodukt werden auf 100 g Rohprodukt 25 g eines Umsetzungsprodukts aus 4-Nonylphenol mit 23 Molen Äthylenoxid eingeschmolzen und durch Zugabe von 375 g Wasser von einer Temperatur von 80 bis 85°C eine feindispersierte Paste des Produkts hergestellt.

In gleicher Weise ist es möglich, anstelle des oben beschriebenen Umsetzungsprodukts aus 4-Nonylphenol mit 23 Molen Äthylenoxid das Umsetzungsprodukt aus 2,4,6-Tributylphenol mit 50 Molen Äthylenoxid zu verwenden, um eine Emulsion gleich guter Stabilität zu erhalten.

BEISPIEL 16

80,7 g (0,3 Mol) Octadecylamin werden bei einer Temperatur von 40 bis 45°C in 300 ml Toluol gelöst. Zu dieser Lösung werden nun bei einer Temperatur von 50 bis 60°C 59,84 g (0,303 Mol) 2-Chlorbutyl-sulfonylisocyanat getropft und 1 Stunde unter Rückflußbedingungen nachgerührt. Nun wird das Toluol im Vakuum abdestilliert.

Es verbleiben: 139 g ~98,3% an Rohprodukt; Fp: 77° bis 79°C. N-Octadecyl-N'-2-chlorbutylharnstoff.

Analyse: $C_{33}H_{47}ClSO_3N_2$ (466,5)

	N	Cl	S
berechnet:	6,0%	7,6%	6,9%
gefunden:	5,6%	7,7%	7,0%

100 g des so erhaltenen Rohprodukts werden mit 20 g eines Umsetzungsprodukts aus Ricinusöl-säure umgesetzt, mit 36 Molen Äthylenoxid verschmolzen und mit 380 g warmen Wasser von 80 bis 85°C mit einem Turbinenrührer verrührt. Es wurde eine feindispersierte Paste mit den erfindungsge-mäßen Eigenschaften erhalten.

BEISPIEL 17

226,25 g (0,5 Mol) N-Octadecyl-N'-β-chlorpropyl-sulfonylharnstoff werden in 1200 ml Dioxan gelöst und bei einer Temperatur von 40 bis 50°C 30 g (0,75 Mol) NaOH, gelöst in einem Gemisch aus 350 g Dioxan und 140 ml Wasser, zugetropft. Dann wird 3 Stunden bei 40 bis 50°C nachgerührt, mit 2n Salzsäure neutralisiert und das Produkt isoliert.

Ausbeute: 198 g ~95,2% d.Th. N-Octadecyl-N'-propenyl-2-sulfonylharnstoff; Fp: 116 bis 118°C.

Analyse: $C_{22}H_{44}SO_3N_2$ (416,0)

	N	S
berechnet:	6,7%	7,7%
gefunden:	6,4%	7,3%

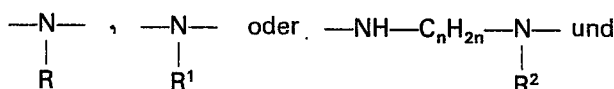
In gleicher Weise ist es möglich, aus 139,5 (0,3 Mol) N-Octadecyl-N'-β-chlorbutyl-sulfonylharnstoff und 18 g (0,45 Mol) NaOH, gelöst in Dioxan/Wasser unter den oben beschriebenen Versuchsbedingungen, N-Octadecyl-N'-butenyl-2-sulfonylharnstoff herzustellen.

Patentansprüche

1. Avivage- und Hydrophobiermittel für Textilmaterialien aus oder enthaltend Zellulose und für Leder, dadurch gekennzeichnet, daß es aus a Gewichtsteilen einer Verbindung der allgemeinen Formel I



10 worin R alkyl oder Alkenyl mit 10 bis 30 C-Atomen, B einer der zweiwertigen Reste



15 X β -Halogenalkyl oder Alkenyl, mit jeweils 2 bis 4 C-Atomen, R¹ und R² für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen sowie n für 2, 3 oder 4 stehen, und b Gewichtsteilen eines Emulgators, bestehend aus 100—37,5% bekannter nichtionischer Emulgatoren, 0—50% bekannter anionischer Emulgatoren und 0—25% bekannter Licker, c Gewichtsteilen eines
20 Epoxids der Formel II



25 worin R³ Alkyl oder Alkenyl mit 15 bis 40 C-Atomen bedeutet, und gegebenenfalls d Gewichtsteilen Wasser oder eines mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittels, wobei a einen Wert von 80 bis 99, b einen Wert von 20 bis 1, c einen Wert von 0 bis 5 und gegebenenfalls

$$\frac{100 \cdot a}{a+b+c+d}$$

einen Wert von 10 bis 40 hat, besteht.

