(19) HU

MAGYAR NÉPKÖZTÁRSASÁG

ORSZÁGOS TALÁLMÁNYI HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) 181652

Nemzetközi osztályozás:

(51) $NSZO_3$
C 14 C 9/00

Bejelentés napja: (22) 1978. XII. 20. (21) (CA—432)

Elsőbbsége: (33) 1977. (32) XII. 23. (31) (P 27 57 582.2)

Közzététel napja: (41) 1982 (42) XII. 28.

Megjelent: (45) 1986. június 30.

Országos Találmányi Hivatal Szabadalmi Tár. TULAJDONA

Feltalálók: (72)
Hudec Gustav alkalmazástechnikus, 6231 Schwalbach/Ts. dr. Keil Karl-Heinz vegyész, 6050 Offenbach-Bieber, Köhler Volker textilmérnök, 6272 Niederhausen/Ts. dr. Rosenbusch Kurt vegyész, 6230 Frankfurt/Main 80. Német Szövetségi Köztársaság

Szabadalmas: (73)
Cassella Farbwerke Mainkur Aktiengesellschaft, 6000 Frankfurt/Main 61. Német Szövetségi Köztársaság

(54) Bőrök aviválására és hidrofóbizálására alkalmas készítmény

1

A találmány tárgya bőrök aviválására és hidrofobizálására alkalmas készítmények, amelyek

10—35 súly% (I) általános képletű vegyületet — ahol a képletben

R jelentése egyenes vagy elágazó szénláncú 14—22 szénatomos alkil- vagy alkenil-csoport,

m jelentése 1,0—1,5 és

n jelentése 2-*m*

0—10 súly% ismert nem-ionos emulgeátort,

0—3 súly% ismert anionos emulgeátort — amikoris *a)* és *b)* együttes mennyisége legfeljebb 0,5—10 súly% —

0—5 súly% (II) általános képletű epoxid-származékot — amely képletben

R_1 jelentése 15—40 szénatomos alkil- vagy alkenil-csoport-,

0—25 súly% ismert likkert és

25—89,5 súly% vizet vagy valamely vízzel keveredő szerves oldószert tartalmaznak.

Aviválószerek alkalmazásával a bőrök előnyös felületi tulajdonságait, különösen a kellemes meleg fogást érhetjük el. Az aviválószerek elősegítik az anyagok jobb feldolgozhatóságát is. Ismert aviválószerek például a természetes olajok és a részben elszappanosított természetes zsírok. Különös hátrányuk ezeknek az aviválószereknek, hogy érzékenyek kemény vízzel szemben és hajlamosak az avasodásra. Kemény vízzel szemben nem érzékenyek a szulfatált olajok illetve zsírok. Ismert aviválószerek a primer alkil-szulfátok, mint például a cetil-, sztearil-szulfát is. Az anionos aviválószereken kívül is-

2

mertek kationos aviválószerek is, melyek legalább egy hosszúszénláncú alkil-csoporttal rendelkező kvaterner ammónium-bázisból épülnek fel (130 881 számú svájci szabadalmi leírás és 504 406 számú német szövetségi köztársaságbeli szabadalmi leírás). A kationos aviválószerek, bár kellemes, lágy tapintást biztosítanak, magas hőmérsékleten sárgára színeződnek. Ezen kívül bizonyos körülmények között színátcsapást okoznak és csökkentik a festés fényállóságát. A festés sárgára színeződése és fényállósága tekintetében bizonyos javulást értek el a 2 304 369 számú amerikai egyesült államokbeli és az 1 048 412 számú német szövetségi köztársaságbeli szabadalmi leírások szerinti aviválószerek alkalmazásával, melyek főleg karbonamid- és karbamid-csoportokat tartalmaznak.

Bőrök aviválása mellett gyakran szükséges azok hidrofobizálása is. Ismert bőrök paraffin szénhidrogének, viaszok vagy más hasonló anyagok oldatával illetve emulziójával történő hidrofobizálása. Szintén alkalmaztak hidrofobizálás céljára fémszappanokat. Fémsók és paraffin- illetve viasz emulziók kombinációjának alkalmazását írja le a 702 628 számú német szövetségi köztársaságbeli szabadalmi leírás és a 2 015 864 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás. Fémkomplexek — melyek a fémszappanokhoz hasonlóan alkalmazhatók hidrofobizálás céljára — alkalmazását írja le a 2 273 040 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás.

A fenti aviváló- illetve hidrofobizálószerek hátránya, hogy nem kielégítő azok nedvesség- és mosásállósága.

További ismert hidrofobizáló szerek a hosszúszénláncú alkoxi-csoportot tartalmazó alkoxi-metil-piridinium-klorid-származékok (613 735 számú német szövetségi köztársaságbeli szabadalmi leírás) és a hosszúszénláncú alkanoil-csoportot tartalmazó N-alkanoilamino-metil-piridinium-klorid-származékok (466 817 számú nagybritanniai szabadalmi leírás), valamint különösen a hosszúszénláncú alkil-csoportot tartalmazó N-alkil-N'-etilén-karbamid-származékok (681 520 számú német szövetségi köztársaságbeli szabadalmi leírás).

A fentiekben felsorolt ismert anyagok számos hátránnyal rendelkeznek, mint például gyenge vízzel szembeni ellenállóképesség, aminek következtében hosszabb tárolás után reaktivitásukat elvesztik, a nem mindig kielégítő hidrofobizáló hatás.

A fenti hátrányok kiküszöbölése céljából a 2 320 302 számú német szövetségi köztársaságbeli közzétételi irat szerint az alábbi összetételű keveréket alkalmazzák

a) legalább egy mono- és/vagy dimetilol-alkil-karbamid-származék, melyben az alkillánc 12—22 szénatomos és

b) legalább egy mono- és/vagy dimetilol-alkil-karbamid-butil-éter, melyben az alkillánc 12—22 szénatomos és

az *a)* és *b)* komponensek aránya 2 : 1 és 1 : 2 közötti. Ezeknek a részben éterezett termékeknek azonban az a hátránya, hogy miután rögzítették azokat a kívánt anyagon, el kell távolítani az étercsoportot. Az éter-csoport lehasítását viszonylag nagy mennyiségű sav, illetve savat leadó anyag jelenlétében hőkezeléssel kell végrehajtani.

Az 1 934 177 számú német szövetségi köztársaságbeli közzétételi irat szerint lágyítóként 3 mol formaldehid és 1 mol 14—22 szénatomos alkil-csoporttal rendelkező N-alkilkarbamid- vagy N-alkil-biuret-származékok reakciótermékét alkalmazzák. Ezeknek a termékeknek jó minőségű bőröknél történő alkalmazása esetén az áru fogása kemény és ezért még az ezekből a vegyületekből a szokásos emulgeátorokkal előállított alkalmazáskész emulziók sem eléggé tárolásstabilak és nem állíthatók elő a műszaki alkalmazás szempontjából szükséges finom eloszlásban.

Az ismert termékek hátrányai továbbá, hogy más, a bőrök kikészítésére alkalmazott szerekkel vagy savas színezékekkel nehezen összeférhetők, melynek következtében színárnyalati különbségek lépnek fel, ezen kívül nem fejtenek ki azonosan jó hatást a különböző anyagokon, mint például növényi anyagokkal cserzett vagy krómcserzett bőrök esetén, továbbá a hidrofobizáló és aviváló hatásuk nem ellenálló vegytisztítással szemben és velúrbőrökön történő alkalmazás esetén „szalonnásodás" jelentkezik.

A találmány tárgya olyan aviváló- és hidrofobizálószerek előállítása, amelyek bőröknél történő alkalmazás esetén az anyag fogásának nagymértékű javulását eredményezik és egyidejűleg kiváló hidrofobizáló hatásúak. Az ezekkel a tulajdonságokkal rendelkező anyagok nedvességgel, mosással és vegytisztítással szembeni ellenállóképessége jó, mind különböző minőségű bőröknél történő alkalmazás esetén. Az (I) általános képletű vegyületek — ahol a képletben R, *m* és *n* jelentése a tárgyi körben megadott —, melyeket a találmány szerinti aviváló és hidrofobizálószerek tartalmaznak műszaki szempontból könnyen előállíthatók.

A találmány szerinti bőrök aviválására és hidrofobizálására alkalmas szerek 10—35 súly% (I) általános képletű vegyületet — ahol a képletben

R jelentése egyenes vagy elágazó szénláncú 14—22 szénatomos alkil- vagy alkenil-csoport,

m jelentése 1,0—1,5 és

n jelentése 2-*m*, továbbá

b súly% ismert nem-ionos emulgeátort,

c súly% ismert anionos emulgeátort — ahol

b jelentése 0—10,

c jelentése 0—3 és

$b+c=0{,}5—10$

0—5 súly% (III) általános képletű epoxid-származékot — ahol a képletben

R^1 jelentése 15—40 szénatomos alkil- vagy alkenil-csoport-,

0—25 súly% ismert likkert és

25—89,5 súly% vizet vagy valamely vízzel keveredő szerves oldószert tartalmaznak.

Különösen kedvező tulajdonságokkal rendelkeznek azok a találmány szerinti segédanyagok, amelyek 10—25 súly% (I) általános képletű hatóanyagot — ahol a képletben R, *m* és *n* jelentése a tárgyi körben megadott — és 1—5 súly% nem-ionos és anionos emulgeátort tartalmaznak.

A találmány szerinti segédanyagkészítményekben levő (I) általános képletű hatóanyag — ahol a képletben R, *m* és *n* jelentése a tárgyi körben megadott — R hosszúszénláncú alkil-csoportja előnyösen kissé elágazó vagy egyenes szénláncú. Az (I) általános képletű vegyületekben — ahol *e*, *m* és *n* jelentése a tárgyi körben megadott — R alkil-csoport példáiként a következőket soroljuk fel: decil-, undecil-, dodecil-, 8-etil-decil(10)-, tridecil-, tetradecil-, pentadecil-, hexadecil-, heptadecil-, oktadecil-, 6-hexil-dodecil-(12)-, nonadecil-, eikozil-, heneikozil-, dokozil-, trikozil-, tetrakozil-, pentakozil-, hexakozil-, heptakozil-, oktakozil- és triakozil-csoport.

