

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: **78101747.0**

⑤① Int. Cl.²: **C 14 C 9/00, C 07 C 127/00,**
D 06 M 13/38

⑱ Anmeldetag: **18.12.78**

③① Priorität: **23.12.77 DE 2757582**

⑦① Anmelder: **CASSELLA Aktiengesellschaft, Hanauer Landstrasse 526, D-6000 Frankfurt am Main 61 (DE)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **11.07.79**
Patentblatt 79/14

⑦② Erfinder: **Hudec, Gustav, Ostring 29, D-6231 Schwalbach/ Taunus (DE)**
Erfinder: **Keil, Karl-Heinz, Dr., Konrad-Adenauer-Strasse 26, D-6050 Offenbach-Bieber (DE)**
Erfinder: **Köhler, Volker, Am Schillertempel 1, D-6272 Niedernhausen/ Taunus (DE)**
Erfinder: **Rosenbusch, Kurt, Dr., Loreley Strasse 16, D-6000 Frankfurt/ Main 80 (DE)**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **BE CH DE FR GB IT**

⑦④ Vertreter: **Urbach, Hans-Georg, Dr., Hanauer Landstrasse 526, D-6000 Frankfurt am Main 61 (DE)**

⑤④ **Avivage- und Hydrophobiermittel für Textilmaterialien und für Leder, Verfahren zur Herstellung der Mittel und ihre Verwendung zur Avivage und zum Hydrophobieren von Textilien und Leder.**

⑤⑦ Die Avivage- und Hydrophobiermittel für Textilmaterialien und für Leder bestehen aus 10 bis 35 Gew.% einer Verbindung der allgemeinen Formel I



worin

R lineares oder verzweigtes Alkyl oder Alkenyl mit 14–22 C-Atomen, m eine Zahl von 1,0 bis 1,5 bedeutet und n = 2–m ist; b Gew.% bekannter nichtionischer und c Gew.% bekannter anionischer Emulgatoren, wobei gilt:

b = 0 bis 10

c = 0 bis 3 und b + c = 0,5 bis 10;

0 bis 5 Gew.% eines Epoxids der Formel II



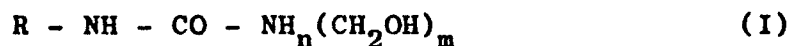
worin R¹ Alkyl oder Alkenyl mit 15 bis 40 C-Atomen bedeutet; 0 bis 25 Gew.% bekannter Licker und 25 bis 89,5 Gew.% Wasser oder eines mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittels.

EP 0 002 773 A2

Ref. 3110

Avivage- und Hydrophobiermittel für Textilmaterialien und für Leder, Verfahren zur Herstellung der Mittel und ihre Verwendung zur Avivage und zum Hydrophobieren von Textilien und Leder.

Die vorliegende Erfindung betrifft Avivage- und Hydrophobiermittel für Textilmaterialien aus oder enthaltend Zellulose und für Leder, bestehend aus 10 bis 35 Gew.% einer Verbindung der allgemeinen Formel I



worin

R lineares oder verzweigtes Alkyl oder Alkenyl mit 14 - 22 C-Atomen und

m eine Zahl von 1,0 bis 1,5 bedeuten und

n = 2 - m ist;

b Gew.% bekannter nichtionischer und

c Gew.% bekannter anionischer Emulgatoren, wobei gilt

b = 0 bis 10

c = 0 bis 3 und b+c = 0,5 bis 10;

0 bis 5 Gew.% eines Epoxids der Formel II



worin

R¹ Alkyl oder Alkenyl mit 15 bis 40 C-Atomen bedeutet;

0 bis 25 Gew.% bekannter Licker und

25 bis 89,5 Gew.% Wasser oder eines mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittels, ihre Herstellung und Verwendung.

BAD ORIGINAL

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 Kanzigwerden. 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 Alkyrest, wie sie z.B. in der schweizer Patentschrift 130 881 oder dem deutschen Reichspatent 546 406 beschrieben 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 Vergilbungseigung 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 Carbo-
namid oder Harnstoff-Gruppierungen enthaltenden Avivagemittel erzielt.

Neben der Avivagewirkung ist es häufig erwünscht, eine Hydrophobierung des Textilmaterials bzw. des Leders herbeizuführen. Bekannte 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 Temperatu-

ren 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.

Aus der US-Patentschrift 2,361,185 ist es unter anderem bekannt, Monomethylolverbindungen von längerkettigen Alkylharnstoffen (genannt wird Octadecyl-ureido-methanol) oder ein Gemisch aus den entsprechenden Alkylharnstoffen selbst und Formaldehyd in Gegenwart saurer Katalysatoren mit aliphatischen Alkoholen, wie Methanol, Äthanol, Isopropanol oder Octanol, umzusetzen. Die so erhaltenen Äther werden z.B. als Textilweichmacher empfohlen. Es hat sich aber gezeigt, daß diese Produkte auf Zellulosefasern einen unbefriedigend schmierigen Griff ergeben.

Zur Überwindung dieses Nachteils sollen gemäß der Deutschen Auslegeschrift 23 20 302 Gemische aus

- a) wenigstens einem Mono- und/oder Dimethylolalkylharnstoff mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und
- b) wenigstens einem Butyläther eines Mono- und/oder Dimethylolalkylharnstoffes mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, in denen das Gewichtsverhältnis a : b von 2 : 1 bis 1 : 2 beträgt,

eingesetzt werden. Derartige teilverätherte Produkte weisen jedoch den Nachteil auf, daß vor ihrer Fixierung auf dem Substrat zunächst die Äthergruppe wieder abgespalten werden muß. Dies erfolgt durch eine thermische Behandlung in Gegenwart relativ hoher Mengen von Säuren oder Säure abgebenden Produkten. Dies kann bei empfindlichen Textilmaterialien bereits zu einer Schädigung der Fasern, z.B. zur Spaltung von Zellulosemolekülen und damit einer Verringerung der Faserfestigkeit, oder zu einer Veränderung der Textur evtl. im Textilmaterial enthaltener synthetischer Fasern führen. Weitere Schwierigkeiten beim Einsatz

dieser Produkte ergeben sich, wenn gleichzeitig eine Textilhochveredelung auf Basis von Methylolmelamin- bzw. Methylolharnstoffen durchgeführt werden soll. Hierbei können durch die drastischen Fixierbedingungen dieser bekannten Avivagemittel Überhärtungen des Textilhochveredelungsmittels eintreten, die zu einer erheblichen Beeinträchtigung des Warengriffes führen können.

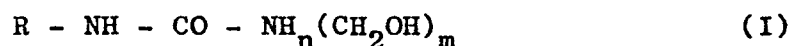
Aus der Deutschen Auslegeschrift 1 934 177 sind als Weichmacher Umsetzungsprodukte aus mindestens 3 Mol Formaldehyd und 1 Mol N-Alkylharnstoff oder N-Alkylbiuret-Verbindungen mit etwa 14 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest bekannt. Bei der Applikation dieser Produkte auf hochwertigen Textilmaterialien und auf Leder wird jedoch ein viel zu harter Warengriff erhalten, und darüber hinaus sind auch die mit solchen Verbindungen und den üblichen Emulgatoren hergestellten anwendungsfertigen Emulsionen nicht genügend lagerstabil und können nicht mit der für den technischen Einsatz erforderlichen Feinverteilung hergestellt werden.

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. Darüber hinaus 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 bestehen aus 10 bis 35 Gew.% einer Verbindung der allgemeinen Formel I



worin

R lineares oder verzweigtes Alkyl oder Alkenyl mit 14 - 22 C-Atomen und

m eine Zahl von 1,0 bis 1,5 bedeuten und

n = 2-m ist;

b Gew.% bekannter nichtionischer und

c Gew.% bekannter anionischer Emulgatoren,

wobei gilt

b = 0 bis 10

c = 0 bis 3 und b+c = 0,5 bis 10;

0 bis 5 Gew.% eines Epoxids der Formel II



worin R¹ Alkyl oder Alkenyl mit 15 bis 40 C-Atomen bedeutet;

0 bis 25 Gew.% bekannter Licker und

25 bis 89,5 Gew.% Wasser oder eines mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittels.