35 2. Avivage- und Hydrophobiermittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß a einen Wert von 95 bis 99 und b einen Wert von 5 bis 1 hat.

3. Avivage- und Hydrophobiermittel gemäß den Ansprüchen 1 und 2 für textile Anwendung, dadurch gekennzeichnet, daß c einen Wert von 0,5 bis 5 hat und der Emulgator 0% Licker enthält.

4. Avivage- und Hydrophobiermittel gemäß den Ansprüchen 1 und 2 für die Anwendung auf
40 Leder, dadurch gekennzeichnet, daß c = Null ist und der Emulgator 5 bis 25% Licker enthält.

5. Avivage- und Hydrophobiermittel gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in der Verbindung der allgemeinen Formel I R Alkyl oder Alkenyl mit 12 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise Stearyl, Cocosfettalkyl, Talgfettalkyl oder Oleyl ist, und B einer der zweiwertigen Reste



ist und X β -Chloralkyl mit 2 bis 4 C-Atomen ist.

50 6. Avivage- und Hydrophobiermittel gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Emulgator als bekannte, nichtionische Emulgatoren solche der allgemeinen Formel III

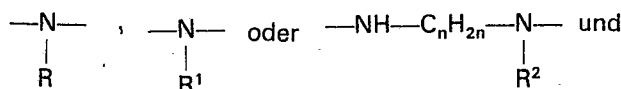


55 enthält, worin A verzweigtes oder unverzweigtes Alkyl oder Alkenyl mit 10 bis 22 C-Atomen, Alkylphenyl mit insgesamt 6 bis 12 C-Atomen in den Alkylresten, verzweigtes oder unverzweigtes Alkanoyl oder Alkenoyl mit 10 bis 22 C-Atomen, Aralkyl mit 7 bis 15 C-Atomen, Aralkylaryl mit 13 bis 25 C-Atomen, Reste der Wollfettbestandteile oder Acyloxyalkyl mit insgesamt 10 bis 30 C-Atomen, R⁴ Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 2 C-Atomen und n eine Zahl zwischen 10 und 60 ist.

60 7. Verfahren zur Herstellung eines Avivage- und Hydrophobiermittels für Textilmaterialien aus oder enthaltend Zellulose und für Leder, dadurch gekennzeichnet, daß man 80 bis 99 Gewichtsteile einer Verbindung der allgemeinen Formel I



worin R Alkyl oder Alkenyl mit 10 bis 30 C-Atomen, B einer der zweiwertigen Reste



X β -Halogenalkyl oder Alkenyl mit jeweils 2 bis 4 C-Atomen ist und R¹ und R² für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen und n für 2, 3 oder 4 stehen, mit 1 bis 20 Gewichtsteilen eines Emulgators, bestehend aus 100 bis 37,5% bekannter nichtionischer Emulgatoren, 0 bis 50% bekannter anionischer Emulgatoren und 0 bis 25% bekannter Licker und 0 bis 5 Gewichtsteilen eines Epoxids der Formel II

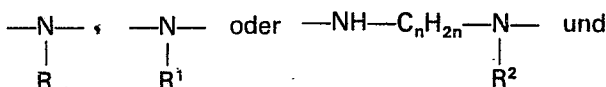


worin R³ Alkyl oder Alkenyl mit 15 bis 40 C-Atomen bedeutet, bei Temperaturen von 20 bis 90°C solange verknetet oder verrührt, bis eine homogene Masse entstanden ist und gegebenenfalls durch Zugabe von Wasser oder eines mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittels auf einen Gehalt von 10 bis 40 Gew.% der Verbindung der allgemeinen Formel I einstellt.