Mind a hatás, az emulgeálhatóság és az alkalmazástechnikai tulajdonságok szempontjából, mind a kiindulási anyagok könnyű hozzáférhetősége szempontjából előnyös az (I) általános képletű találmány szerinti vegyületeknek — ahol R, *m* és *n* jelentése a tárgyi körben megadott — olyan keveréke, ahol az R-csoport szénatomszáma és a keverékben levő mólaránya megfelel a természetes zsírokban található karbonsavak statisztikus összetételének. Ilyen természetes zsírok például a faggyúzsír, kókuszzsír, sztearin, szójaolaj vagy pálmaolaj. Azokat az R-csoportokat, melyek ilyen alkil-csoportból állnak, faggyúzsír-alkil, kókuszzsír-alkil, sztearil-alkil, szójaolaj-alkil vagy pálmaolaj-alkil kifejezéssel jelöljük. Így például a „sztearil-alkil" lényegében 16—18 szénatomos alkil-csoportokból, a „faggyúzsír-alkil" pedig lényegében 14, 16, 18 szénatomos alkil-csoportokból és oktadecén-(9)-il-(1)-csoportból, az „oleil-alkil" 16—18 szénatomos alkil-csoportokból és oktadecén-(9)-il-(1)-csoportból áll.

A találmány szerint alkalmazásra kerülő (I) általános képletű vegyületek — ahol R, *m* és *n* jelentése a tárgyi körben megadott — különösen kedvezően viselkednek más, bőrök kezelésére, illetve kikészítésére alkalmazott szerekkel való összeférhetőségük, valamint vizes közegben nem-ionos és anionos emulgeátorokkal való emulgeálhatóságuk szempontjából. A találmány szerinti aviváló- és hidrofobizálószerekben alkalmazásra kerülő (I) általános képletű vegyületeknek — ahol R, *m* és *n* jelentése a tárgyi körben megadott — ezek az előnyös

tulajdonságai lehetővé teszik, hogy a hatóanyag vízben történő emulgeálásához szükséges emulgeátort sokféleképpen változtassuk és így olyan szert tudunk előállítani, melyek speciálisan alkalmazhatók bőrök esetén, de egyben olyan szert állítunk elő, mely univerzálisan alkalmazható bőrök kezelésére.

A fenti lehetőséget célszerű kihasználni és a találmány szerinti aviváló- és hidrofobizálószerekben a nem-ionos és az anionos emulgeátor kombinációját mindenkor az adott alkalmazási területnek megfelelően beállítani. A találmány szerinti aviváló- és hidrofobizálószerekben alkalmazásra kerülő, önmagukban ismert nem-ionos emulgeátorok a (III) általános képlettel írhatók le — ahol a képletben A jelentése 10—22 szénatomos egyenes szénláncú alkil- vagy alkenil-csoport, 4—12 szénatomos alkil-csoportot tartalmazó alkilfenil-, dialkilfenil- vagy trialkilfenil-csoport,

R^4 jelentése hidrogénatom vagy 1—2 szénatomos alkilcsoport és

n jelentése 8—14.

A (III) általános képletű nem-ionos emulgeátorok — ahol A, R^4 és *n* jelentése a fenti — az AOH általános képletű hidroxil-csoportot tartalmazó vegyületekből — ahol A jelentése a fenti — és 8—14 mol alkilénoxidból, mint például butilénoxid, propilénoxid és előnyösen etilénoxid, állíthatók elő.

A találmány szerinti segédanyagkészítményekben alkalmazásra kerülő nem-ionos emulgeátorok előállítására alkalmas AOH általános képletű vegyületek — ahol A jelentése a fenti — például a 10—22 szénatomos hosszúszénláncú alkanolok és alkenolok, különösen azok, melyek a természetes zsírsavakból — mint sztearinsav, palmitinsav, olajsav — vagy természetes zsírsavkeverékekből — mint kókuszzsírsavak, faggyúzsírsavak — vezethetők le, valamint C_{10}—C_{15} alkilláncú szintetikus alkoholok; a 4—9 szénatomos alkil-csoportot tartalmazó alkilfenolok, dialkilfenolok, trialkilfenolok, mint például p-terc-butilfenol-, p-nonilfenol, tri-i-propil- és tri-i-butil-fenolok, például 2,4,6-tri-(n)-butilfenol, 2,4,6-tri-i-butilfenol, tri-terc-butilfenol.

A bőröknél alkalmazásra kerülő találmány szerinti segédanyagkészítmények túlnyomórészben, sőt csaknem kizárólag anionos emulgeátorokat tartalmaznak. A bőrfeldolgozási eljárásoknál alkalmazott ismert anionos emulgeátorok például szulfatált zsírok vagy olajok, mint például szulfatált halolaj vagy szulfatált spermacetolaj, pálmaolaj és pataclaj; szulfonált vagy szulfatált paraffinszénhidrogének, klórparaffinszénhidrogének, olafinek, 10—30 szénatomos zsíralkoholok, ezek sói és a szulfo-csoporton helyettesített származékai, mint szulfotauridok, szulfoamidok, illetve -amidek, szulfoészterek; 10—50 szénatomos kémiailag módosított zsírsavak, mint például zsírsavtauridok, -oxetánszulfonátok; 5—30 szénatomos alkil-csoportot tartalmazó alkilarilszulfonsavak, illetve ezek sói.

További anionos emulgeátorok a legalább egy —OSO_3H— vagy —SO_3H— csoportot tartalmazó vegyületek, mint például a hidroxil-csoporton szerves vegyület adduktumot tartalmazó etilénoxid alapú nemionos emulgeátorok kénsavval képzett félészterei, melyeket adott esetben ezt követően szervetlen bázisokkal, mint például nátriumhidroxid, nátriumkarbonát, vagy szerves aminokkal, mint például dietanolamin, etanolamin vagy trietanolamin, történő semlegesítéssel sóikká alakítunk át. Az etilénoxid-alapú kiindulási vegyületek 4-nonilfenol, 2,4,6-tri-terc.-butilfenol, 4-benzil-2'-hidroxi-difenil vagy 2-benzil-2'-hidroxi-difenil és 8—30 mol etilénoxid átalakulási termékei; valamint természetes anyagok, mint sztearilalkohol, kókuszzsíralkohol, faggyúzsíralkohol és oleilalkohol 8—30 mol etilénoxiddal etoxilezett átalakulás termékei lehetnek. Alkalmazhatók olyan emulgeátorok is, melyeket sztearoilkloridból, oleilkloridból vagy kókuszzsírsavkloridból taurinnal vagy N-metiltaurinnal állítunk elő, amikoris a megfelelő tauridot kapjuk.

Az emulgeátorokat illetve azok keverékét tartalmazó találmány szerinti szerek jó alkalmazástechnikai tulajdonságokkal rendelkeznek és bennük az emulgeált hatóanyagok finomeloszlása optimális, aminek következtében nagy a tárolási stabilitásuk. Különösen olyan nemionos és anionos emulgeátorok kombinációjával sikerült a finomeloszlást nagymértékben megnövelni, melyek a molekulában alkálifém-, ammónium- vagy alkilammóniumsó formájában legalább egy —OSO_3H— vagy egy —CO_3H— csoportot tartalmaznak. Így a hatóanyag finomeloszlása olyan mértékben megnő, hogy 1—0,1%-os oldatra történő hígítás esetén is kolloid-oldatot kapunk.

Anionos emulgeátorokkal való kombináció szempontjából különösen előnyösek azok a (III) általános képletű vegyületek, ahol A jelentése 10—22 szénatomos egyenes vagy kissé elágazó szénláncú alkil- vagy alkenilcsoport.

A találmány szerinti segédanyagokban alkalmazásra kerülő (I) általános képletű vegyületek — ahol R, *m* és *n* jelentése a tárgyi körben megadott — jó összeférhetőségük révén a (II) általános képletű epoxidokkal — ahol R^1 jelentése a tárgyi körben megadott — együtt alkalmazhatók. Ezek a szerek 0,5—5 súly% (II) általános képletű vegyületet — ahol R^1 jelentése a tárgyi körben megadott — tartalmaznak. A (II) általános képletű vegyületeknek — ahol R^1 jelentése a tárgyi körben megadott — a találmány szerinti szerbe történő adagolásával nagymértékű javulást érünk el a kezelt anyag, fogási és hidrofobizálási tulajdonságaiban.

A találmány szerinti segédanyagkészítmények alkalmazásával lehetőség nyílik arra, hogy a bőr aviválásával és hidrofobizálásával egyidejűleg valamely zsír-likkerrel biztosítsuk a bőr zsírosságát. Ebben az esetben a bőr zsírosságának eléréséhez a szükséges zsír-likkernek legalább egy részét bedolgozhatjuk a találmány szerinti segédanyagkészítménybe. Ezt a zsír-likker mennyiséget általában a találmány szerinti készítményben alkalmazott emulgeátor egy részének a helyére visszük be. Az emulgeátor 25 súly%-nyi mennyiségének helyére minden további nélkül bevihető a zsír-likker. Az ilyen zsír-likker tartalmú, bőröknél alkalmazásra kerülő találmány szerinti aviváló és hidrofobizáló szer esetén az emulgeátor 95—37,5 súly% ismert nem-ionos emulgeátorból és 0—50 súly% ismert anionos emulgeátorból valamint 5—25 súly% ismert likkerből áll. A bőröknél alkalmazásra kerülő találmány szerinti segédanyag előnyösen 90—60 súly% ismert nem-ionos emulgeátort, 0—20 súly% ismert anionos emulgeátort és 10—20 súly% ismert likkert tartalmaz.