Besonders günstige Eigenschaften besitzen erfindungsgemäße Hilfsmittel mit 10 bis 25 Gew.% des Wirkstoffs der Formel I und 1 bis 5 Gew.% nichtionischer und anionischer Emulgatoren.

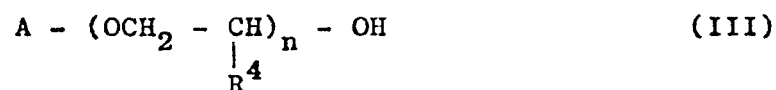
Die langkettigen Alkylreste R der in den erfindungsgemäßen Hilfsmittelzubereitungen enthaltenen Wirkstoffe der Formel I mit 14 bis 22 Kohlenstoffatomen sind vorzugsweise nur schwach verzweigt oder linear. Beispiele für Alkylreste, die in den Wirkstoffen der Formel I für R stehen können, sind: Decyl, Undecyl, Duodecyl, 8-Äthyl-decyl(10), Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, 6-Hexyl-duodecyl(12), Nonadecyl, Eicosyl, Heneicosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Triacontyl.

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 Palmöl entsprechen. Reste R, die für eine derartige Gruppe von Alkylresten stehen, werden üblicherweise mit Talgfett-alkyl, Cocosfett-alkyl usw. bezeichnet. So besteht beispielsweise "Stearyl-alkyl" 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.

Besonders günstig verhalten sich die erfindungsgemäß einzusetzen- den Wirkstoffe der Formel I im Hinblick auf ihre gemeinsame Verwendung mit anderen für die Textil- oder Leder-Behandlung bzw. -Veredelung erforderlichen Mitteln und im Hinblick auf ihre Emulgierbarkeit mit nichtionischen und anionischen Emulgatoren 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, 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 die in den erfindungsgemäßen Avivage- und Hydrophobiermitteln enthaltenen Kombinationen nichtionischer und anionischer Emulgatoren dem eventuell ins Auge gefaßten Hauptanwendungsbereich des Mittels anzupassen. Die in den erfindungsgemäßen Avivage- und Hydrophobiermittel enthaltenen an sich bekannten nichtionogenen Emulgatoren, lassen sich unter der allgemeinen Formel III



worin

A unverzweigtes Alkyl oder Alkenyl mit 10 bis 22 C-Atomen, Alkylphenyl, Dialkylphenyl, Trialkylphenyl mit insgesamt 4 bis 12 C-Atomen in den Alkylresten,

R⁴ Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 2 C-Atomen und

n eine Zahl zwischen 8 und 14 ist,

zusammenfassen .

Nichtionische Emulgatoren der oben angegebenen allgemeinen Formel III werden erhalten durch Umsetzung von hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen AOH mit 8 bis 14 Molen Alkylenoxiden wie Butylen-, Propylen- und vorzugsweise Äthylenoxid.

Hydroxylgruppenhaltige organische Verbindungen AOH, die zur Herstellung der in den erfindungsgemäßen Hilfsmittelzubereitungen 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 Fettsäuregemischen, wie sie in der Cocosfettsäure bzw. Talgfettsäure vorliegen, ableiten, und Synthesealkohole mit einer C₁₀ bis C₁₅-Alkylkettenverteilung; Alkylphenole, Dialkylphenole oder Trialkylphenole mit 4 - 9 C-Atomen in den einzelnen Alkylresten und mit insgesamt 4 - 12 C-Atomen in allen Alkylresten zusammen, wie beispielsweise p-tert.-Butylphenol, p-Nonylphenol, Tri-iso-propyl- und Tri-iso-butylphenole, beispielsweise 2,4,6-Tri-(n)-butylphenol, 2,4,6-Tri-iso-butylphenol oder 2,4,6-Tri-tert.-butylphenol.

Erfindungsgemäße Hilfsmittelzubereitungen, die vorzugsweise für textile Anwendung vorgesehen sind, enthalten im wesentlichen, vorzugsweise ausschließlich, nichtionische Emulgatoren. Erfindungsgemäße Hilfsmittelzubereitungen, die speziell für den Einsatz auf dem Ledersektor vorgesehen sind, enthalten vorwiegend oder sogar ausschließlich bekannte anionische Emulgatoren. Bekannte, bei den technischen Lederbearbeitungsverfahren eingesetzte anionische 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 veränderte Fettsäuren mit 10 - 50 C-Atomen, wie z.B. Fettsäuretauride, -oxäthansulfonate; Alkylarylsulfonsäure bzw. ihre Salze mit einem Alkylrest mit 5 bis 30 C-Atomen.

Weitere anionische Emulgatoren, die mindestens eine -OSO₃H- oder eine -SO₃H-Gruppe enthalten, sind z.B. die Schwefelsäurehalbester von nichtionischen Emulgatoren auf der Basis von Äthylenoxid-Addukten an OH-Gruppen enthaltende organische Verbindungen, die gegebenenfalls anschließend durch Neutralisation mit anorganischen Basen, wie z.B. NaOH, Na₂CO₃ oder mit organischen Aminen, wie z.B. Diäthanolamin, Äthanolamin oder Triäthanolamin, in die Salze überführt wurden. Als Ausgangsverbindungen auf

Äthylenoxid-Basis kommen dabei die folgenden in Frage:

Umsetzungsprodukte von 4-Nonylphenol, 2,4,6-Tritertiärbutylphenol, 4-Benzyl-2'-hydroxy-diphenyl, 2-Benzyl-2'-hydroxy-diphenyl mit 8 - 30 Molen Äthylenoxid,

Umsetzungsprodukte äthoxylierter Alkanole auf der Basis von natürlichen Produkten, wie Stearylalkohol, Cocosfettalkohol, Talgfettalkohol und Oleylalkohol mit 8 - 30 Molen Äthylenoxid. Es ist auch möglich, Emulgatoren einzusetzen, die erhalten werden, wenn Stearoylchlorid, Oleylchlorid oder Cocosfettsäurechlorid mit Taurin oder N-Methyltaurin zu den entsprechenden Tauriden umgesetzt werden.

Die die oben beschriebenen Emulgatoren wie auch Gemische dieser Emulgatoren enthaltenden erfindungsgemäßen Mittel besitzen sehr gute anwendungstechnische Eigenschaften und zeigen eine optimale Feinverteilung der emulgierten Wirksubstanzen und damit eine hohe Lagerstabilität der Emulsionen. Insbesondere hat sich gezeigt, daß es durch die Kombination der nichtionischen mit den anionischen Emulgatoren, die in ihrem Molekül mindestens eine $-\text{OSO}_3\text{H}$ - oder eine $-\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe in Form der Alkali-, NH_4^+ - oder Alkylammoniumsalze besitzen, gelingt, die Feinverteilung der beanspruchten Wirksubstanzen soweit zu steigern, daß bei Verdünnungen auf 1 bis 0,1 %-Lösungen kolloidale Lösungen entstehen.

Besonders bevorzugt für die Kombination mit anionischen Emulgatoren sind nichtionische Emulgatoren der allgemeinen Formel III, worin A unverzweigtes oder wenig verzweigtes Alkyl oder Alkenyl mit 10 - 22 C-Atomen ist.

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 Gew.%. 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.

Erfindungsgemäße Hilfsmittelzubereitungen, die auf Leder appliziert werden sollen, sind vorzugsweise frei von Epoxiden der Formel II.

Es ist mit den erfindungsgemäßen Hilfsmittelzubereitungen auch möglich, gleichzeitig mit der Avivage und Hydrophobierung des Leders, die Fettung des Leders mit einem Fett-Licker vorzunehmen. In diesem Falle ist es auch möglich, in die erfindungsgemäßen Hilfsmittelzubereitungen direkt zumindest 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 95,0 bis 37,5 Gewichts% bekannten nichtionischen Emulgatoren, 0 bis 50 Gewichts% bekannten anionischen Emulgatoren und 5 bis 25 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.

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.