8. Verfahren zum Avivieren und Hydrophobieren von Textilmaterialien aus oder enthaltend Zellulose und von Leder durch Behandeln der Materialien mit wässrigen Flotten, die ein Avivage- und Hydrophobiermittel und die üblichen für Avivage- und Hydrophobierflotten bekannten Hilfsstoffe sowie gegebenenfalls auch Mittel für die Textilhochveredlung oder Licker und/oder Textil- bzw. Lederfarbstoffe und die zum Färben erforderlichen Hilfsstoffe enthalten, bei Temperaturen bis 150°C, dadurch gekennzeichnet, daß der Flotte als Avivage- und Hydrophobiermittel 5 bis 50 g/l eines Sulfonylharnstoffs der allgemeinen Formel I



worin R Alkyl oder Alkenyl mit 10 bis 30 C-Atomen, B einer der zweiwertigen Reste



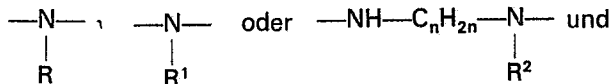
X β -Halogenalkyl oder Alkenyl mit jeweils 2 bis 4 C-Atomen ist und R¹ und R² für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen und n für 2, 3 oder 4 steht, zugesetzt wird.

9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Sulfonylharnstoff der allgemeinen Formel I der Flotte in Form einer Avivage- und Hydrophobiermittel-Zubereitung gemäß Anspruch 1 zugesetzt wird.

10. Sulfonylharnstoffe der allgemeinen Formel I

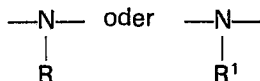


worin R Alkyl oder Alkenyl mit 10 bis 30 C-Atomen, B einer der zweiwertigen Reste



X β -Halogenalkyl oder Alkenyl mit jeweils 2 bis 4 C-Atomen ist und R¹ für Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, R² für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen und n für 2, 3 oder 4 steht.

11. Sulfonylharnstoffe gemäß Anspruch 10 der Formel I, dadurch gekennzeichnet, daß R Co-cosfettalkyl, Talgfettalkyl, Oleyl oder insbesondere Stearyl, und B einer der zweiwertigen Reste

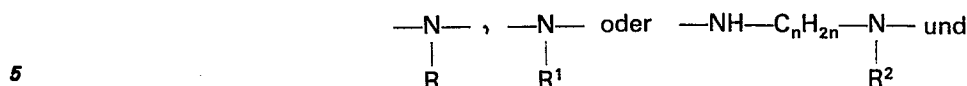


und X β -Chloralkyl mit 2 bis 4 C-Atomen ist.

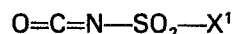
12. Verfahren zur Herstellung von Sulfonylharnstoffen der allgemeinen Formel I



worin R Alkyl oder Alkenyl mit 10 bis 30 C-Atomen, B einer der zweiwertigen Reste



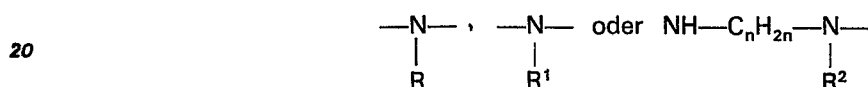
X β -Halogenalkyl oder Alkenyl mit jeweils 2 bis 4 C-Atomen ist, R¹ für Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, R² für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen und n für 2, 3 oder 4 steht, dadurch gekennzeichnet, daß ein β -Halogenalkyl-sulfonylisocyanat mit 2 bis 4 C-Atomen im Alkylrest der Formel



worin X¹ β -Halogenalkyl mit 2 bis 4 C-Atomen ist, mit einem Amin der Formel

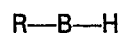


worin B einer der zweiwertigen Reste

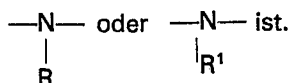


ist R Alkyl oder Alkenyl mit 10 bis 30 C-Atomen, R¹ Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen R² Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen ist und n für 2, 3 oder 4 steht, im Molverhältnis von etwa 1:1 in einem aprotischen organischen Lösungsmittel bei Temperaturen zwischen 20°C und 110°C umgesetzt wird, das Reaktionsprodukt in der üblichen Weise isoliert und, sofern eine Verbindung der Formel I hergestellt werden soll, in der X Alkenyl ist, in an sich bekannter Weise anschließend mit wäßrigem Alkali behandelt wird.