Az „Ulmann: Enzyklopädie der technischen Chemie", Band 11, S. 567 oldalán ismertetett likkerek közül az anionaktív komponensű, kationos anyagoktól mentes termékek a fentieknek megfelelően bedolgozhatók a találmány szerinti aviváló- és hidrofobizálószerekbe.

A likkerek között megkülönböztetünk klasszikus likker-rendszereket, melyek emulgeátorokból, semleges olajokból, semleges zsírokból és pufferrendszerekből állnak, valamint szintetikus és félszintetikus likkerrendszereket.

A klasszikus likkerek között megemlítjük a növényi és állati alapú zsírosító anyagokat, mint például faggyú, halolaj, spermacetolaj, marhapataolaj, ricinusolaj, olívaolaj, lenolaj, sztearin, gyapjúolaj; viaszokat, mint méhviasz, karnaubaviasz, montánviasz; valamint ásványi olajokat, 18—30 szénatomos, a láncban 10—50 súly% klórt tartalmazó klórparaffinokat. Ezeknek a klasszikus zsírosító anyagoknak likkerként történő alkalmazására két lehetőség van. A zsírosító anyagokat monohidráttal vagy kénsavval szulfonált félszintetikus, könnyen emulgeálható rendszerekké alakítjuk, vagy nem-ionos vagy előnyösen anionos emulgeátorokkal vagy emulgeátorrendszerekkel emulgeált állapotba hozzuk azokat. Ma bőrök zsírosítására egyre növekvő mennyiségben alkalmaznak szintetikus termékeket, melyek emulgeátor-tulajdonságokkal rendelkeznek és ugyanakkor zsírosítóan is hatnak.

A találmány szerinti aviváló és hidrofobizálószerekben likkerként az alábbi vegyületek alkalmazhatók, részben a fent megnevezett vízben oldhatatlan természetes és szintetikus zsírosító anyagokkal kombinálva, részben önmagukban.

β'-hidroxietánszulfonsav zsírsavésztere: például az (V) és (VI) képletű vegyületek.

Aminoecetsav zsírsavszármazéka: például a (VII) képletű vegyület.

Zsírsavtauridok és zsírsav-N-metiltauridok: például a (VIII) képletű vegyület.

Szintetikus szulfoklórozott termékek: például a (IX) képletű vegyület.

Szekunder szulfonátok alkálifémsói: például (X) képletű vegyület.

Hosszúszénláncú szulfamidok: például (XI) képletű vegyület.

Túlnyomórészt telített egyenes szénláncú paraffinok szulfoxidációs termékei: például a (XII), (XIII) és (XIV) képletű vegyületek.

Alkil-aril-szulfonátok és olefinszulfonátok.

A találmány szerinti segédanyagkészítmények alkalmazásának, kezelhetőségének és adagolásának megkönnyítése céljából a találmány szerinti (I) általános képletű hatóanyagból — ahol R, *m* és *n* jelentése a tárgyi körben megadott —, emulgeátorból és adott esetben a (II) általános képletű epoxid-származékból — ahol R^1 jelentése a tárgyi körben megadott — álló keverékhez annyi vizet vagy vízzel keveredő szerves oldószert adunk, hogy az így kapott termékben az (I) általános képletű hatóanyag — ahol R, *m* és *n* jelentése a tárgyi körben megadott — 10—75 súly%-ban legyen jelen.

A találmány szerinti segédanyagkészítményekben alkalmazható vízzel keveredő szerves oldószerek példáiként a következőket soroljuk fel: rövidszénláncú alkanolok, mint például metanol, etanol, propanol, i-propanol; ketonok, mint aceton, dietilketon, metiletilketon; ciklusos éterek, mint tetrahidrofurán vagy dioxán; rövidszénláncú savamidok, mint például acetamid vagy dimetilformamid, dimetilacetamid, dimetilszulfoxid, glikolmono- vagy dimetiléter vagy diglikolmono- vagy dimetiléter. A fenti cél szempontjából különösen előnyös víz alkalmazása. A szerves oldószerek közül előnyösek a rövidszénláncú alkanolok, különösen az etanol és a propanol.

A találmány szerinti aviváló- és hidrofobizálószereket úgy állítjuk elő, hogy a készítmény fő hatóanyagául szolgáló (I) általános képletű N-metilol-N'-alkilkarbamid-származékokat — ahol R, *m* és *n* jelentése a tárgyi körben megadott — a fentiekben megadott nem-ionos és/vagy anionos emulgeátorokkal, valamint amennyiben a szereket speciálisan bőrök kezelésének céljából állítjuk elő, úgy a (II) általános képletű epoxid-származékokkal — ahol R^1 jelentése a tárgyi körben megadott — illetve ismert likkerrel homogenizáljuk.

Az (I) általános képletű N-metilol-N'-alkilkarbamid-származékokat — ahol R, *m* és *n* jelentése a tárgyi körben megadott — célszerűen közvetlenül a találmány szerinti készítmények elkészítése előtt állítjuk elő a megfelelő (IV) általános képletű N-alkilkarbamid — ahol R jelentése a tárgyi körben megadott — metilol-származékká történő átalakításával. A metilol-származékká történő átalakítás bármely ismert módszerrel elvégezhető, amikoris a karbamid-származékot szobahőmérséklet és mintegy 150 °C közötti hőmérsékleten formaldehiddel vagy valamely olyan vegyülettel reagáltatjuk, melyből formaldehid hasad le. Különösen előnyösen állíthatók elő a (IV) általános képletű karbamid-származékok — ahol R jelentése a tárgyi körben megadott — metilol-származékai paraformaldehiddel oldadékállapotban vagy vizes formaldehid-oldattal valamely vízzel nem-keveredő szerves oldószerben. A reakció hőmérséklete ezekben az esetekben 60 és 150 °C közötti. Amennyiben a metilol-származékot oldadékállapotban állítjuk elő, úgy 100 és 130 °C közötti hőmérsékleten dolgozunk. Ha a metilol-származékot inert, vízzel nem-keveredő szerves oldószerben állítjuk elő, úgy tekintettel a lehetőség szerint nagy reakciósebességre az oldószer forráspontja közelében levő hőmérsékleten, különösen a reakcióelegy visszafolyatási hőmérsékletén dolgozunk. Vizes formaldehid-oldatként célszerűen a kereskedelmi vizes formaldehid-oldatot alkalmazzuk, mely formaldehidtartalma mintegy 39%. A reakcióhoz alkalmas inert vízzel nem-keveredő oldószerek például a 60—150 °C hőmérséklet közötti forráspontú ásványolajfrakciók, előnyösen a 80—110 °C hőmérséklet közötti forráspontú halogénezett szénhidrogének, mint például széntetraklorid, triklóretilén, perklóretilén, diklóretán vagy tetraklóretán, különösen előnyösek az aromás szénhidrogének, mint benzol, toluol és a xilolok, valamint halogénezett aromás szénhidrogének, mint például monoklórbenzol. Ha szerves oldószerként alacsony forráspontú, különösen 60 °C hőmérséklet alatti forráspontú vegyületet, mint például kloroform vagy metilénklorid, alkalmazunk, úgy a metilén-származék előállításának reakcióideje lényegesen megnő.

Ismert, hogy a metilozási reakciót savak vagy bázisok katalizálják. Az (I) általános képletű vegyületek—ahol R, *m* és *n* jelentése a tárgyi körben megadott — előállításánál célszerűen az 1 374 705 számú francia szabadalmi leírásban megadott 5—9, előnyösen 7—8,5 pH-érték mellett dolgozunk. Az 5—9 közötti pH-értéket valamely gyenge szerves szervetlen savnak vagy bázisnak a reakcióelegyhez történő adagolásával állíthatjuk be. Megfelelő szervetlen bázis például a nátriumhidrogénkarbonát vagy a nátriumkarbonát tömény vizes oldata. Különösen előnyös szerves, metilol-származékká nem alakítható bázisok alkalmazása. Ilyenek kevéssé szagos és

kevéssé illékony tercier aminok, mint például trietanolamin N-metilmorfolin, N-β-hidroxietilmorfolin és N,N-dimetiletanolamin. A reakció befejezése után az (I) általános képletű vegyületeket — ahol R, *m* és *n* jelentése a tárgyi körben megadott — olvadék formájában kapjuk, és további tisztítás nélkül, közvetlenül felhasználhatók a találmány szerinti készítmények előállítására. Ha a metilol-származékot szerves oldószerben állítjuk elő, a reakció befejezése után az oldószereket a vizes formaldehid-oldatból származó vízzel együtt azeotróp elegy formájában ledesztilláljuk.

Különösen előnyös a metilol-származékká történő átalakítás előtt vagy a reakció alatt a találmány szerinti aviváló- és hidrofobizálószerekben alkalmazásra kerülő emulgeátorok egy részének vagy teljes mennyiségének a reakcióelegyhez való adagolása. Ebben az esetben a metilolozási reakció befejezése és adott esetben a szerves oldószernek és a víznek ledesztillálása után vízben közvetlenül emulgeálható termékeket kapunk, melyekben az (I) általános képletű N-metilol-N'-alkilkarbamid-származékok — ahol R, *m* és *n* jelentése a tárgyi körben megadott — különösen finom eloszlásban vannak jelen, rendkívül jó az ellenállóképességük és kiváló hatásúak.

Az (I) általános képletű N-metilol-N'-alkilkarbamid-származékok — ahol R, *m* és *n* jelentése a tárgyi körben megadott — (IV) általános képletű N-alkilkarbamid-származékokból — ahol R jelentése a tárgyi körben megadott — történő előállítását végezhetjük közvetlenül ezeknek a karbamid-származékoknak a megfelelő alkilizocianátokból történő előállítása után is. Ennek az eljárásnak az alkalmazása különösen előnyös abban az esetben, ha a metilol-származék előállítását valamely szerves oldószerben végezzük. Ebben az esetben célszerűen ugyanazt a szerves oldószert alkalmazzuk az izocianátnak ammóniumhidroxid-oldattal történő átalakításához, valamint a (IV) általános képletű karbamid-származék — ahol R jelentése a tárgyi körben megadott — alkil-származékká történő átalakításához. A reakciónak a fentiek szerint történő végrehajtása esetén az izocianátnak ammóniumhidroxid-oldattal történő átalakítása során kapott reakcióelegyet izolálás nélkül felhasználhatjuk a (IV) általános képletű karbamid-származékok — ahol R jelentése a tárgyi körben megadott — metilol-származékká történő átalakításához.