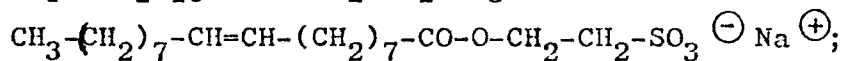
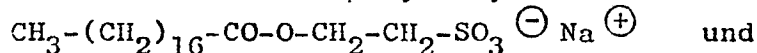
Bei den Lickern unterscheidet man zwischen den klassischen Lickersystemen, die aus Emulgatoren, Neutralölen, Neutralfetten und Puffersystemen aufgebaut sind, und den synthetischen und halbsynthetischen Lickersystemen.

Für die klassischen Licker kommen Fettungsstoffe auf pflanzlicher und tierischer Basis in Frage, wie z.B. Talg, Tran, Spermol, Rin-

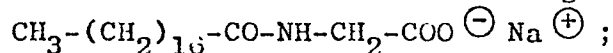
derklauenöl, Ricinusöl, Olivenöl, Leinöl, Stearin, Wollfett; Wachse, wie Bienenwachs, Carnaubawachs oder Montanwachs sowie auch Mineralöl und lineare Chlorparaffine mit 18 - 30 C-Atomen und 10 - 50 Gew.% Kettenchlor in Frage. Um diese klassischen Fettungsmittel als Licker anwenden zu können, bieten sich 2 Möglichkeiten durch teilweise Umsetzung mit Monohydrat oder Schwefelsäure an, sulfonierte halbsynthetische, leicht emulgierbare Systeme herzustellen oder aber mit Emulgatoren oder Emulgatorgemischen 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:

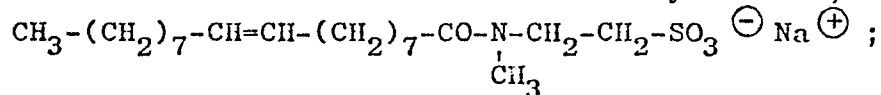
Fettsäureester der β' hydroxyäthansulfonsäure, wie z.B.



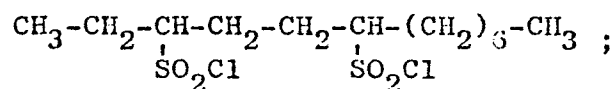
Fettsäurederivate der Aminoessigsäure, wie z.B.



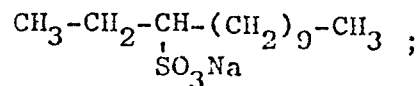
Fettsäuretauride und Fettsäure-N-methyltauride, wie z.B.



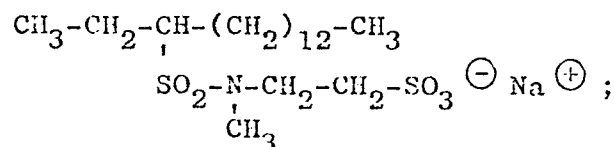
synthetische Sulfochlorierungsprodukte, wie z.B.



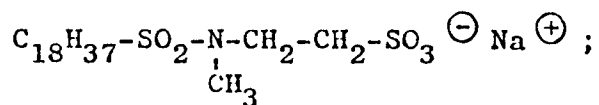
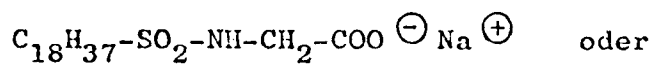
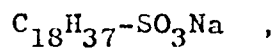
sekundäre Sulfonate - Alkalisalze, wie z.B.



langkettige Sulfamide, wie z.B.



Sulfoxydationsprodukte vorwiegend gesättigter unverzweigter Paraffine, wie z.B.



Alkyl-aryl-sulfonate und Olefinsulfonate.

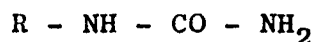
Erfindungsgemäße Hilfsmittelzubereitungen, die für die textile Anwendung vorgesehen sind, enthalten zweckmäßigerweise keine Licker.

Um die Anwendung, die Handhabung und die Dosierung der erfindungsgemäßen Hilfsmittelzubereitungen zu erleichtern, ist es zweckmäßig, den Mischungen aus erfindungsgemäßigem 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 75 Gew.% haben.

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 Herstellung der erfindungsgemäßen Avivage- und Hydrophobiermittel kann im Prinzip durch Homogenisierung der als Hauptwirkstoffe der Zubereitung anzusehenden N-Methylol-N'-alkylharnstoffen der Formel I mit den nichtionischen und/oder anionischen Emulgatoren der oben beschriebenen Art und, sofern die Herstellung speziell für Textilmaterialien oder Leder besonders geeigneter Avivage- und Hydrophobiermittel gewünscht wird, mit Epoxiden der Formel II bzw. bekannten Lickern erfolgen.

Zweckmäßigerweise werden jedoch die N-Methylol-N'-alkylharnstoffe der Formel I unmittelbar vor der Herstellung der erfindungsgemäßen Zubereitungen durch Methylolierung der entsprechenden N-Alkylharnstoffe der Formel IV



(IV)

hergestellt. Die Methylolierung kann im Prinzip nach allen bekannten Methoden durch Umsetzung der Harnstoffderivate mit Formaldehyd oder Formaldehyd abspaltenden Mitteln bei Temperaturen zwischen Zimmertemperatur und ca. 150°C durchgeführt werden. Besonders vorteilhaft können Harnstoffe der Formel IV methyloliert werden durch Umsetzung mit Paraformaldehyd in der Schmelze oder mit wäßriger Formaldehydlösung in einem mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittel. Die Reaktionstemperaturen liegen bei diesem Verfahren zwischen 60 und 150°C. Bei der Durchführung der Methylolierungsreaktion in der Schmelze arbeitet man vorzugsweise zwischen 100 und 130°C, bei der Durchführung im inerten mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittel wird mit Rücksicht auf eine möglichst hohe Reaktionsgeschwindigkeit in der Nähe des Siedepunktes des Lösungsmittels, insbesondere bei Rückflußtemperatur der Reaktionsmischung, gearbeitet. Als wäßrige Formaldehydlösung wird zweckmäßigerweise die handelsübliche konzentrierte wäßrige Formaldehydlösung mit einem Gehalt von ca. 39 % Formaldehyd eingesetzt. Geeignete inerte mit Wasser nicht mischbare organische Lösungsmittel, die für die Durchführung der Methylolierung geeignet sind, sind beispielsweise Erdölfraktionen mit einem Siedepunkt zwischen 60 und 150°C, vorzugsweise 80 und 110°C, Halogenkohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen, Perchloräthylen, Dichloräthan oder Tetrachloräthan, insbesondere aber aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol und die Xylole sowie Halogenkohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Monochlorbenzol. Bei Verwendung organischer Lösungsmittel mit niedrigeren Siedepunkten, insbesondere Siedepunkten unterhalb 60°C, wie beispielsweise Chloroform oder Methylenchlorid, ist eine wesentliche Verlängerung der Methylolierungsdauer in Kauf zu nehmen.

Es ist bekannt, daß Methylolierungsreaktionen durch Säuren und Basen katalysiert werden. Für die Herstellung der Verbindungen der Formel I ist es vorteilhaft, unter den beispielsweise im Französischen Patent 1 374 705 beschriebenen pH-Werten zwischen 5 und 9, vorzugsweise zwischen 7 und 8,5, zu arbeiten. Der pH-Wert von 5 bis 9 kann durch Zusatz schwacher organischer oder anorganischer Säuren oder Basen zu dem Methylolierungsgemisch eingestellt werden. Der bevorzugte pH-Bereich von 7 bis 8,5 wird durch Zusatz schwacher anorganischer oder organischer Basen erreicht. Geeignete anorganische Basen sind beispielsweise Natriumhydrogencarbonat oder Natriumcarbonat in Form konzentrierter wäßriger Lösungen. Besonders vorteilhaft ist der Einsatz organischer nicht methylolierbarer Basen. Als solche kommen insbesondere gerucharme wenig flüchtige tertiäre Amine, wie z.B. Triäthanolamin, N-Methylmorpholin, N- β -Hydroxyäthylmorpholin, N-Methylthiomorpholin, N- β -Hydroxyäthylthiomorpholin und N,N-Dimethyläthanolamin in Betracht. Nach beendeter Methylolierung können die Verbindungen der Formel I, die in der Schmelze erhalten wurden, direkt ohne weitere Reinigungsoperation zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zubereitungen verwendet werden. Bei der Durchführung der Methylolierung im organischen Lösungsmittel wird dieses nach Beendigung der Methylolierung zusammen mit dem in der wäßrigen Formaldehydlösung enthaltenen Wasser azeotrop abdestilliert.

Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, dem Reaktionsgemisch vor oder während der Methylolierungsreaktion einen Teil oder die gesamte Menge der in die erfindungsgemäßen Avivage- und Hydrophobiermittel einzuarbeitenden Emulgatoren zuzusetzen. Hierbei werden nach Beendigung der Methylolierungsreaktion und gegebenenfalls Abdestillieren von organischem Lösungsmittel und Wasser direkt in Wasser emulgierbare Produkte erhalten, die eine besonders gute Feinverteilung der N-Methylol-N'-alkylharnstoffe der Formel I aufweisen und eine außerordentlich hohe Beständigkeit und hervorragende Wirksamkeit besitzen.

Die Herstellung der N-Methylol-N'-alkylharnstoffe der Formel I aus den N-Alkylharnstoffen der Formel IV kann auch unmittelbar im Anschluß an die Herstellung dieser Harnstoffe aus den entsprechenden Alkylisocyanaten erfolgen. Besondere Vorteile bietet dieses Vorgehen, wenn die Methylolierung in einem organischen Lösungsmittel durchgeführt wird. In diesem Fall ist es zweckmäßig, für die Umsetzung der Isocyanate mit Ammoniak zu den Harnstoffen der Formel IV und für die anschließende Methylolierung der Harnstoffe das gleiche organische Lösungsmittel zu verwenden. Man kann in diesem Fall die Reaktionsmischungen, die bei der Umsetzung der Isocyanate mit NH_3 erhalten wurden, für die anschließende Methylolierung ohne Zwischenisolierung der Harnstoffe der Formel IV einsetzen.

Die Menge des bei der Methylolierung einzusetzenden Formaldehyds bzw. Paraformaldehyds richtet sich nach dem gewünschten Methylolierungsgrad m der herzustellenden Methylolalkylharnstoffe der Formel I. Der Methylolierungsgrad m soll zwischen 1 und 1,5 liegen. Dementsprechend verwendet man pro Mol des Harnstoffs der Formel IV mindestens 1 bis 1,5 Mol Formaldehyd bzw. Paraformaldehyd. In der Regel ist ein Überschuß von 20 - 50 % notwendig.

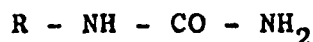
Je nachdem, ob die Methylolierung bereits in Gegenwart eines Teils oder der Gesamtmenge der in den erfindungsgemäßen Avivagemitteln enthaltenen Emulgatoren durchgeführt worden ist, werden Produkte erhalten, die keinen Emulgator oder eine Teilmenge oder die Gesamtmenge der Emulgatoren enthalten. Nach Abschluß der Methylolierungsreaktion werden dann die restlichen Emulgatormengen sowie gegebenenfalls Epoxide der Formel II oder bekannte Licker mit den Produkten der Methylolierungsreaktion homogenisiert und schließlich die erhaltenen Produkte durch Zusatz von Wasser oder mit Wasser mischbarer organischer Lösungsmittel auf einen gesamten Feststoffgehalt von 10 bis 75 % eingestellt. Zur Herstellung von je 100 g erfindungsgemäßer Avivage- und Hydrophobiermittel werden 0 bis 10 Gewichtsteile nichtionischer und 0 bis 3 Gewichtsteile anionischer Emulgatoren eingesetzt, wobei die Gesamtmenge der Emulgatoren 0,5 bis 10 Gewichtsteile beträgt.

Die Menge des zur Herstellung von 100 Gewichtsteilen eines erfindungsgemäßen Avivage- und Hydrophobiermittels einzusetzenden Harnstoffs der Formel IV ergibt sich aus der Menge a des darin enthaltenen N-Methylol-N'-alkylharnstoffs der Formel I, indem man diese Menge mit dem Faktor $\frac{M}{M+30m}$, worin M das Molgewicht

des eingesetzten Alkylharnstoffs der Formel IV und m der Methylolierungsgrad ist, multipliziert.

Sollen die herzustellenden erfindungsgemäßen Avivagemittel vorzugsweise für Textilmaterialien eingesetzt werden, so werden vorteilhafterweise außer den obengenannten Emulgatoren noch Epoxide der Formel II, worin R die obengenannten Bedeutungen hat, in einer Menge von 0 bis 5 Gewichtsteilen für je 100 Gewichtsteile erfindungsgemäßer Avivage- und Hydrophobiermittel eingearbeitet. Sollen erfindungsgemäße Produkte hergestellt werden, die vorzugsweise für die Anwendung auf Leder vorgesehen sind, so werden keine Epoxide der Formel II in die Zubereitungen eingearbeitet, jedoch ist es dann vorteilhaft, bekannte Licker in einer Menge von 0 bis 25 Gewichtsteilen, bezogen auf je 100 Gewichtsteile herzustellender Avivagemittel, einzuarbeiten und zu homogenisieren. Die Einarbeitung und Homogenisierung der Einzelbestandteile der erfindungsgemäßen Avivage- und Hydrophobiermittel geschieht in an sich bekannter Weise durch Verkneten oder Verrühren im plastischen oder geschmolzenen Zustand. In der Regel ist hierzu eine Temperatur zwischen 50 und 120°C, vorzugsweise 60 bis 100°C, erforderlich. Besonders vorteilhaft arbeitet man mit einem Schnellrührer, mit dem man die Festkomponenten zunächst im oberen Teil des angegebenen Temperaturbereichs homogenisiert und anschließend im mittleren bis unteren Teil des angegebenen Temperaturbereichs allmählich, in der Regel im Verlauf von 20 bis 200 Minuten, die gewünschte Menge Wasser bzw. mit Wasser mischbaren Lösungsmittels, vorzugsweise vorgewärmt etwa auf die Temperatur der vorgelegten Feststoffmischung, zudosiert.

Gemäß den obigen Ausführungen werden demnach die erfindungs-
gemäßen Avivagemittel hergestellt, indem man $\frac{a \cdot M}{M+30m}$ Gewichts-
teile eines Harnstoffs der Formel IV



(IV)

mit mindestens der m-fachen Molmenge von entweder Paraformaldehyd,
gerechnet als Formaldehyd, in der Schmelze oder wäßriger Formal-
dehydlösung in Gegenwart eines mit Wasser nicht mischbaren inerten
Lösungsmittels in Gegenwart von

h Gewichtsteilen bekannter nichtionischer und

p Gewichtsteilen bekannter anionischer Emulgatoren

unter an sich bekannten Bedingungen methyloliert,

ein gegebenenfalls vorhandenes mit Wasser nicht mischbares

inertes Lösungsmittel abdestilliert und den Rückstand mit

(b - h) Gewichtsteilen bekannter nichtionischer und

(c - p) Gewichtsteilen bekannter anionischer Emulgatoren,

d Gewichtsteilen eines Epoxids der obigen Formel II und

e Gewichtsteilen bekannter Licker

im plastischen oder geschmolzenen Zustand homogenisiert und

anschließend

f Gewichtsteile Wasser oder eines mit Wasser mischbaren organi-

schen Lösungsmittels unter ständiger Zumischung zufügt und erneut

homogenisiert, wobei gilt

$$a + b + c + d + e + f = 100$$

$$a = 10 \text{ bis } 35$$

$$b = 0 \text{ bis } 10$$

$$c = 0 \text{ bis } 3$$

$$b + c = 0,5 \text{ bis } 10$$

$$d = 0 \text{ bis } 5$$

$$e = 0 \text{ bis } 25$$

$$f = 25 \text{ bis } 89,5,$$

$$h \leq b \quad \text{und} \quad p \leq c.$$

Die Applikation der erfindungsgemäßen Avivage- und Hydrophobiermittel erfolgt in an sich bekannter Weise, wie sie bei der Textilausrüstung bzw. Textilhochveredelung und bei Lederbehandlungsverfahren 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 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 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 Retardern, Egalisiermitteln, Dispergiermitteln, Neutralsalzen und gegebenenfalls den pH-Wert der Flotten bestimmenden Zusatzstoffen eingesetzt werden. Es ist erstaunlicherweise auch möglich, die erfindungsgemäßen Hilfsmittel in Kombination mit bekannten Textilhochveredlungsmitteln auf der Basis von Amino-plastformaldehyd-Vorkondensaten, die zusammen mit sauren bzw. Säure abspaltenden Kondensationskatalysatoren eingesetzt werden, anzuwenden.