13. Verfahren gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß vorzugsweise ein β -Chloralkyl-sulfonyl-isocyanat mit 2 bis 4 C-Atomen im Alkylrest mit einem Amin der Formel

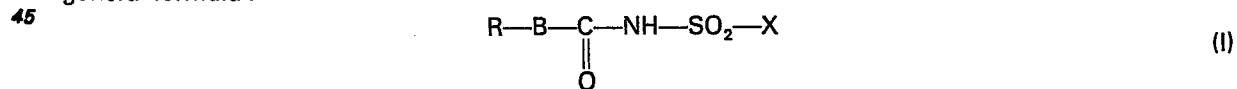


umgesetzt wird, worin R Alkyl oder Alkenyl mit 12 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise Cocosfettalkyl, Talgfettalkyl, Oleyl oder insbesondere Stearyl ist und B einer der zweiwertigen Reste

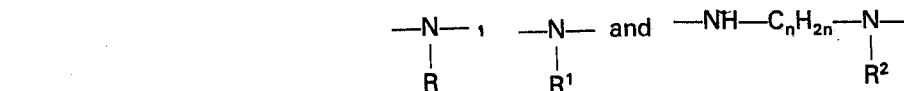


40 Claims

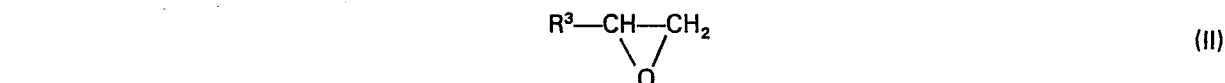
1. A conditioning and water-repellent agent for textile materials consisting of or containing cellulose and for leather, characterised in that it comprises a parts by weight of the compound of the general formula I



wherein R is alkyl or alkenyl having 10 to 30 carbon atoms, B is one of the divalent radicals



wherein R¹ and R² are hydrogen or alkyl having 1 to 4 carbon atoms and n denotes 2, 3 or 4, and X is β -halogenoalkyl or alkenyl each having 2 to 4 carbon atoms, and b parts by weight of an emulsifier comprising 100—37.5% by weight of known non-ionic emulsifiers, 0—50% of known anionic emulsifiers and 0—25% of known fat liquors, c parts by weight of an epoxide of the formula II



wherein R³ is alkyl or alkenyl having 15 to 40 carbon atoms, and optionally d parts by weight of water

or a water-miscible organic solvent, a having a value from 80 to 99, b a value from 20 to 1, c a value from 0 to 5 and optionally

$$\frac{100 \cdot a}{a+b+c+d}$$

a value from 10 to 40.

2. The conditioning and water-repellent agent of claim 1, characterised in that a has a value from 95 to 99 and b has a value from 5 to 1.

3. The conditioning and water-repellent agent of claims 1 and 2 for textile use, characterised in that c has a value from 0.5 to 5 and that the emulsifier contains 0% of fat liquor.

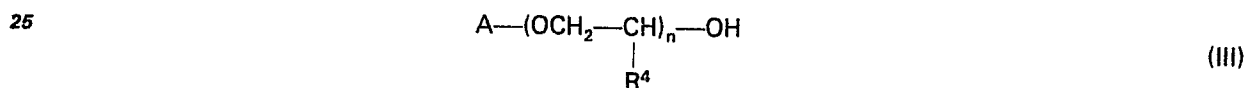
4. The conditioning and water-repellent agent of claims 1 and 2 for use on leather, characterised in that c is zero and that the emulsifier contains 5 to 25% of fat liquor.

5. The conditioning and water-repellent agent of claims 1 to 4, characterised in that in the compound of the general formula I R is alkyl or alkenyl having 12 to 22 carbon atoms, preferably stearyl, coconut fat alkyl, tallow fat alkyl or oleyl and B is one of the divalent radicals



and that X is β -chloroalkyl having 2 to 4 carbon atoms.