A metilolozási reakcióba bevitt formaldehid, illetve paraformaldehid mennyisége az előállítandó (I) általános képletű metilol-alkilkarbamid-származék — ahol R, *m* és *n* jelentése a tárgyi körben megadott — kívánt *m* metilolozási fokától függ. Az *m* metilolozási fok 1—1,5 közötti. Ennek megfelelően a (IV) általános képletű karbamid-származék — ahol R jelentése a tárgyi körben megadott — egy moljára számítva legalább 1—1,5 mol formaldehidet illetve paraformaldehidet alkalmazunk. Általában 20—50% feleslegben szükséges alkalmazni a formaldehidet illetve a paraformaldehidet. Attól függően, hogy a metilolozást a találmány szerinti aviváló- és hidrofobizálószerekben alkalmazásra kerülő emulgeátorok mennyisége egy részének vagy összmennyiségének jelenlétében vagy emulgeátor nélkül végezzük a kapott termék az emulgeátor mennyiségének egy részét, az összes emulgeátormennyiséget tartalmazza, illetve nem tartalmaz emulgeátort. A metilolozási reakció befejezése után a reakcióelegyhez hozzáadjuk a még adott esetben szükséges emulgeátormennyiséget, kívánt esetben a (II) általános képletű epoxid-származékot — ahol R^1 jelentése a tárgyi körben megadott — vagy az ismert likkert, majd homogenizáljuk a keveréket és az így kapott keverékhez vizet vagy vízzel keveredő szerves oldószert adunk, amikoris a kapott termék szilárdanyagtartalmát 10—75% közötti értékre állítjuk be. 100 g találmány szerinti aviváló- és hidrofobizáló szer előállításához 0—10 súlyrész nem-ionos és 0—3 súlyrész anionos emulgeátort alkalmazunk, amikoris az emulgeátorok összmennyisége 0,5—10 súlyrész közötti.

A 100 súlyrész találmány szerinti aviváló- és hidrofobizálószer előállításához szükséges (IV) általános képletű karbamid-származék — ahol R jelentése a tárgyi körben megadott — mennyiségét megkapjuk, ha a szerben alkalmazott (I) általános képletű N-metilol-N'-alkil-karbamid-származék *a* mennyiségét az $\frac{M}{M+30m}$ tényezővel — ahol M az alkalmazott alkilkarbamid-származék molekulasúlya és *m* a kívánt metilolozási fok — beszorozzuk.

Amennyiben a találmány szerinti aviváló- és hidrofobizálószereket előnyösen textíliák kezelésére alkalmazzuk, úgy abba a fenti emulgeátorokon kívül a (II) általános képletű epoxid-származékokat — ahol, R^1 jelentése a tárgyi körben megadott — is bedolgozzuk, mégpedig 100 súlyrész találmány szerinti aviváló- és hidrofobizálószer mennyiségére vonatkoztatva 0—5 súlyrésznyi mennyiségben. Amennyiben a találmány szerinti aviváló- és hidrofobizálószereket bőrök kezelésére alkalmazzuk, úgy azok nem tartalmazzák a (II) általános képletű epoxid-származékokat — ahol R^1 jelentése a tárgyi körben megadott —, hanem 100 súlyrész találmány szerinti aviváló- és hidrofobizálószer mennyiségre vonatkoztatva előnyösen 0—25 súlyrész ismert likkert is bedolgozunk a keverékbe és a keveréket homogenizáljuk. Az egyes alkotóknak a találmány szerinti aviváló- és hidrofobizálószerbe történő bedolgozása és homogenizálása önmagában ismert módon történik, mégpedig képlékeny vagy olvadt állapotban történő bekeveréssel. Az alkalmazott hőmérséklet általában 50—120 °C, előnyösen 60—100 °C. Különösen előnyös gyorskeverő alkalmazása, melynek segítségével először a megadott hőmérséklettartomány felső részébe eső hőmérsékleten a szilárd komponenseket homogenizáljuk, majd az így kapott keverékhez az adott hőmérséklettartomány középső, illetve alsó részébe eső hőmérsékleten lassan, általában 20—200 perc alatt, hozzáadagoljuk az előnyösen a szilárdanyagkeverék hőmérsékletére előmelegített szükséges mennyiségű vizet, illetve vízzel keveredő oldószert.

A fentiek szerint a találmány szerinti aviváló- és hidrofobizálószereket úgy állítjuk elő, hogy $\frac{M}{M+30m}$ súlyrész (IV) általános képletű karbamid-származékot — ahol R jelentése a tárgyi körben megadott — a formaldehid mólmennyiségére vonatkoztatott legalább *m*-szeres mólmennyiségű paraformaldehiddel olvadt állapotban vagy vizes formaldehid-oldattal valamely vízzel nem-keveredő inert oldószerben *h* súlyrész ismert nemionos emulgeátor és *p* súlyrész ismert anionos emulgeátor jelenlétében önmagában ismert módon metilolozunk.

Az adott esetben jelenlevő vízzel nem-keveredő inert oldószert ledesztilláljuk és a visszamaradó anyagot

(*b*—*h*) súlyrész ismert nem-ionos emulgeátorral, (*c*—*p*) súlyrész ismert anionos emulgeátorral, *d* súlyrész (II) általános képletű epoxid-származékkal — ahol R^1 jelentése a tárgyi körben megadott — és *e* súlyrész ismert likkerrel képlékeny vagy olvadt állapotban homogenizáljuk, majd a kapott keverékhez állandó keverés közben hozzáadunk *f* súlyrész vizet vagy vízzel keveredő szerves oldószert és az így kapott keveréket homogenizáljuk, amikoris

$a+b+c+d+e+f=100$
$a=10—35,$
$b=0—10,$
$c=0—3,$
$b+c=0{,}5—10,$
$d=0—5,$
$e=0—25,$
$f=25—89{,}5,$
$h \leqq b$ és $p \leqq c.$

A találmány szerinti aviváló- és hidrofobizálószereket a textilkikészítésnél és a bőrök feldolgozásánál általában szokásos önmagukban ismert módon alkalmazzuk. A találmány szerinti segédanyagokban jelenlevő (I) általános képletű vegyületeknek — ahol R, *m* és *n* jelentése a tárgyi körben megadott — más ismert, és bőrök kezelésére alkalmazásra kerülő segéd- illetve kikészítőszerekkel való jó összeférhetősége következtében az aviválás és hidrofobizálás más utókezelési, illetve kikészítési lépéssel egy fürdőben végezhető. A találmány szerinti segédanyagkészítmények így együtt alkalmazhatók anionos cellulóz- és bőrszínezékeket tartalmazó színezőrendszerekkel, az ezekhez tartozó színezési segédanyagokkal, mint retardansok, egalizálószerek, diszpergálószerek, semleges sók, és adott esetben a rendszer pH-értékének beállításához szükséges adalékanyagokkal.

A találmány szerinti aviváló- és hidrofobizálószereknek bőrök kezelésére történő alkalmazása a bőriparban általában szokásos eljárásokkal történhet 15—70 °C hőmérsékleten, előnyösen 15—60 percen keresztül rotációs rendszerű ványolóedényben folyamatosan végzett ványolással, amikoris a bőr súlyára vonatkoztatva 2—15% találmány szerinti szert tartalmazó 20—1000%-os vizes rendszert alkalmazunk. A bőr kezelése történhet a kezelőrendszerrel történő beszórással, mely kezelőrendszer a találmány szerinti aviváló- és hidrofobizálószereken kívül tartalmazhat más bőrkikészítéshez szükséges segédanyagot is, mint például zsírosító szereket, lakkokat. A bőröknek a fenti rendszerrel történő kezelése után a találmány szerinti hatóanyagot 50—120 °C hőmérsékleten, adott esetben nyomás alatt, például vasalópresben, rögzítjük.

Bőröknek a találmány szerinti segédanyagokkal történő impregnálása jól kivitelezhető forró vagy hideg vizes-oldatban a textiliparban alkalmazásra kerülő Foulard-berendezésekben is, mely berendezések újabban a bőriparban is, eddig még csak a bőrök színezésénél, bevezetésre kerülnek. Ennél az eljárásnál 20—300 g/l anyagot alkalmazunk. Az impregnálás után az impregnálószer feleslegét eltávolítjuk, a bőrt a beszórással történő impregnálásnál leírtakkal analóg módon szárítjuk, és 50—120 °C hőmérsékleten rögzítjük.

Kivételes esetekben, különösen végső formára konfekcionált bőráruk esetén a hidrofobizálószer vizes oldatát kézzel vagy gépi berendezéssel kefélhetjük rá a termékre. Ilyenkor a diszperziónak a bőr belső részére történő jutását 0—50% úgynevezett penetrátor, mint például butildiglikol-, -pentaglikol, dimetilformamid, dimetilszulfoxid, segítjük elő. Szárítás után 50—120 °C hőmérsékleten hőrögzítés következik, majd az átmenetileg összeragadt velúrt kemény kefével ismét kiegyenesítjük.

A találmány szerinti szerekkel kezelt bőrök felülete lágy, puha, fogásuk kellemes és a találmány szerinti szerekkel nem kezelt bőrökhöz viszonyítva kisebb a vízfelvevőképességük, dinamikus vízfelvételük pedig nagymértékben lecsökken.