Die Behandlung von Textilmaterialien mit den die erfindungsgemäßen Avivage- und Hydrophobiermittel 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 erfindungsgemäßen 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 erfindungsgemäßen Hilfsmitteln aus heißen oder kalten wäßrigen Lösungen auch in den aus dem Textildereich 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, Dimethylsulfoxyd usw., unter-

stützt. Nach dem Trocknen wird wie üblich bei 50 - 120^o C hitzefixiert und der vorübergehend verklebte Velours mit einer harten Bürste im trockenen Zustand wieder aufgerichtet.

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.

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 Velours einen samtartigen Griff verleihen und ihn unempfindlich 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.

Neben den besonders vorteilhaften Effekten der erfindungsgemäßen Nachbehandlung haben die erfindungsgemäß einzusetzenden Avivage- und Hydrophobiermittel eine hervorragende Lagerfähigkeit und Beständigkeit in wäßrigen Flotten. Das erfindungsgemäße Nachbehandlungsverfahren zur Avivage- und Hydrophobierung von Zellu-

lose enthaltenden oder aus Zellulose bestehenden Textilmaterialien 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 folgenden Ausführungsbeispiele veranschaulichen die Herstellung und Anwendung der erfindungsgemäßen Avivage- und Hydrophobiermittel sowie die Herstellung der als Wirkstoffe in den erfindungsgemäßen Hilfsmitteln enthaltenen N-Methylol-N'-alkyl-harnstoffe der Formel I. In der vorliegenden Anmeldung enthaltene Angaben von Teilen sind Gewichtsteile; Prozentangaben bedeuten Gewichtsprocente.

Beispiel 1

312 g (1 Mol) N-Octadecyl-Harnstoff werden unter N_2 -Atmosphäre bei einer Temperatur von 120 - 130°C aufgeschmolzen, mit 3 g Triäthanolamin als Katalysator versetzt und im Verlauf von 1 - 2 Stunden 39 g (1,3 Mol) Paraformaldehyd zugegeben. Dabei tritt unter Wärmetönung Reaktion unter Lösung des Paraformaldehyds ein. Das erhaltene rohe Produkt hat einen Schmelzbereich von 60 - 62°C, nach der Umkristallisation aus Dioxan einen Fp. von 67 - 69°C.

Ausbeute: 338 g

Analyse: HCHO (gebunden)

berechnet: 8.77 % bezogen auf 1 Mol

gefunden: 10,2 % $\sim$ 1,16 Mol $-CH_2OH$ -Gruppen

Freier HCHO < 0,1 %

NMR-Daten des aufgenommenen Produkts, Lösungsmittel $CDCl_3$

3 H - CH_3 -Gruppe bei 0,9 ppm

32 H - (CH_2) -Gruppen bei 1 - 2 ppm

2 H - $CH_2-NH-C-$ bei 3,2 ppm
 $\parallel$
 O

2 H - $NH-CH_2-O-$ bei 4,5 ppm

3 H - beweglich

Beispiel 2

- a) 30 g des in Beispiel 1 hergestellten N-Methylol-N'-octadecylharnstoffs werden bei einer Temperatur von 90 - 100°C mit 6 g eines Umsetzungsproduktes aus 2,4,6-Tri-tert.-butylphenol mit 9 Molen Äthylenoxid und 1,5 g eines Epoxidwachses, das durch Oxydation eines C₃₀- α -olefins hergestellt worden ist, verschmolzen. Man rührt dann 20 Minuten intensiv mit einem Schnellrührer und gibt langsam 112,5 ml warmes Wasser zu. Dann wird 1 Stunde bei 60 - 70°C nachhomogenisiert und auf 20 - 30°C im Bad ausgerührt.

Die erhaltene Emulsion zeichnet sich durch eine hervorragende Lagerstabilität aus.

Verwendet man zur Herstellung der Emulsion anstelle des oben eingesetzten Umsetzungsproduktes von 2,4,6-Tri-tert.-butylphenol mit 9 Molen Äthylenoxid die gleiche Menge des Umsetzungsproduktes aus 2,4,6-Tri-tert.-butylphenol mit 25 Molen Äthylenoxid, so erhält man ein Produkt mit einer extrem kurzen Lagerstabilität von höchstens einem Tag. Anstelle von 2,4,6-Tri-tert.-butylphenol können auch 2,4,6-Tri-iso-butylphenol oder 2,4,6-Tri-n-butylphenol mit dem gleichen Ergebnis verwendet werden.

Gemäß den folgenden Absätzen b) und c) werden ebenfalls erfindungsgemäße Avivagemittel mit ausgezeichneten anwendungstechnischen Eigenschaften, wie Gießbarkeit, Emulsionsstabilität und Wirksamkeit erhalten.

- b) 30 g des gemäß Beispiel 1 erhaltenen Reaktionsproduktes werden bei einer Temperatur von 90 bis 100°C mit 7,5 g eines Umsetzungsproduktes aus 1 Mol Oleylalkohol mit 10 Molen Äthylenoxid verschmolzen und mit einem Schnellrührer 112,5 ml warmes H₂O eingerührt. Anschließend wird noch 1 Stunde bei 90 - 100°C weitergerührt und dann unter langsamem Abkühlen die erhaltene Emulsion auf eine Temperatur von 20 - 30°C ausgerührt.

- c) In gleicher Weise ist es möglich, anstelle des Umsetzungsproduktes aus Oleylalkohol mit 10 Molen Äthylenoxid mit der gleichen Menge eines Umsetzungsproduktes aus Oleylalkohol mit 8 Molen Äthylenoxid oder auch aus Oleylalkohol mit 13 Molen Äthylenoxid zu verschmelzen.

Beispiel 3

Ein Baumwollgewebe von 125 g/m^2 wird mit einer Flotte von 25 g/Liter einer nach dem Beispiel 2 hergestellten Emulsionszubereitung getränkt, auf 80 % Restfeuchtigkeit abgequetscht und acht Minuten bei 125°C getrocknet.

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

Beispiel 4

44,85 g (0,152 Mol) Octadecylisocyanat werden in 269,1 ml technischem Toluol gelöst und bei $35 - 40^\circ\text{C}$ 2,6 g (0,152 Mol) gasförmiges NH_3 bis zur alkalischen Reaktion des Ansatzes eingeleitet. Danach werden 0,35 g Triäthanolamin, 11,25 g eines Umsetzungsproduktes aus Oleylalkohol mit 10 Molen Äthylenoxid und 17,54 g (0,228 Mol) 39%iger wäßriger HCHO -Lösung zugegeben und zum Rückfluß erhitzt. Dann wird 2 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und anschließend am Wasserabscheider 13,1 ml H_2O abdestilliert. Schließlich wird von dem erhaltenen Umsetzungsprodukt das Toluol zunächst unter Normaldruck und zuletzt im Wasserstrahlvakuum bei 14 - 15 Torr quantitativ abdestilliert.

Fp. $52 - 57^\circ\text{C}$

Ausbeute: 63,7 g

Analyse: HCHO (gebunden):

gefunden 8.3 % ~ Methylierungsgrad 1.2

berechnet auf Produkt mit Emulgator

freier $\text{HCHO} < 0,1 \%$

36 g des so hergestellten Produkts werden bei einer Temperatur von 90 bis 100°C mit 1,5 g eines Epoxidwachses, das durch Epoxidierung eines C₃₀- α -olefins hergestellt worden ist, verschmolzen und bei dieser Temperatur mit 112,5 ml H₂O langsam verrührt. Dann wird noch 1 Stunde weiter mit einem Schnellrührer gerührt und die entstandene feindisperse Emulsion langsam auf Raumtemperatur ausgerührt.