6. The conditioning and water-repellent agent of claims 1 to 3, characterised in that the emulsifier contains as known non-ionic emulsifiers such of the general formula III

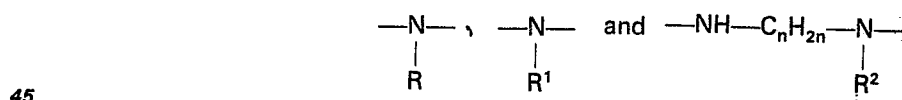


wherein A is branched or unbranched alkyl or alkenyl having 10 to 22 carbon atoms, alkylphenyl with a total of 6 to 12 carbon atoms in the alkyl radicals, branched or unbranched alkanoyl or alkenoyl having 10 to 22 carbon atoms, aralkyl having 7 to 15 carbon atoms, aralkylaryl having 13 to 25 carbon atoms, radicals of the wool grease components or acyloxyalkyl having a total of 10 to 30 carbon atoms, R^4 is hydrogen or alkyl having 1 to 2 carbon atoms and n is a number between 10 and 60.

7. A method of preparing a conditioning and water-repellent agent for textile materials consisting of or containing cellulose and for leather, characterised in that 80 to 99 parts by weight of a compound of the general formula I



wherein R is alkyl or alkenyl having 10 to 30 carbon atoms, B is one of the divalent radicals



and X is β -halogenoalkyl or alkenyl each having 2 to 4 carbon atoms and R^1 and R^2 represent hydrogen or alkyl having 1 to 4 carbon atoms and n represents 2, 3 or 4, are kneaded or stirred with 1 to 20 parts by weight of an emulsifier consisting of 100 to 37.5% of known non-ionic emulsifiers, 0 to 50% of known anionic emulsifiers and 0 to 25% of known fat liquors and 0 to 5 parts by weight of an epoxide of the formula II



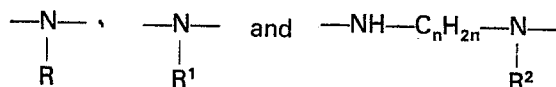
wherein R^3 denotes alkyl or alkenyl having 15 to 40 carbon atoms, at temperatures between 20 and 90°C and until a homogeneous substance is obtained, and are optionally adjusted to a content of 10 to 40 parts by weight of the compound of the general formula I by adding water or a water-miscible organic solvent.

8. A method of conditioning and imparting water repellency to textile materials consisting of or containing cellulose and to leather by treating said textile materials and leather at temperatures up to 150°C with aqueous liquors containing a conditioning and water-repellent agent and the usual auxiliaries known for conditioning and water-repellent liquors as well as optionally agents for the high-grade finishing of textiles or fat liquors and/or textile and leather dyestuffs respectively and the auxiliaries required for dyeing characterised in that 5 to 50 g/l of a sulphonylurea of the general formula I

0 000 201



wherein R is alkyl or alkenyl having 10 to 30 carbon atoms, B is one of the divalent radicals



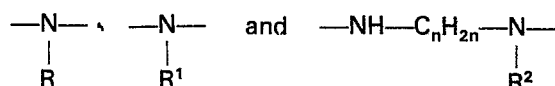
and X is β -halogenoalkyl or alkenyl each having 2 to 4 carbon atoms and R¹ and R² represent hydrogen or alkyl having 1 to 4 carbon atoms and n denotes 2, 3 or 4, are added to the liquor as a conditioning and water-repellent agent.

9. The method of claim 8, characterised in that the sulphonylurea of the general formula I is added to the liquor in the form of a conditioning and water-repellent agent preparation of claim 1.

10. Sulphonylureas of the general formula I

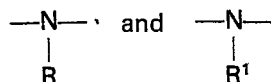


wherein R is alkyl or alkenyl having 10 to 30 carbon atoms, B is one of the divalent radicals



and X is β -halogenoalkyl or alkenyl each having 2 to 4 carbon atoms, and R¹ represents alkyl having 1 to 4 carbon atoms, R² represents hydrogen or alkyl having 1 to 4 carbon atoms and n denotes 2, 3 or 4.

11. Sulphonylureas of formula I and as defined in claim 10, characterised in that R is coconut fat alkyl, tallow fat alkyl, oleyl or in particular stearyl, and B is one of divalent radicals

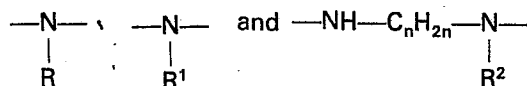


and X is β -chloroalkyl having 2 to 4 carbon atoms.