A fentieken túlmenően különösen nagy jelentőségű, hogy a találmány szerinti szerekkel történő kezelés fenti előnyös hatásai mind növényi anyagokkal cserzett, mind krómcserzett bőröknél történő alkalmazás esetén fennállnak, egyformán jó hatással alkalmazhatók különböző féle velúrbőröknél, például kecske- és sertésvelúrbőröknél és az így kezelt bőrök nem szalonnásodnak, a velúr fogása bársonyhoz hasonló, a bőrök nem érzékenyek vizes színtelen vagy színes folyadékok, például gyümölcslevek, vörösbor, tinta, vér által okozott hidrofil szennyeződésekkel szemben.

Bőröknek a találmány szerinti szerekkel történő kezelése révén létrehozott hatások ellenállóak a további lépések során végrehajtott kezelésekkel, vízzel, vizes detergens-oldatokkal történő kezeléssel és szerves oldószerekkel történő tisztítással szemben.

A találmány szerinti utókezelés különösen előnyös hatásai mellett a találmány szerinti aviváló- és hidrofobizálószerek tárolási stabilitása kiváló és kitűnő vizes rendszerekkel szembeni ellenállóképességük. Bőröknek a találmány szerinti utókezelése valamint az eljárás során alkalmazott találmány szerinti segédanyagkészítmények műszaki szempontból értékes tulajdonságok különösen előnyös kombinációját adják és ebből a szempontból lényegesen felülmúlják az eddig ismert eljárásokat és segédanyagokat.

Az alábbi példák a találmány szerinti aviváló- és hidrofobizálószerek előállítását és alkalmazását, valamint a találmány szerinti segédanyagokban hatóanyagként alkalmazott (I) általános képletű vegyületek — ahol R, *m* és *n* jelentése a tárgyi körben megadott — előállítását szemléltetik. A megadott adatoknál a „rész" megnevezés alatt súlyrészt, a „százalék" kifejezés alatt pedig súlyszázalékot értünk.

1. példa

312 g (1 mol) N-oktadecil-karbamidot 120—130 °C hőmérsékleten felolvasztunk, majd a felolvasztott anyaghoz hozzáadunk katalizátoronként 3 g trietanolamint, majd 1—2 óra leforgása alatt 39 g (1,3 mol) paraformaldehidet. A reakció a paraformaldehid oldódása közben hőfejlődéssel megy végbe. A kapott nyers termék olvadáspontja 60—62 °C, melyet dioxánból átkristályosítunk, és az így kapott termék olvadáspontja 67—69 °C.
Kitermelés: 338 g
Analízis: formaldehid (kötött)
számított: 8,77%/1 mol,
talált: 10,2%~1,16 mol —CH_2OH-csoportok.
Szabad formaldehid: <0,1%
NMR-spektrum $CDCl_3$-ban
3 H—CH_3-csoport 0,9 ppm-nél
32 H—(CH_2)-csoportok 1—2 ppm-nél

2 H—CH_2—NH—C— 3,2 ppm-nél
‖
O
2 H—NH—CH_2—O— 4,5 ppm-nél
3 H— mozog

2. példa

a) 2,4,6-tri-terc.-butilfenolt és 9 mol etilénoxidot reagáltatunk és az így kapott anyagból 6 g-ot, valamint 1,5 g C_{30}-α-olefin oxidációjával előállított epoxidviaszt összekeverünk 30 g 1. példa szerint előállított N-metilol-N'-oktadecil-karbamiddal és az így kapott keveréket 90—100 °C hőmérsékleten megolvasztjuk. A reakcióelegyet 20 percen keresztül gyorskeverőben keverjük, majd lassan hozzáadunk 112,5 ml meleg vizet. A kapott reakcióelegyet 60—70 °C hőmérsékleten 1 órán keresztül homogenizáljuk és fürdőben 20—30 °C hőmérsékletre keverjük ki.

A kapott emulziónak kiváló a tárolási stabilitása.

Ha 2,4,6-tri-terc.-butilfenol és 9 mol etiléndioxid reakcióterméke helyett 2,4,6-tri-terc.-butilfenol és 25 mol etilénoxid reakciótermékét alkalmazzuk, úgy a kapott termék tárolási stabilitása rendkívül kicsi, legfeljebb egy nap. 2,4,6-tri-terc.-butilfenol helyett a fentiekhez hasonló eredményt érhetünk el 2,4,6-tri-i-butilfenol vagy 2,4,6-tri-n-butilfenol alkalmazásával is.

Jelen példa *b)* és *c)* pontja szerint előállított találmány szerinti szerek kiváló alkalmazástechnikai tulajdonságokkal rendelkeznek, mint például jó önthetőség, jó emulzióstabilitás és jó hatékonyság.

b) 30 g 1. példa szerint előállított reakciótermékhez 90—100 °C hőmérsékleten hozzáadunk 7,5 g, 1 mol oleilalkoholból és 10 mol etilénoxidból előállított anyagot és az így kapott keveréket megolvasztjuk, majd az így kapott reakcióelegyhez gyorskeverőben hozzáadunk 112,5 ml hideg vizet. A reakcióelegyet ezt követően 1 órán keresztül 90—100 °C hőmérsékleten keverjük, majd a kapott emulziót lassú hűtés mellett 20—30° C hőmérsékletre kikeverjük.

c) A *b)* pontban leírtakkal analóg módon dolgozunk azzal az eltéréssel, hogy oleilalkohol és 10 mol etilénoxid reakcióterméke helyett azonos mennyiségű oleilalkoholból és 8 mol etilénoxidból kapott reakcióterméket, illetve oleilalkoholból és 13 mol etilénoxidból kapott reakcióterméket alkalmazunk.

3. példa

44,85 g (0,152 mol) oktadecilizocianátot feloldunk 269,1 ml technikai toluolban és 35—40 °C hőmérsékleten 2,6 g (0,152 mol) ammóniagázt vezetünk az oldatba, amikoris a kapott reakcióelegy bázisos pH-jú lesz. A reakcióelegyhez ezután hozzáadunk 0,35 g trietanolamint, 11,25 g, oleilalkoholból és 10 mol etilénoxidból előállított anyagot, valamint 17,54 g (0,228 mol) 39%-os vizes formaldehid-oldatot és a kapott reakcióelegyet visszafolyatás közben forraljuk. Az így kapott reakcióelegyből vízleválasztóban ledesztillálunk 13,1 ml vizet, majd először normál nyomáson, azután 14—15 torr nyomású vízsugárvákuumban ledesztilláljuk a toluolt. A kapott végtermék olvadáspontja 52—57 °C.
Kitermelés: 63,7 g.
Analízis: formaldehid (kötött):
8,3%; az emulgeátorral előállított termékre vonatkoztatott metilolozási fok 1,2;
Szabad formaldehid: <0,1%.

36 g fentiek szerint előállított anyagot összekeverünk 1,5 g C_{30}-α olefin epoxidálásával kapott epoxidviasszal, és az így kapott keveréket 90—100 °C hőmérsékleten megolvasztjuk és a kapott reakcióelegyhez ugyanezen a hőmérsékleten lassan hozzákeverünk 112,5 ml vizet. A reakcióelegyet ezt követően 1 órán keresztül gyorskeverőben keverjük és a keletkező finomdiszperz emulziót lassan szobahőmérsékletre keverjük ki.

4. példa

47,8 g (0,2 mol) tetradecilizocianátot feloldunk 280 ml technikai toluolban, majd 35—40 °C hőmérsékleten 3,4 g (0,2 mol) ammóniagázt vezetünk az oldatba, amikoris a kapott reakcióelegy bázisos pH-jú lesz (a toluol/víz-elegyében mért pH=9,5).

Az így kapott reakcióelegyhez hozzáadunk 23,08 g (0,3 mol) 39%-os vizes formaldehid-oldatot és 11,95 g, faggyúzsíralkohol és 14 mol etilénoxid reakciója során kapott anyagot. A kapott reakcióelegyet 4 órán keresztül visszafolyatás közben forraljuk, majd vízleválasztóban ledesztillálunk 17 ml vizet. Ezután először normál nyomáson, majd vákuumban ledesztilláljuk a toluolt.
A kapott végtermék olvadáspontja: 47—49 °C.
Kitermelés: 72 g.
Analízis: formaldehid (kötött):
11,96%; az emulgeátorral előállított nyers termékre vonatkoztatott metilolozási fok 1,5.

30 g fentiek szerint kapott desztillációs maradékot 60—70 °C hőmérsékleten felolvasztunk és 120 ml forró víznek az anyaghoz való adagolásával a végső koncentrációt 20%-ra állítjuk be.

A fentiek szerint előállított emulzió alkalmazástechnikai tulajdonságaival azonos tulajdonságú emulziót kapunk, ha a faggyúzsíralkohol oxetilezett terméke helyett C_9—C_{12} szénláncú szintetikus alkoholból és 10 mol etilénoxidból előállított anyagot használunk emulgeátorként.

5. példa

80,75 g (0,25 mol) eikozilizocianátot feloldunk 350 ml technikai toluolban, majd a kapott oldathoz 50—60 °C hőmérsékleten nyomásálló edényben keverés közben lassan hozzáadunk 4,25 g (0,25 mol) ammóniumhidroxid-oldatot. 30 percig tartó keverés után a keletkezett N-eikozil-karbamidot izoláljuk.

A kapott N-eikozil-karbamidot keverővel, hőmérővel és visszafolyó hűtővel felszerelt háromnyakú lombikban 200 ml toluollal szuszpendáljuk. A kapott szuszpenzióhoz hozzáadunk 31 g, 1 mol sztearilalkohol és 12 mol etilénoxid reakciótermékéből előállított kénsav-félésztert, 0,2 g N-metilmorfolint és végül 27 g (0,35 mol) 39%-osvizes formaldehid-oldatot. Az így kapott reakcióelegyet visszafolyatás közben 4 órán keresztül forraljuk, majd a vizet és az oldószert ledesztilláljuk.

Az így kapott emulgeátortartalmú nyers olvadékot gyorskeverőben erélyes keverés közben forró víz adagolásával 30%-os vizes emulzióvá alakítjuk.