Beispiel 5

Ein Baumwolle/Polyester-Mischgewebe aus 65 Teilen Baumwolle und 35 Teilen Polyester mit einem Gewicht von 100 g/m², oder ein Baumwolle/Polyamid-Mischgewebe mit einem Faserverhältnis von 80/20 und einem Gewicht von 115 g/m² wird mit einer Flotte getränkt, die 25 g/Liter einer gemäß Absatz b) hergestellten Emulsionszubereitung enthält. Die getränkten Gewebe werden auf 64 % oder auch auf 60 % abgequetscht und acht Minuten bei 125°C getrocknet. Die auf die oben beschriebene Weise behandelten Textilgewebe weisen einen angenehmen weichen Griff auf. Sie zeigen eine gute Wasserabweisung, und die gefundenen Effekte sind gegen Feinwäsche bei 60°C beständig.

Beispiel 6

Die Ausrüstung eines textilen Gewebes, wie sie im Beispiel 5 beschrieben wurde, wird wiederholt, wobei jedoch neben 25 g/Liter des im Beispiel 4 hergestellten Hilfsmittels noch zusätzlich 80 g/Liter eines Dimethylol-dihydroxy-äthylenharnstoffs zusammen mit 10 g/Liter Mg Cl₂ · 6 H₂O eingesetzt werden. Die auf diese beschriebene Weise behandelte Ware weist neben den durch das Aminoplast-Hochveredlungsmittel hervorgerufenen Eigenschaften einen sehr angenehmen weichen Griff auf und hat eine sehr gute Hydrophobie bei hervorragender Waschbeständigkeit.

Beispiel 7

47,8 g (0,2 Mol) Tetradecylisocyanat werden in 280 ml technischem Toluol gelöst und bei einer Temperatur von 35 - 40°C 3,4 g (0,2 Mol) gasförmiges NH_3 -Gas bis zu einer alkalischen Reaktion des Ansatzes (pH-Wert, gemessen im Toluol/ H_2O -Gemisch, 9,5) eingeleitet.

Nun werden 0,35 g N-Dimethyläthanolamin, 23,08 g (0,3 Mol) an wäßriger 39%igen Formaldehyd-Lösung und 11,95 g eines Umsetzungsproduktes aus Talgfettalkohol mit 14 Molen Äthylenoxid zuzugeben. Dann wird 4 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und anschließend am Wasserabscheider 17 ml Wasser abgetrennt. Das Lösungsmittel Toluol wird zunächst bei Normaldruck und später im Vakuum vollständig abdestilliert.

Fp. 47 - 49 °C

Ausbeute: 72 g

Analyse: HCHO (gebunden)

gefunden: 11.96 % ~ Methylolierungsgrad 1.5

berechnet auf Rohprodukt mit Emulgator

30 g des erhaltenen Destillationsrückstandes werden bei einer Temperatur von 60 bis 70°C aufgeschmolzen und durch Zugabe von 120 ml heißen Wassers auf einen Endgehalt von 20 % eingestellt.

Eine Emulsion von den gleichen anwendungstechnischen Eigenschaften erhält man, wenn man anstelle des oxäthylierten Talgfettalkohols das Umsetzungsprodukt eines Synthesealkohols mit einer Alkylkette von C_9 - C_{12} und 10 Molen Äthylenoxyd als Emulgator zur Anwendung bringt.

Beispiel 8:

80,75 g (0,25 Mol) Eicosylisocyanat werden in 350 ml technischem Toluol gelöst und bei einer Temperatur von 50 - 60°C langsam 4,25 g (0,25 Mol) flüssiges NH_3 in einem Druckgefäß unter Rühren zugegeben. Nach einer Nachrührzeit von 30 Minuten wird der N-Eicosyl-harnstoff isoliert.

Dieses Zwischenprodukt wird in einen 500 ml Dreihalskolben mit Rührer und Thermometer und Rückflußkühler nach Suspension in 200 ml Toluol überführt. Jetzt fügt man 31 g des Schwefelsäure-Halbesters eines Umsetzungsproduktes aus 1 Mol Stearylalkohol mit 12 Molen Äthylenoxid, 0,2 g N-Methylmorpholin und schließlich 27 g (0,35 Mol) wäßriger 39 %iger Formaldehyd-Lösung zu. Dann wird 4 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, anschließend das H_2O und das Lösungsmittel abdestilliert.

Die erhaltene emulgatorhaltige rohe Schmelze wird durch Zusatz von heißem H_2O unter kräftigem Rühren mit einem Schnellrührer in eine 30%ige wäßrige Emulsion überführt.

In gleicher Weise kann man aus den oben beschriebenen Zwischenprodukt und 200 ml Toluol unter Zufügen von 31 g des Schwefelsäure-Halbesters eines Umsetzungsproduktes aus 1 Mol Stearylalkohol mit 12 Molen Äthylenoxyd, 58,7 g eines 70%igen sulfonierten Fischöls^(®) (Derminollicker NBR, HOECHST AG), 0,2 g N - Methylmorpholin und 27 g (0,35 Mol) 39%iger wäßriger Formaldehyd-Lösung eine Zubereitung für die Avivierung und Hydrophobierung für Leder herstellen.

Diese Zubereitung zeichnet sich durch eine ausgezeichnete Lagerstabilität und hervorragende Griffverbesserung der Leder aus, ohne daß auf den behandelten Materialien eine sog. "Speckigkeit" beobachtet wird.

Beispiel 9:

140,4 g (0,4 Mol) Docosylisocyanat werden in 400 ml Xylol gelöst und 6,8 g (0,4 Mol) gasförmiges NH_3 -Gas bis zu einer alkalischen Reaktion des Ansatzes eingeleitet (pH-Wert, gemessen in einem Toluol/ H_2O -Gemisch, 9,2).

Nun werden 1,5 g Triäthanolamin zugesetzt und anschließend noch 34,6 g (0,45 Mol) 39%ige wäßrige Formaldehyl-Lösung zugefügt. Dann wird 4 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, anschließend Wasser und das Xylol abdestilliert.

Ausbeute: 157 g rohes Produkt

N-Docosyl- N'-methylol-harnstoff

Analyse: HCHO (gebunden)

gefunden: 7,6 % entsprechend einem Methylolierungsgrad von 1.0

100 g des auf die oben beschriebene Weise erhaltenen Methylol-docosyl-harnstoffs mit einem Methylolierungsgrad von 1,2 werden bei einer Temperatur von 80 - 85°C aufgeschmolzen, mit 5 g des Triäthanolamin-Salzes des Schwefelsäurehalbesters von einem Umsetzungsprodukt aus Oleylalkohol und 13 Molen Äthylenoxid sowie mit 20 g des Umsetzungsproduktes aus Stearylalkohol und 14 Molen Äthylenoxid homogen verschmolzen. In diese homogene Schmelze werden dann unter gutem Rühren mit einem Schnellrührer 475 ml warmen Wassers von 70 - 80 °C eingerührt.

Man erhält eine erfindungsgemäße Emulsion zum Hydrophobieren und Griffverbessern von Textilien und Leder mit hervorragenden anwendungstechnischen Eigenschaften.

Beispiel 10:

In den folgenden Beispielen, die die Anwendung der erfindungsgemäßen Hilfsmittelzubereitungen auf dem Ledersektor veranschaulichen, sind die in % angegebenen Einsatzmengen auf Ledertrockengewicht bezogen.

10 nachchromierte, ostindische Bastardbekleidungsveloursleder mit einem Trockengewicht von 2,6 kg werden mit 100 % H₂O, 2 % NH₄OH und 0,1 bis 0,2 % eines anionischen Emulgators ca. 1 Stunde gewalkt. Anschließend werden die Leder mit Wasser von 20 - 25°C fünf Minuten gespült und in einem Gerbfaß mit 100 - 200 % Wasser, 1 bis 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 danach mit Ameisensäure angesäuert, 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 3 - 4 Stunden in einem Walkfaß gemillt.

