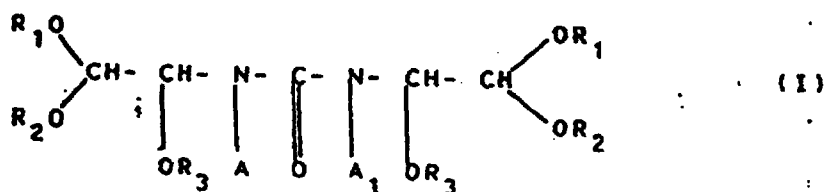


Description

La présente invention concerne des urées substituées, leur procédé de préparation et leur application notamment dans l'ennoblissement des fibres cellulosiques.

Les urées cycliques de structure imidazolidinique et particulièrement la dihydroxyméthyl-1,3 dihydroxy-4,5 imidazolidinone-2 et la dihydroxy-4,5 diméthyl-1,3 imidazolidinone-2 sont des matières premières couramment employées pour la préparation d'apprêts textiles destinés à l'ennoblissement des fibres cellulosiques. Selon le brevet français n° 1.558.244, la dihydroxyméthyl-1,3 dihydroxy-4,5 imidazolidinone-2 est obtenue en faisant réagir à un PH supérieur à 7, une mole d'urée avec au moins 0,8 mole de glyoxal et au moins 1,6 mole de formaldéhyde. Quant à la dihydroxy-4,5 diméthyl-1,3 imidazolidinone-2, elle peut être obtenue selon le brevet européen n° 0.141.755 en faisant réagir du glyoxal avec un excès ou non de diméthyl-1,3 urée, à un PH compris entre 4 et 7, en présence d'acide orthophosphorique.

La présente invention a pour objet les urées substituées de formule (I) sous leurs formes racémiques ou leurs mélanges de stéréoisomères



dans laquelle, soit R_1 et R_2 , identiques, représentent un groupement $-\text{CH}_2\text{R}$ dans lequel R représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, soit R_1 et R_2 forment ensemble un groupement $-\text{CH}_2(\text{CR}_4\text{R}_4)_n\text{-CH}_2-$ dans lequel n représente 0 ou 1 et R_4 représente un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle, R_3 représente un atome d'hydrogène ou un radical CH_2R_6 dans lequel R_6 représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ et soit A et A_1 , identiques, représentent un atome d'hydrogène, soit A et A_1 forment ensemble un radical éthylène, triméthylène, $-\text{CH}(\text{OCH}_2\text{R}_6)\text{-CH}(\text{OCH}_2\text{R}_6)-$ dans lequel R_6 représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou, dans le cas où R_3 représente un atome d'hydrogène, un groupement dihydroxy-1,2 éthylène.

L'expression "alkyle en C₁-C₄" peut désigner, par exemple, un radical méthyle, éthyle, propyle, butyle, isopropyle, isobutyle.

L'expression "sous leurs formes racémiques ou leurs mélanges de stéréoisomères" signifie que les atomes de carbone asymétriques des produits de formule (I) peuvent être sous leur configuration R et S.

L'invention a plus particulièrement pour objet les produits tels que définis ci-dessus, caractérisés en ce que, dans la formule (I), R_1 et R_2 sont identiques et représentent un groupement méthyle ou butyle, R_3 représente un atome d'hydrogène, un groupement méthyle ou butyle et, soit A et A_1 , identiques, représentent un atome d'hydrogène, soit A et A_1 forment ensemble un groupement éthylène, diméthoxy-1,2 éthylène, dibutoxy-1,2 éthylène ou, dans le cas où R_3 représente un atome d'hydrogène, un groupement dihydroxy-1,2 éthylène.