A fentiekkel analóg módon előállíthatunk bőrök aviválására és hidrofobizálására alkalmas készítményt, ha az N-eikozil-karbamidhoz és a 200 ml toluolhoz hozzáadunk 31 g, 1 mol sztearilalkohol és 12 mol etilénoxid reakciótermékéből előállított kénsav-félésztert, 58,7 g halolajat (Derminollicker NBR, Hoechst AG), 0,2 g N-metilmorfolint és 27 g (0,35 mol) 39%-os vizes formaldehid-oldatot.

A fenti készítmény tárolási stabilitása kitűnő, alkalmazásával a bőr fogási tulajdonságai javulnak és „szalonnásodás" nem tapasztalható.

6. példa

140,4 g (0,4 mol) dokozilizocianátot feloldunk 400 ml xilolban, majd az oldatba 6,8 g (0,4 mol) ammóniagázt vezetünk be, amikoris a kapott reakcióelegy bázisos pH-jú lesz (a toluol/víz-elegyében mért pH=9,2).

Az így kapott reakcióelegyhez hozzáadunk 1,5 g trietanolamint és 34,6 g (0,45 mol) 39%-os vizes formaldehid-oldatot. A reakcióelegyet 4 órán keresztül visszafolyatás közben forraljuk, majd a vizet és a xilolt ledesztilláljuk.

Kitermelés: 157 g nyers N-dokozil-N'-metilol-karbamid.
Analízis: formaldehid (kötött).
kapott: 7,6%, mely 1,0 metilolozási foknak felel meg

100 g fentiek szerint előállított 1,2 metilolozási fokú metilol-dokozil-karbamidot 80—85 °C hőmérsékleten megolvasztunk, majd hozzáadunk 5 g, oleilalkohol és 13 mol etilénoxid reakcióterméke kénsav-félészterből előállított trietanolamin-sót és 20 g, sztearilalkoholból és 14 mol etilénoxidból előállított reakcióterméket, majd a kapott keveréket homogén olvadékká alakítjuk. Ebbe a homogén olvadékba gyorskeverőben keverés közben 70—80 °C hőmérsékleten belekeverünk 475 ml meleg vizet.

Az így előállított találmány szerinti emulzió kitűnő alkalmazástechnikai tulajdonságokkal rendelkezik bőröknél történő alkalmazás szempontjából.

Az alábbi példák a találmány szerinti segédanyagkészítmények bőröknél történő alkalmazását szemléltetik. A százalékos mennyiségek a bőr száraz súlyára vonatkoznak.

7. példa

10 darab 2,6 kg száraz súlyú, utánkrómozott, keletindiai basztard felsőruházati velúrbőrt 100% víz, 2% ammóniumhidroxid-oldat és 0,1—0,2% anionos emulgeátor elegyével mintegy 1 órán keresztül ványolunk. Ezt követően a bőrt 20—25 °C hőmérsékletű vízzel öblítjük, majd cserzőedényben 100—200% víz, 1—2% ammóniumhidroxid-oldat és 10% 2. példa szerint előállított találmány szerinti segédanyagkészítmény elegyével 1 órán keresztül ványoljuk. Ezt követően az elegy víztartalmát 1000%-ra emeljük és a kapott elegyet 60—70 °C hőmérsékletre melegítjük fel.

Az így kapott fürdőben a bőröket általában szokásos módon anionos színezőanyaggal színezzük, majd utána hangyasavval savanyítjuk. A sav mennyisége nem lehet kevesebb 2%-nál.

Az így kezelt bőröket 24 órán keresztül állványon hagyjuk állni, majd 60—70 °C hőmérsékleten szárítjuk és végül 3—4 órán keresztül ványolóedényben forgatjuk.

A fentiek szerint kezelt bőrök bársonyos, sima velúrfogásúak, fényességük jó.

A fentiek szerint kezelt bőrök felületére felvitt vízcseppek 4 óra alatt nem hatolnak be a bőrbe, míg a kezeletlen bőrbe a vízcseppek 2—4 perc alatt hatolnak be.

A kezelt bőrök tárcsás módszerrel meghatározott dinamikus vízfelvétele 45—35%, szemben a kezeletlen bőröknél kapott 140—150% értékkel.

A bőrök dinamikus vízfelvételének tárcsás módszerrel történő meghatározását az alábbiak szerint végezzük:

A meghatározáshoz mindig egymással összehasonlítható bőrdarabokat választunk, lehetőség szerint egymásmelletti helyről vágjuk ki azokat.

Minden bőrdarabból három darab 20 mm átmérőjű tárcsát stancolunk ki. A tárcsák vágási felületét nitrocellulóz-lakkal kenjük be, szárítjuk és minden darabot lemérünk.

A három próbatestet 250 ml 20 °C hőmérsékletű sómentesített vizet tartalmazó rázóedénybe helyezzük és 15 percen keresztül rázóberendezésben rázzuk (a rázás frekvenciája 180 perc^{-1}).

A rázás befejezése után a próbatestekről szűrőpapírral leitatjuk a vizet és a próbatesteket lemérjük.

A százalékos vízfelvételt a következő képlettel számoljuk:

$$\%\text{-os vízfelvétel} = \frac{G_{\text{nedves}} - G_{\text{száraz}} \cdot 100}{G_{\text{száraz}}},$$

ahol G_{nedves} = a nedves bőr súlya és
$G_{\text{száraz}}$ = a száraz bőr súlya.

8. példa

20 féldarab, 60 kg száraz súlyú, szárított, krómcserzett, hasított velúrbőrt cserzőedényben 1 órán keresztül 1000% 35 °C hőmérsékletű víz, 2% 25%-os ammóniumhidroxid-oldat és 0,2—0,4% anionos emulgeátor elegyével ványolunk. A bőröket ezután mintegy 5 percen keresztül 20—25 °C hőmérsékletű vízzel öblítjük, majd 100—200% víz, 1—2% 25%-os ammóniumhidroxid-oldat és 5—10% 3. példa szerint előállított találmány szerinti segédanyagkészítmény elegyével kezeljük. A kezelés végén a pH-érték 6 és 9 közötti kell legyen. Ezt követően a kívánt színárnyalattól függően 4—8% poralakú színezőanyagot adunk a rendszerhez és 30—45 perc elteltével a fürdő összmennyiségét 800—1000%-ra növeljük és 60—70 °C hőmérsékletre melegítjük, majd 30 perc elteltével szokásos módon hangyasavval savanyítjuk. A hangyasav mennyisége fele a bevitt színezőanyag mennyiségének.

A kezelt bőrt öblítés nélkül 24 órán keresztül állványon hagyjuk állni, majd 60—70 °C hőmérsékleten szárítjuk és a kezelést szokásos módon fejezzük be.

A fentiek szerint kezelt hasított velúrbőr lágy, bársonyos velúr-fogású, fényessége jó.

Kezeletlen bőrök esetén a felvitt vízcseppek 5—10 perc alatt hatolnak be a bőrbe, a találmány szerinti készítménnyel kezelt bőrök esetén az az idő 2—3 órára nő. A tárcsás módszerrel meghatározott dinamikus vízfelvétel kezeletlen bőrök esetén 80—100%, a találmány szerinti készítménnyel kezelt bőröknél ez az érték 20—30%-ra csökken. Ez a hidrofobizáló hatás hidrofób utózsírozással növelhető.

9. példa

10 féldarab 0,8—1 mm vastagságú neves, krómcserzett marhabőrt szokásos módon semlegesítünk, cserzünk, színezünk, hidrofóbbá zsírozunk. A 6. példa szerint előállított találmány szerinti segédanyagkészítményt 20—30 °C hőmérsékletű vízzel 1 : 3 arányban hígítjuk és az így kapott elegy pH-ját 25%-os ammóniumhidroxid-oldattal 7,5—8 értékre állítjuk be. A kapott elegyből 1—3%-nyi mennyiséget hozzáadunk a megsavanyított, mintegy 60—70 °C hőmérsékletű színező- és zsírosítófürdőhöz és ezzel a fürdővel kezeljük a bőrt.

A ványolóedényben lefolytatott kezelés időtartama mintegy 10—20 perc.

A kezelés befejezése után a bőröket öblítés nélkül állványokra helyezzük és a kezelést szokásos módon fejezzük be.

A reaktív találmány szerinti segédanyagokkal történő végső kezelés után a kapott bőrök meleg fogásúak, kitűnő a hidrofobocitásuk.

A vízcseppek bőrbe való behatolásának ideje 1—2 percről 1—2 órára nő.

10. példa

Bútorbevonatként alkalmazott krómcserzett, színezett és szokásos módon kezelt marhabőrt termoplasztikus keverékpolimerizátumok és szerves valamint szervetlen színezékek elegyével kezelünk. Az anyagokat szórópisztollyal visszük fel a bőr felületére. A bőrt vizes rendszerben emulgeált nitrolakkal is kezeljük, hogy az alkalmazástechnikai szempontból szükséges kopás- és vízállóságot elérjük.

100 g fenti emulziós lakkba belekeverünk 10—20 g 3. példa szerint előállított segédanyagkészítményt és az elegy pH-ját 25%-os ammóniumhidroxid-oldattal 8,0—9,0 értékre állítjuk be, majd 100 rész 20 °C hőmérsékletű víz hozzáadásával szórás céljára megfelelő koncentrációra hígítjuk. A kezelt bőrt kétszer beszórjuk ezzel a készítménnyel, szárítjuk majd hidraulikus vasalóprésben 70—80 °C hőmérsékleten, 80—150 att nyomáson vasaljuk.

Az így kapott bőr ugyanolyan, mint a 4. példa szerinti készítményt nem tartalmazó lakkal kezelt bőr, kopás- és vízállósága azonban lényegesen jobb.

11. példa

1,5 mm vastag, szokásos módon színezett, krómcserzett, hasított velúrbőrt (4 kg ványolási súly) univerzális folyamatos működésű berendezésben 60 °C hőmérsékleten 50 g/l koncentrációban 2. példa szerint előállított emulziót tartalmazó impregnálófürdővel, majd 20 g/l koncentrációban 70%-os szulfonált halolajat (Derminollicker NBR, Hoechst AG) tartalmazó fürdővel kezelünk. 3 m/perc szalagsebesség mellett a bőr 10 másodpercet tartózkodik a berendezésben.