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

Aufgebrachte Wassertropfen dringen bei einem derartig behandelten Leder innerhalb von 4 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 45 - 35 % 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 Lederscheibchen von 20 mm Ø aus einem 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 500 ml Schüttelflasche, die 250 ml entsalztes Wasser von 20°C enthält, und schüttelt 15 Minuten im Schüttelapparat (Schüttelfrequenz: 180 Min.⁻¹).

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

Berechnung der prozentualen Wasseraufnahme:

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

$G_{\text{naß}}$ = Gewicht des nassen Leders

G_{trocken} = Gewicht des trockenen Leders.

Beispiel 11:

20 Hälften von zwischengetrocknetem chromgegerbtem Spaltveloursleder mit einem Trockengewicht von 60 kg werden mit 1000 % Wasser von 35°C, 2 % NH_3 , 25%ig, und 0,2 - 0,4 % eines anionischen Emulgators ca. 1 Stunde in einem Gerbfäß gewalkt. Anschließend werden die Leder mit Wasser von 20 - 25°C ca. 5 Minuten gespült und mit 100 - 200 % Wasser, 1 - 2 % Ammoniak, 25%ig, und 5 - 10 % der nach dem Beispiel 4 hergestellten erfindungsgemäßen Hilfsmittelzubereitung behandelt. Der pH-Wert sollte am Ende der Behandlung zwischen 6 und 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. Dabei soll die Menge der Ameisensäure die Hälfte der eingesetzten Farbstoffmenge betragen.

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

Die so behandelten Spaltveloursleder zeigen einen weichen samtartigen Veloursgriff und haben einen guten Glanzeffekt.

Die Eindringzeit von aufgetragenen Wassertropfen wird von 5 - 10 Minuten bei einem unbehandelten Leder auf zwei bis drei Stunden verbessert. Die dynamische Wasseraufnahme nach der Scheibchenmethode wird von 80 - 100 % bei einem unbehandelten Leder auf 20 bis 30 % reduziert. Dieser Hydrophobieeffekt kann durch eine zusätzliche hydrophobe Nachfettung noch gesteigert werden.

Beispiel 12:

10 Hälften eines falzfeuchten chromgegerbten Rindoberleders mit einer Lederdicke von 0,8 bis 1 mm werden wie üblich neutralisiert, hochgegerbt, gefärbt und hydrophob gefettet.

Als Schlußbehandlung werden dem abgesäuerten ca. 60 - 70°C warmen Färbe- und Fettungsbad 1 - 3 % der nach dem Beispiel 9 beschriebenen erfindungsgemäßen Hilfsmittelzubereitung zugefügt. Vor der Zugabe dieser Hilfsmittelzubereitung wird das Hilfsmittel mit Wasser von 20 - 30°C im Gewichtsverhältnis 1 : 3 verdünnt und mit Ammoniak, 25%ig, auf einen pH-Wert von 7,5 - 8,0 eingestellt.

Die Laufzeit im Walkfaß beträgt ca. 10 - 20 Minuten.

Nach dieser Zeit werden die behandelten Leder ohne Spülen aufgebockt und wie üblich fertiggestellt.

Durch diese als Topfettung anzusehende Schlußbehandlung mit dem reaktiven erfindungsgemäßen Hilfsmittel erhalten diese Leder einen wachsartigen warmen Oberflächengriff mit einer gleichzeitigen hydrophobierenden Ausrüstung.

Die Eindringzeit von Wassertropfen wird durch diese Schlußbehandlung von 1 - 2 Minuten auf 1 - 2 Stunden erhöht.

Beispiel 13:

Chromgegerbte, gefärbte und wie üblich fertiggestellte Rindboxleder für Möbelbezüge werden mit einem Finish aus thermoplastischen Mischpolymerisaten mit organischen und anorganischen Pigmenten ausgerüstet. Der Auftrag dieser Produkte erfolgt mit der Spritzpistole. Zur Erreichung einer anwendungstechnisch geforderten guten Reib- und Wasserechtheit erhalten diese Leder noch zusätzlich einen Schlufauftrag mit in wäßrigen Systemen emulgierten Nitrolacken.

In 100 g Emulsionslack für die Schlußbehandlung von Chromleder werden 10 - 20 g einer gemäß Beispiel 4 hergestellten Hilfsmittelzubereitung eingerührt, mit Ammoniak, 25%ig, auf pH 8,0 - 9,0 eingestellt und dann mit 100 Teilen Wasser von 20°C auf eine spritzfertige Konzentration verdünnt. Nach 2 Spritzaufträgen werden die behandelten Leder getrocknet und anschließend mit einer hydraulischen Bügelpresse bei 70 - 80°C und 80 - 150 atü schlußgebügelt.

Die so erhaltenen Leder sind solchen, die mit dem gleichen Lacksystem, jedoch ohne Zusatz des Produkts aus Beispiel 4 nachbehandelt wurden, in Bezug auf die Reib- und Wasserechtheiten erheblich überlegen.

Beispiel 14:

Normalgefärbtes Chromspaltveloursleder (4 kg Abwalkgewicht) mit einer Stärke von 1,5 mm wird in der Durchlauf-Mehrzweckmaschine bei 60°C mit einer Imprägnierflotte von 50 g/Liter der nach dem Beispiel 2 hergestellten Emulsion behandelt und 20 g/Liter eines 70%igen sulfonierten Fischöls (® DERMINOL LICKER NBR, Höchst AG) behandelt. Die Durchlaufzeit des Leders betrug 10 Sekunden bei einer Bandgeschwindigkeit von 3 m / Minute.

Nach Abquetschen auf 980 g Flottenaufnahme wurde das Leder nun 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 einem guten Abperleffekt von Wasser auf dem bearbeiteten Material.

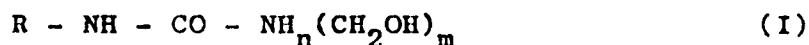
Mit den in der nachfolgenden Tabelle angegebenen erfindungs-
gemäßen Zubereitungen lassen sich in gleicher Weise hervor-
ragende Avivage- und Hydrophobiereffekte auf hochwertigen
Textilmaterialien oder auf Leder erzielen.

Wirkstoff- basis	Methy- lgruppen- pen/ Molekül	Emulgator-Bestandteile	% An- teil	Gewichts- verhältnis Wirksub- stanz/ Emulgator/ H ₂ O
N-Octadecyl- N'-methylol- harnstoff	1	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_2(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_{10}-\text{OH}$	5	20 : 5 : 75
N-Octadecyl- N'-methylol- harnstoff	1,2	$\text{C}_9\text{H}_{19} / \text{C}_{12}\text{H}_{25}(-\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_{13}-\text{OH}$	5	18 : 5 : 79
N-Stearyl-N'- methylol- harnstoff	1,5	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3^{\ominus} \text{Na}^{\oplus}$	1	22 : 1 : 77
N-Stearyl- N'-methylol- harnstoff	1	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_2(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_{13}-\text{OH}$ $\text{C}_{17}\text{H}_{33}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3^{\ominus} \text{Na}^{\oplus}$	4,5 0,5	20 : 5 : 75
N-Stearyl-N'- methylol- harnstoff	1,2	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{17}-(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_8-\text{OH}$ $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_2-(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_{13}-$ $-\text{OSO}_3^{\ominus} \text{HN}^{\oplus}(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH})_5$	2,5 2,0	17 : 4,5 : 78,5
N-Tetradecyl- N'-methylol- harnstoff	1,0	$\text{Palmitatalkyl}-(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_{14}-\text{OH}$ $\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_{12}-\text{OSO}_3^{\ominus} \text{NH}_4^{\oplus}$	1,0 3,0	20 : 4 : 76