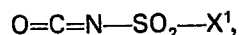
12. A method of preparing sulphonylureas of the general formula I



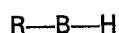
wherein R is alkyl or alkenyl having 10 to 30 carbon atom, B is one of divalent radicals



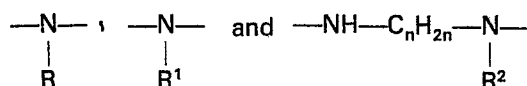
and X is β -halogenoalkyl or alkenyl each having 2 to 4 carbon atoms, and R¹ represents alkyl having 1 to 4 carbon atoms, R² represents hydrogen or alkyl having 1 to 4 carbon atoms, and n represents 2, 3 or 4, characterised in that a β -halogenoalkylsulfonylisocyanate having 2 to 4 carbon atoms in the alkyl radical of the formula



wherein X¹ is β -halogenoalkyl having 2 to 4 carbon atoms, is reacted with the amine of the formula



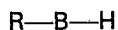
wherein B is one of the divalent radicals



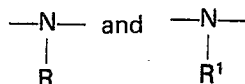
R is alkyl or alkenyl having 10 to 30 carbon atoms, R¹ is alkyl having 1 to 4 carbon atoms, R² is hy-

drogen or alkyl having 1 to 4 carbon atoms, and n denotes 2, 3 or 4, the reaction taking place in a molar ratio of about 1:1 in an aprotic organic solvent at temperatures between 20 and 110°C, and the reaction product is separated in the usual manner and, in case a compound of the formula I in which X is alkenyl is to be prepared, is subsequently treated with aqueous alkali in a manner known per se.

13. The method of claim 12, characterised in that preferably a β -chloroalkylsulfonylisocyanate having 2 to 4 carbon atoms in the alkyl radical is reacted with an amine of the formula

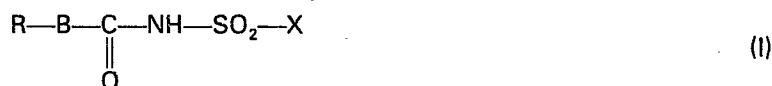


wherein R is alkyl or alkenyl having 12 to 22 carbon atoms preferably coconut fat alkyl, tallow fat alkyl, oleyl or in particular stearyl, and B is one of the divalent radicals

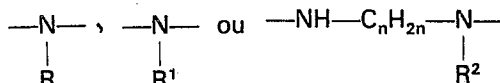


Revendications

1. Agent d'avivage et d'imperméabilisation pour des matières textiles cellulosiques ou contenant de la cellulose et pour du cuir, cet agent étant caractérisé en ce qu'il consiste en (a) parties en poids d'un composé de formule générale (I)



(dans laquelle R est une groupe alkyle ou alcényle ayant 10 à 30 atomes de carbone; B est l'un des radicaux divalents



et X est un groupe bêta-halogénoalkyle ou alcényle ayant chacun 2 à 4 atomes de carbone; R¹ et R² sont chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone et n vaut 2, 3 ou 4) et (b) parties en poids d'un émulsifiant consistant en 100 à 37,5% d'émulsifiants non-ioniques connus, 0 à 50% d'émulsifiants anioniques connus et 0 à 25% de produits connus pour la nourriture du cuir; (c) parties en poids d'un époxyde de formule (II)



(dans laquelle R³ est un groupe alkyle ou alcényle ayant 15 à 40 atomes de carbone) et éventuellement en (d) parties en poids d'eau ou d'un solvant organique miscible à l'eau, a valant 80 à 99, b 20 à 1, c 0 à 5 et, s'il y a lieu, l'expression

$$\frac{100 \cdot a}{a+b+c+d}$$

valant 10 à 40.

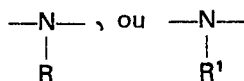
2. Agent d'avivage et d'imperméabilisation selon la revendication 1, caractérisé en ce que a vaut 95 à 99 et b 5 à 1.

3. Agent d'avivage et d'imperméabilisation selon l'une des revendications 1 et 2 pour application sur des textiles, cet agent étant caractérisé en ce que c vaut 0,5 à 5 et l'émulsifiant contient 0% d'un produit pour la nourriture de cuir.

4. Agent d'avivage et d'imperméabilisation selon l'une des revendications 1 et 2, destiné à une application sur le cuir, caractérisé en ce que c est nul et en ce que l'émulsifiant contient 5 à 25% d'un produit pour la nourriture du cuir.