A bőrt 980 g fürdőmennyiség eléréséig kicsavarjuk, általában szokásos módon 80 °C hőmérsékleten forró levegővel szárítjuk, vasalóprésben 95 °C hőmérsékleten 30 att nyomáson 5 másodpercen keresztül hőrögzítjük és általában szokásos módon rotációs rendszerű csiszolóberendezésen 220-as szemcseszámú csiszolópapírral csiszoljuk.

Az így kapott bőr bársonyos velúr-fogású, a kezelt anyagról a víz lepereg.

Az alábbi táblázatban megadott találmány szerinti készítmények a fenti példákban leírtakhoz hasonlóan jó aviváló és hidrofobizáló hatást fejtenek ki textíliákon és bőrökön.

Példa száma	Hatóanyag (I) általános képletű vegyület	Metilol-csoport molekula	Emulgeátor alkotórészek	%	Hatóanyag/emulgeátor/víz súlyaránya
12.	N-oktadecil-N'-metilolkarbamid	1	(XV)	5	20 : 5 : 75
13.	N-oktadecil-N'-metilolkarbamid	1,2	(XVI)	3	18 : 3 : 79
14.	N-sztearil-N'-metilolkarbamid	1,5	(XVII)	1	22 : 1 : 77
15.	N-sztearil-N'-metilolkarbamid	1	(XVIII) (XIX)	4,5 0,5	20 : 5 : 75
16.	N-sztearil-N'-metilolkarbamid	1,2	(XX) (XXII)	2,5 2,0	17 : 4,5 : 78,5
17.	N-tetradecil-N'-metilolkarbamid	1,0	(XXIII) (XXIV)	1,0 3,0	20 : 4 : 76
18.	N-hexadecil-N'-metilolkarbamid	1,3	(XXV) (XXVI)	2,0 2,0	10 : 4 : 86
19.	N-eikozil-N'-metilolkarbamid	1,2	(XXVII) (XXVIII)	2,5 2,5	20 : 5 : 75
20.	N-eikozil-N'-metilolkarbamid	1	(XXIX) (XXX)	1,0 1,0	12,5 : 2 : 85,5
21.	N-dokozil-N'-metilolkarbamid	1,5	(XXXI) (XXXII)	2,5 2,0	18 : 4,5 : 77,5
22.	N-sztearil-N'-metilolkarbamid+ +N-eikozil-N'-metilolkarbamid	1	(XXXIII)	4	20 : 4 : 76
23.	N-kókuszzsír-N'-metilolkarbamid+ +N-eikozil-N'-metilolkarbamid	1,3	(XXXIV) (XXXV)	1,5 0,5	20 : 2 : 78

Példa száma	Hatóanyag (I) általános képletű vegyület	Metilol-csoport/molekula	Emulgeátor alkotórészek	%	Hatóanyag/emulgeátor/víz súlyaránya
24.	N-faggyúzsír-N'-metilolkarbamid+ +N-eikozil-N'-metilolkarbamid	1,2	(XXXVI) (XXXVII)	2,0 0,5	15 : 2,5 : 82,5
25.	N-oktadecil-N'-metilolkarbamid	1,4	(XXXVIII) (XXXIX)	1,0 1,0	22 : 2 : 76
26.	N-sztearil-N'-metilolkarbamid	1,2	(XL) (XLI)	1,5 1,0	20 : 2,5 : 77,5
27.	N-oktadecil-N'-metilolkarbamid	1,5	(XLII) (XLIII)	0,5 0,5	24 : 1 : 75
28.	N-oktadecil-N'-metilolkarbamid	1,2	(XV)	4,6	26 : 5 : 81,5
29.	N-oktadecil-N'-metilolkarbamid	1,16	(XLIV)	4	20 : 4 : 75
30.	N-oktadecil-N'-metilolkarbamid	1,16	(XLV)	5	20 : 5 : 75
31.	N-oktadecil-N'-metilolkarbamid	1	(XVIII)	5	20 : 5 : 75

A 12—31. példa szerinti készítmények jellemzői a következők:

Sevrovelúrbőr a)
Utánkrómozott Kelet-indiai basztardbőr b)

Példa száma	vízcseppek behatolása a kezelés előtt/után	dinamikus vízfelvétel a kezelés előtt/után (%)	
12.	1"/15'	143/76	a)
13.	2"/30'	150/80	a)
14.	1"/13'	180/60	a)
15.	2"/20'	143/54	a)
16.	5"/25'	149/71	a)
17.	2"/21'	144/74	a)
18.	7'/7 h	112/53	b)
19.	7'/4 h	110/50	b)
20.	6'/5 h	114/76	b)
21.	7'/4 h	114/11	b)
22.	4'/2,5 h	122/78	b)
23.	5'/7 h	125/45	b)
24.	4'30"/6 h	132/45	b)
25.	6'/6 h 30'	140/28	b)
26.	6'/7 h 30'	142/24	b)
27.	5'/4 h 20'	150/80	b)
28.	7 min/2,5 h	90/25	b)
29.	3 min/>4 h	145/35	b)
30.	3 min/>4 h	145/42	b)
31.	3 min/>4 h	145/40	b)

Szabadalmi igénypontok

1. Bőrök aviválására és hidrofobizálására alkalmas készítmény, amely egy N-alkil-N'-metilol-karbamid-származékot, ismert nem ionos és/vagy ismert anionos emulgeátort, és adott esetben ismert likkert, valamint vizet vagy vízzel elegyedő szerves oldószert tartalmaz, azzal jellemezve, hogy

a) 10—35 súly% (I) általános képletű vegyületből — az (I) általános képletben

R jelentése egyenes vagy elágazó szénláncú 14—22 szénatomos alkil- vagy alkenilcsoport,

m jelentése 1,0—1,5,

n jelentése 2-*m* —,

b) 0—10 súly% ismert nem ionos emulgeátorból,

c) 0—3 súly% ismert anionos emulgeátorból — amikoris

b) és *c)* mennyisége együttesen legfeljebb 0,5—10 súly%,

d) 0—5 súly% (II) általános képletű epoxid-származékból — a (II) általános képletben

R^1 jelentése 10—40 szénatomos alkil- vagy alkenilcsoport —

e) 0—25 súly% ismert likkerből és

f) 25—89,5 súly% vízből vagy vízzel elegyedő szerves oldószerből áll.

2. Az 1. igénypont szerint aviváló és hidrofobizáló készítmény kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy epoxid-származéktól mentes és 5—25 súly% ismert likkert tartalmaz.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti aviváló és hidrofobizáló készítmény kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy olyan (I) általános képletű vegyületet tartalmaz, amelynek (I) általános képletében R jelentése sztearil-, kókuszzsíralkil-, faggyúzsíralkil- vagy oleilcsoport.

4. Az 1—3. igénypontok bármelyike szerinti aviváló és hidrofobizáló készítmény kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy nem ionos emulgeátorként valamilyen (III) általános képletű vegyületet — a (III) általános képletben

A jelentése egyenes szénláncú 10—22 szénatomos alkil- vagy alkenilcsoport, az alkilrészben összesen 4—12 szénatomos alkil-fenil-, dialkil-fenil- vagy trialkil-fenil-csoport,

R^4 jelentése hidrogénatom vagy 1—2 szénatomos alkilcsoport,
n jelentése 8—14 —
tartalmaz.

5. Az 1—4. igénypontok bármelyike szerinti aviváló és hidrofobizáló készítmény kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy nem ionos emulgeátorként olyan (III) általános képletű vegyületet tartalmaz, amelynek képletében A jelentése sztearil-, kókuszzsíralkil-, faggyúzsíralkil- vagy oleilcsoport és R^4 jelentése hidrogénatom.

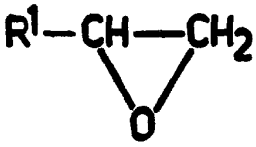
6 db rajz

A kiadásért felel: a Közgazdasági és Jogi Könyvkiadó igazgatója

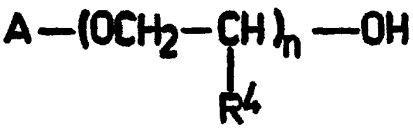
86.5418.66-4 Alföldi Nyomda, Debrecen Felelős vezető: Benkő István vezérigazgató



(I)



(II)

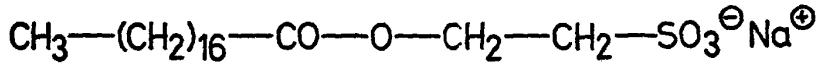


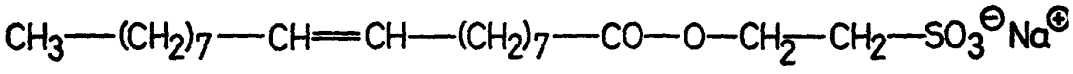
(III)



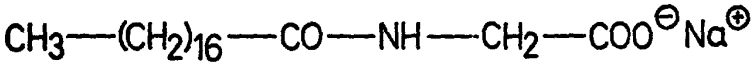
(IV)

181652
Nemzetközi osztályozás:
C 14 C 9/00

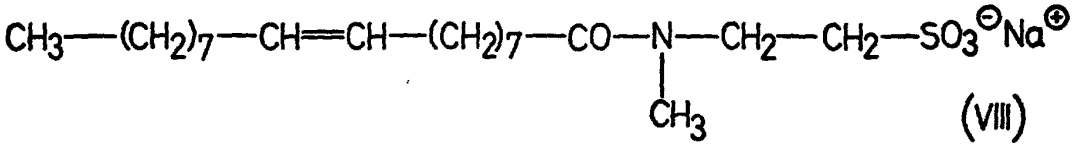




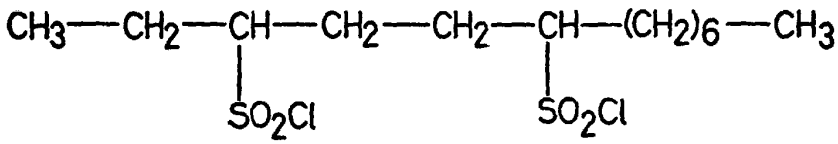
(VI)