Wirkstoff- basis	Methy- lolver- grup- pen/ Molekül	Emulgator-Bestandteile	Anteil	Gewichts- verhältnis Wirksub- stanz/ Emulgator/ H ₂ O
N-Hexadecyl- N'-methylol- harnstoff	1, 5	Cocostetalkyl-(OCH ₂ -CH ₂) ₁₄ -OH $\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array} \text{-(O-CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_{10}\text{-OSO}_3^-\text{NH}_4^+$	2, 0	10:4:86
N-Eicosyl-N'- methylol- harnstoff	1, 2	CH ₃ -(CH ₂) ₁₅ -CONH-CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ ⁻ Na ⁺ CH ₃ -(CH ₂) ₇ -CH=CH-(CH ₂) ₇ -CH ₂ -(OCH ₂ -CH ₂) ₁₄ -OH	2, 5 2, 5	20:5:75
N-Eicosyl-N'- methylol- harnstoff	1	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄₋₁₆ -CON-CH ₂ -CH ₂ SO ₃ ⁻ NH ₄ ⁺ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_9\text{H}_{19} \end{array} \text{-(O-CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_{14}\text{-OH}$	1, 0 1, 0	12,5:2:85,5
N-Docosyl-N'- methylol- harnstoff	1, 5	CH ₃ -(CH ₂) ₇ -CH=CH-(CH ₂) ₇ -CH ₂ -(OCH ₂ -CH ₂) ₁₂ -OH CH ₃ -(CH ₂) ₇ -CH=CH-(CH ₂) ₇ -CH ₂ -(OCH ₂ -CH ₂) ₁₂ -OSO ₃ ⁻ NH ₄ ⁺	2, 5 2, 0	12:4,5:77,5
N-Stearyl-N'- methylol- harnstoff + N-Eicosyl-N'- methylolharnstoff	1	CH ₃ -(CH ₂) ₇ -CH=CH-(CH ₂) ₇ -CH ₂ -(OCH ₂ -CH ₂) ₁₄ -OH	4	20:4:76

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Avivage- und Hydrophobiermittel für Textilmaterialien aus oder enthaltend Zellulose und für Leder, bestehend aus 10 bis 35 Gew.% einer Verbindung der allgemeinen Formel I



worin

R lineares oder verzweigtes Alkyl oder Alkenyl mit 14 - 22

C-Atomen und

m eine Zahl von 1,0 bis 1,5 bedeutet und

n = 2-m ist;

b Gew.% bekannter nichtionischer und

c Gew.% bekannter anionischer Emulgatoren,

wobei gilt:

b = 0 bis 10

c = 0 bis 3 und b + c = 0,5 bis 10;

0 bis 5 Gew.% eines Epoxids der Formel II



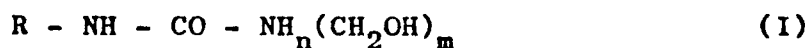
worin R¹ Alkyl oder Alkenyl mit 15 bis 40 C-Atomen bedeutet;

0 bis 25 Gew.% bekannter Licker und

25 bis 89,5 Gew.% Wasser oder eines mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittels.

2. Avivage- und Hydrophobiermittel gemäß Anspruch 1 bestehend aus

10 bis 25 Gew.% einer Verbindung der allgemeinen Formel I



worin

R lineares oder verzweigtes Alkyl oder Alkenyl mit 14 bis 22 C-Atomen und

m eine Zahl von 1,0 bis 1,5 bedeutet und

n = 2-m ist;

b Gew.% bekannter nichtionischer und

c Gew.% bekannter anionischer Emulgatoren,

wobei gilt

b = 0 bis 5

c = 0 bis 3 und b + c = 1 bis 5;

0 bis 5 Gew.% eines Epoxids der Formel II

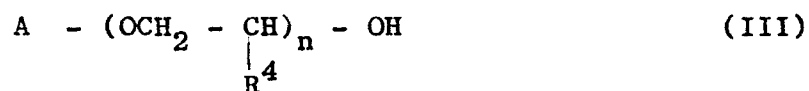


worin R¹ Alkyl oder Alkenyl mit 15 bis 40 C-Atomen bedeutet;

0 bis 25 Gew.% bekannter Licker und

40 bis 89,0 Gew.% Wasser oder eines mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittels.

3. Avivage- und Hydrophobiermittel gemäß den Ansprüchen 1 und 2 für textile Anwendung, dadurch gekennzeichnet, daß es bis 5 Gew.% des Epoxids der Formel II und 0 % Licker enthält.
4. Avivage- und Hydrophobiermittel gemäß den Ansprüchen 1 und 2 für die Anwendung auf Leder, dadurch gekennzeichnet, daß es kein Epoxid der Formel II und 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 Stearyl, Cocosfettalkyl, Talgfettalkyl oder Oleyl ist.
6. Avivage- und Hydrophobiermittel gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als bekannte, nichtionogene Emulgatoren solche der allgemeinen Formel III



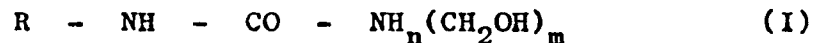
enthalten sind, worin

- A unverzweigtes Alkyl oder Alkenyl mit 10 bis 22 C-Atomen, Alkylphenyl, Dialkylphenyl oder Trialkylphenyl mit insgesamt 4 bis 12 C-Atomen in den Alkylresten,
 R^4 Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 2 C-Atomen und
 n eine Zahl zwischen 8 und 14 ist.

7. Avivage- und Hydrophobiermittel gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als bekannte nicht ionogene Emulgatoren solche der allgemeinen Formel III enthalten sind, worin

- A Stearyl, Cocosfettalkyl, Talgfettalkyl oder Oleyl und
 R^4 Wasserstoff ist.

8. Verfahren zur Herstellung von Avivage- und Hydrophobiermitteln für Textilmaterialien aus oder enthaltend Zellulose und für Leder, bestehend aus
 10 bis 35 Gew.% einer Verbindung der allgemeinen Formel I



worin

- R lineares oder verzweigtes Alkyl oder Alkenyl mit 14 - 22 C-Atomen und
 m eine Zahl von 1,0 bis 1,5 bedeuten und
 n = 2-m ist;
 b Gew.% bekannter nichtionischer und
 c Gew.% bekannter anionischer Emulgatoren, wobei gilt
 b = 0 bis 10
 c = 0 bis 3 und b+c = 0,5 bis 10;
 0 bis 5 Gew.% eines Epoxids der Formel II



worin

- R^1 Alkyl oder Alkenyl mit 15 bis 40 C-Atomen bedeutet;

0 bis 25 Gew.% bekannter Licker und
25 bis 89,5 Gew.% Wasser oder eines mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittels, dadurch gekennzeichnet, daß man $\frac{a \cdot M}{M+30m}$ Gewichtsteile eines Harnstoffs der Formel IV



mit mindestens der m-fachen Mol-Menge von entweder Paraformaldehyd (gerechnet als Formaldehyd) in der Schmelze oder wäßriger Formaldehyd-Lösung in Gegenwart eines mit Wasser nicht mischbaren inerten Lösungsmittels

in Gegenwart von

h Gewichtsteilen bekannter nichtionischer und
p Gewichtsteilen bekannter anionischer Emulgatoren unter an sich bekannten Bedingungen methyloliert,

ein gegebenenfalls vorhandenes mit Wasser nicht mischbares inertes Lösungsmittel abdestilliert und den Rückstand mit

(b-h) Gewichtsteilen bekannter nichtionischer,

(c-p) Gewichtsteilen bekannter anionischer Emulgatoren,

d Gewichtsteilen eines Epoxids der obigen Formel II und

e Gewichtsteilen bekannter Licker im plastischen oder geschmolzenen Zustand homogenisiert und anschließend

f Gewichtsteile Wasser oder eines mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittels unter ständiger Durchmischung zufügt und erneut homogenisiert,

wobei gilt

$$a + b + c + d + e + f = 100,$$

$$a = 10 \text{ bis } 35$$

$$b = 0 \text{ bis } 10$$

$$c = 0 \text{ bis } 3$$

$$b + c = 0,5 \text{ bis } 10$$

$$d = 0 \text{ bis } 5$$

$$e = 0 \text{ bis } 25$$

$$f = 25 \text{ bis } 89,5,$$

$$h \leq b \quad \text{und} \quad p \leq c.$$

- 9 . Verwendung der Mittel des Anspruchs 3 zur Avivage und Hydrophobierung von Textilmaterialien, bestehend aus oder enthaltend Zellulose.
- 10 . Verwendung der Mittel des Anspruchs 4 zur Avivage und Hydrophobierung von Leder.