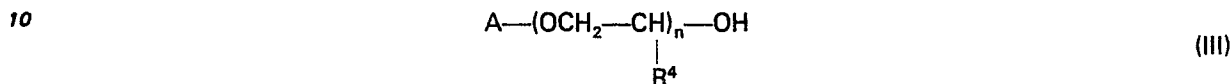
5. Agent d'avivage et d'imperméabilisation selon d'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que, dans le composé de formule générale (I), R est un groupe alkyle ou alcényle ayant 12 à 22 atomes de carbone, de préférence un groupe stéaryle, alkyle de graisse de noix de coco, alkyle de graisse de suif ou oléyle, B est l'une des restes divalents

0 000 201



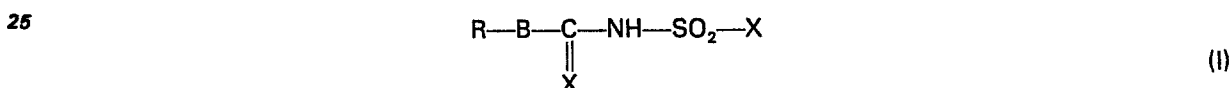
5 atomes de carbone.

6. Agent d'avivage et d'imperméabilisation selon l'une quelconques des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'émulsifiant contient comme émulsifiant non-ionique connu ceux répondant à la formule générale (III)

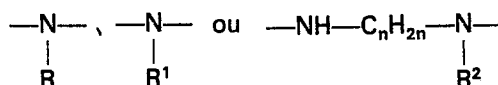


(dans laquelle A représente un groupe alkyle ou alcényle, ramifié ou non, ayant 10 à 22 atomes de carbone, un groupe alkylphényle ayant au total 6 à 12 atomes de carbone dans le groupe alkyle, un groupe alcanoyloyle ou alcénoyloyle, ramifié ou non, ayant 10 à 22 atomes de carbone, un groupe aralkyle ayant 7 à 15 atomes de carbone, un groupe aralkylaryle ayant 13 à 25 atomes de carbone, des restes ayant la composition de la lanoline ou un groupe acyloxyalkyle ayant au total 10 à 30 atomes de carbone, R⁴ est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant 1 ou 2 atomes de carbone, et n est un nombre valant 10 et 60).

7. Procédé pour produire un agent d'avivage et d'imperméabilisation pour les matières textiles cellulosiques ou contenant de la cellulose et pour du cuir, caractérisé en ce qu'on malaxe ou remue 80 à 99 parties en poids d'un composé de formule générale (I)



(dans laquelle R est un groupe alkyle ou alcényle ayant 10 à 30 atomes de carbone, B est l'un des restes divalents

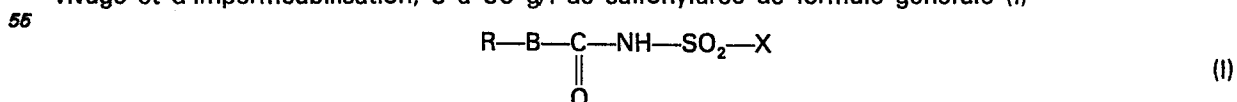


et X un groupe bêta-halogénoalkyle ou alcényle ayant chacun 2 à 4 atomes de carbone, R¹ et R² sont chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, et n vaut 2, 3 ou 4) avec 1 à 20 parties en poids d'un émulsifiant consistant en 100 à 37,5% d'agents émulsifiants non-ioniques connus, 0 à 50% d'agents émulsifiants anioniques connus et 0 à 25% de produits connus pour la nourriture du cuir, et 0 à 5 parties en poids d'un époxyde de formule (II)

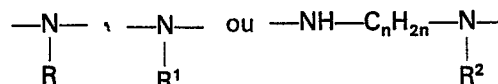


dans laquelle R³ est un groupe alkyle ou alcényle ayant 15 à 40 atomes de carbone) à des températures de 20° à 90°C jusqu'à obtention d'une masse homogène et en ce que éventuellement, par addition d'eau ou d'un solvant organique miscible à l'eau, on ajuste à une velour de 10 à 40% en poids la teneur en le composé de formule générale (I).