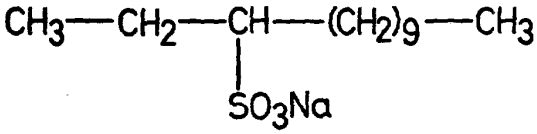
(VII)



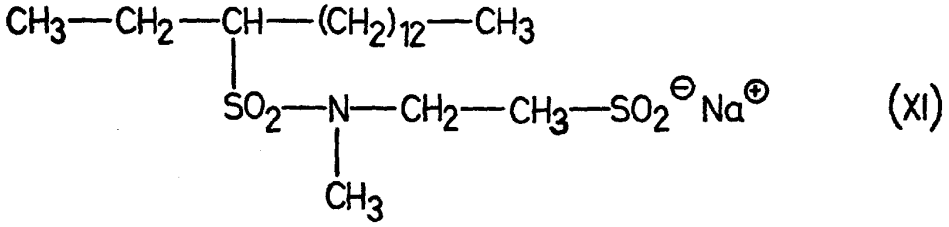
(VIII)



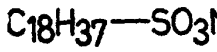
(IX)



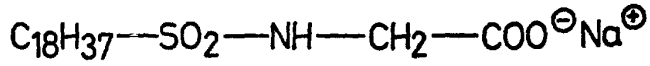
(X)



(XI)

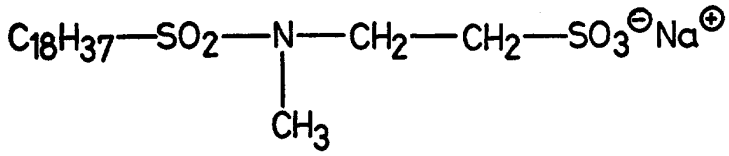


(XII)

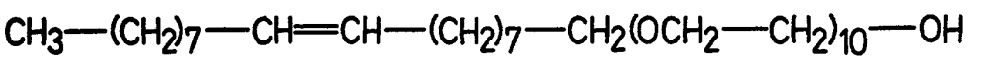


(XIII)

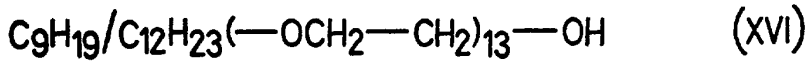
181652
Nemzetközi osztályozás:
C 14 C 9/00



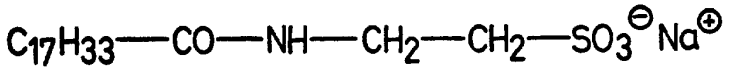
(XIV)



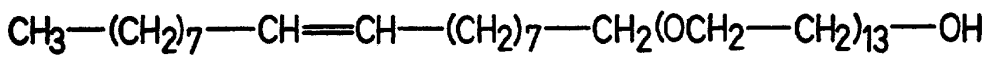
(XV)



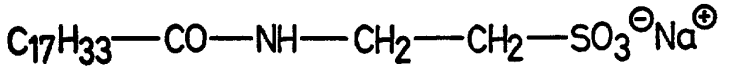
(XVI)



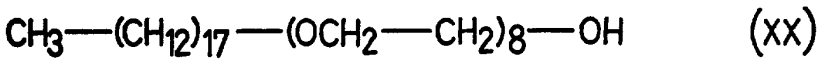
(XVII)



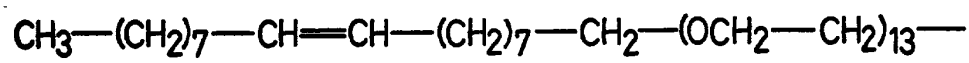
(XVIII)



(XIX)



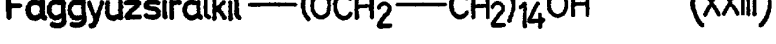
(XX)



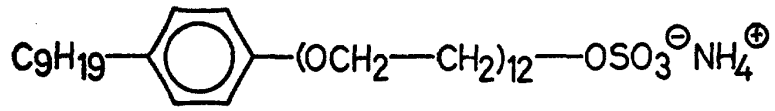


(XXII)

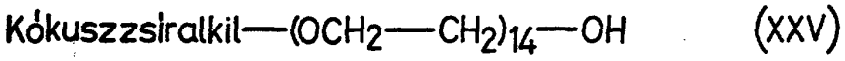
181652
Nemzetközi osztályozás.
C 14 C 9/00



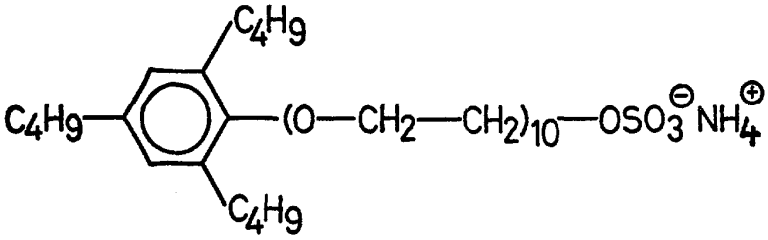
(XXIII)



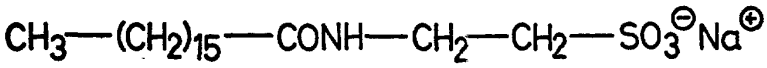
(XXIV)



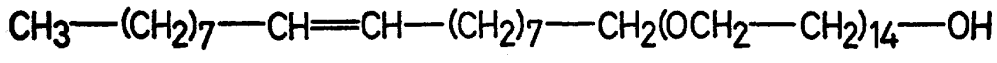
(XXV)



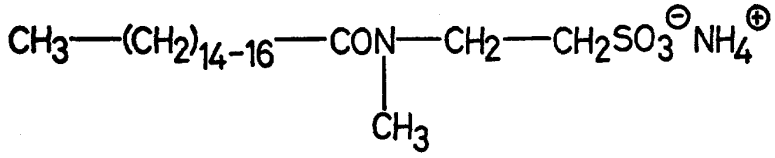
(XXVI)



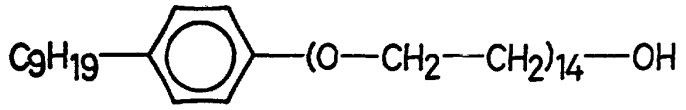
(XXVII)



(XXVIII)

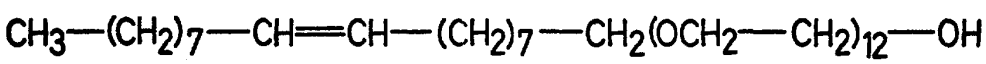


(XXIX)

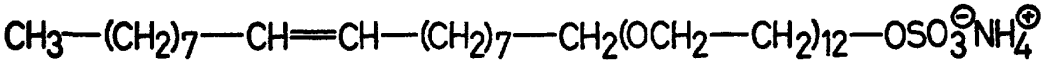


(XXX)

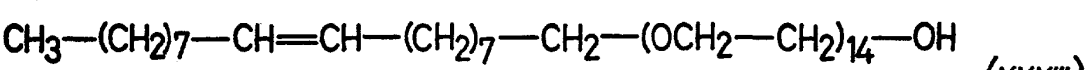
181652
Nemzetközi osztályozás:
C 14 C 9/00



(XXXI)



(XXXII)



(XXXIII)

Kókuszzsír—$(OCH_2—CH_2)_{14}$—OH (XXXIV)

$CH_3—(CH_2)_{16}—CO—N(CH_3)—CH_2—CH_2—SO_3^{\ominus}Na^{\oplus}$ (XXXV)

Faggyúzsiralkil—$(OCH_2—CH_2)_{10}$—OH (XXXVI)

Faggyúzsiralkil—$(O—CH_2—CH_2)_{10}—OSO_3^{\ominus}Na^{\oplus}$ (XXXVII)

$CH_3—(CH_2)_7—CH=CH—(CH_2)_7—CH_2(OCH_2—CH_2)_{10}—OH$ (XXXVIII)

C_9H_{19}—C$_6$H$_4$—$(OCH_2—CH_2)_7—OSO_3^{\ominus}NH_4^{\oplus}$ (XXIX)

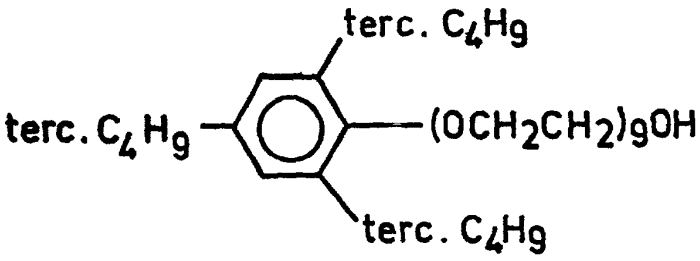
$CH_3—(CH_2)_{17}—(OCH_2—CH_2)_{14}—OH$ (XL)

$CH_3—(CH_2)_7—CH=CH—(CH_2)_7—CH_2—OSO_3^{\ominus}NH^{\oplus}(CH_2—CH_2OH)_3$ (XLI)

Faggyúzsiralkil—$(OCH_2—CH_2)_{10}$—OH (XLII)

181652
Nemzetközi osztályozás:
C 14 C 9/00

C_9H_{19}—C$_6$H$_4$—$(OCH_2—CH_2)_{15}—OSO_3^{\ominus}NH_4^{\oplus}$ (XLIII)



(XLIV)

$$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CH_2-(OCH_2CH_2)_8-OH$$

(XLV)

181652
Nemzetközi osztályozás.
C 14 C 9/00