8. Procédé pour l'avivage et l'imperméabilisation des matières textiles cellulosiques ou contenant de la cellulose et du cuir, par traitement des matières par des bains aqueux contenant des agents d'avivage et d'imperméabilisation et les adjuvants connus usuels pour les bains d'avivage et d'imperméabilisation et éventuellement aussi des agents pour l'apprêt noble des textiles ou pour la nourriture du cuir ou des colorants pour textiles ou cuirs ainsi que les adjuvants nécessaires à la teinture, à des températures allant jusqu'à 150°C, ce procédé étant caractérisé en ce qu'on ajoute au bain, comme agent d'avivage et d'imperméabilisation, 5 à 50 g/l de sulfonylurée de formule générale (I)



(dans laquelle R est un groupe alkyle ou alcényle ayant 10 à 30 atomes de carbone, B est l'un des restes divalents



est X es un groupe bêta-halogénoalkyle ou alcényle ayant chacun 2 à 4 atomes de carbone, R¹ et R²

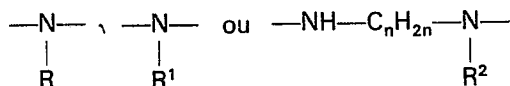
sont chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, et n vaut 2, 3 ou 4).

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu' on ajoute au bain la sulfonylurée de formule générale (I) sous forme d'une préparation pour l'avivage et l'imperméabilisation selon la revendication 1.

10. Sulfonylurée de la formule générale (I)

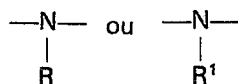


(dans laquelle R est un groupe alkyle ou alcényle ayant 10 à 30 atomes de carbone, B est l'un des restes divalents



et X est un groupe bêta-halogénoalkyle ou alcényle ayant chacun 2 à 4 atomes de carbone, R¹ est un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, R² est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, et n vaut 2, 3 ou 4).

11. Sulfonylurée selon la revendication 10, caractérisé en ce que, dans la formule (I), R représente un group alkyle de graisse de noix de coco, alkyle de graisse de suif, oléyle ou en particulier stéaryle, B est l'un des restes divalents

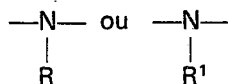


et X est un groupe bêta-chloralkyle ayant 2 à 4 atomes de carbone.

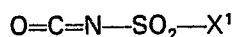
12. Procédé pour produire des sulfonylurées de formule générale (I)



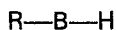
(dans laquelle R est un groupe alkyle ou alcényle ayant 10 à 30 atomes de carbone, B est l'un des restes divalents



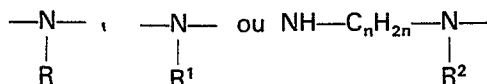
ou $\text{---NH---C}_n\text{H}_{2n}\text{---N---}$ et X est un groupe bêta-halogénoalkyle ou alcényle ayant chacun 2 à 4 atomes de carbone, R¹ est un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, R² un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, et n vaut 2, 3 ou 4), caractérisé en ce qu'on fait réagir un isocyanate de bêta-halogénoalkyl-sulfonyle ayant 2 à 4 atomes de carbone dans son reste alkyle et répondant à la formule:



(dans laquelle X¹ est un groupe bêta-halogénoalkyle ayant 2 à 4 atomes de carbone) avec une amine de formule:



(dans laquelle B est l'un des restes divalents

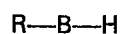


R est un groupe alkyle ou alcényle ayant 10 à 30 atomes de carbone, R¹ est un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, R² est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, et n vaut 2, 3 ou 4), selon un rapport molaire d'environ 1:1 dans un solvant organique aprotique à des températures comprises entre 20°C et 110°C, on isole de façon, usuelle le produit de la réaction et, dans la mesure où l'on doit produire un composé de formule (I) dans laquelle X est un groupe alcényle, on traite ensuite de façon connue avec une solution alcaline aqueuse.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'on fait réagir de préférence un iso-

0 000 201

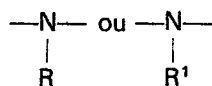
cyanate de bêta-chloralkylsulfonyl, ayant 2   4 atomes de carbone dans le reste alkyle, avec une amine de formule



5

dans laquelle R est un groupe alkyle ou alcényle ayant 12   22 atomes de carbone, de préférence un groupe alkyle de graisse de noix de coco, alkyle de graisse de suif, oléyle ou en particulier stéaryle, et B est l'un des restes divalents

10



15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65