Parmi ces produits, on peut citer plus particulièrement :

- la bis (diméthoxy-2,2 hydroxy-1 éthyl)-1,3 urée,
- la bis (triméthoxy-1,2,2 éthyl)-1,3 urée,
- la bis (dibutoxy-2,2 hydroxy-1 éthyl)-1,3 urée,
- la bis (tributoxy-1,2,2 éthyl)-1,3 urée,
- la bis (diméthoxy-2,2 hydroxy-1 éthyl)-1,3 imidazolidinone-2,
- la bis (triméthoxy-1,2,2 éthyl)-1,3 imidazolidinone-2,
- la bis (dibutoxy-2,2 hydroxy-1 éthyl)-1,3 imidazolidinone-2,
- la bis (tributoxy-1,2,2 éthyl)-1,3 imidazolidinone-2,
- la bis (diéthoxy-2,2 hydroxy-1 éthyl)-1,3 imidazolidinone-2,
- la bis (diméthoxy-2,2 hydroxy-1 éthyl)-1,3 dihydroxy-4,5 imidazolidinone-2,
- la bis (triméthoxy-1,2,2 éthyl)-1,3 diméthoxy-4,5 imidazolidinone-2,
- la bis (dibutoxy-2,2 hydroxy-1 éthyl)-1,3 dihydroxy-4,5 imidazolidinone-2,
- la bis (tributoxy-1,2,2 éthyl)-1,3 dibutoxy-4,5 imidazolidinone-2,
- la bis (diméthoxy-2,2 hydroxy-1 éthyl)-1,3 tétrahydro-1H pyrimidinone-2,
- la bis (triméthoxy-1,2,2 éthyl)-1,3 tétrahydro-1H pyrimidinone-2.

Selon l'invention, les produits de formule (I) ci-dessus peuvent être préparés par un procédé caractérisé

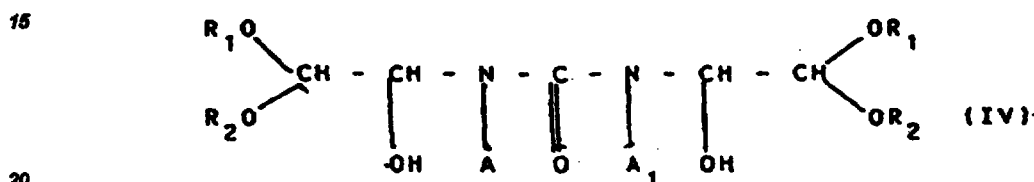
en ce que l'on fait réagir un éthanal disubstitué de formule (II) :



dans laquelle R_1 et R_2 ont la signification donnée précédemment avec une urée de formula (III) :



dans laquelle A et A₁ ont la signification donnée précédemment pour obtenir un produit de formule (IV) :



(dans laquelle R_1 , R_2 , A et A_1 conservent la signification donnée plus haut) que l'on éthérifie ensuite, si on le désire, selon les méthodes usuelles avec un alcool de formule (V) :



dans laquelle R_5 a la signification donnée précédemment.

Les urées de formule III sont des produits éoit commerciaux, soit décrits dans la littérature.

L'éthanal substitué de formule (II) peut être obtenu par le procédé décrit dans la demande de brevet français N° 86.07957, publiée sous le N° 2.599.362.

Dans des conditions préférentielles de mise en oeuvre du procédé de l'invention, la condensation du produit de formule (II) avec l'urée de formule (III) est réalisée :

— à pH alcalin, avantageusement à un pH compris entre 7 et 9, en présence d'un catalyseur alcalin compatible tel que l'hydroxyde de sodium ou l'hydroxyde de potassium ;

— à une température comprise entre 30 et 80°C.

Cette condensation peut être effectuée également dans l'eau ou dans un solvant organique compatible tel qu'un alcool inférieur ou dans un milieu eau-alcool inférieur. L'alcool utilisé sera choisi de manière à éviter des réactions parasites de transestérification.

Généralement, le procédé de l'invention est mis en oeuvre avec des quantités stoechiométriques de réactifs.

En fin de réaction de condensation, l'urée substituée de formule (IV) formée est soit isolée par des méthodes connues en elles-mêmes telles que la cristallisation, la chromatographie d'élution (cf W.C. STILL et al, J. Org. Chem., 1978, 43, 2923), soit elle est utilisée telle quelle, après neutralisation, si nécessaire, du catalyseur employé et élimination, si besoin est, du ou des solvants réactionnels par évaporation sous pression réduite. A l'état brut, l'urée substituée de formule (IV) présente une pureté suffisante pour être employée dans l'application décrite ci-après.

L'éthérification éventuelle des hydroxyles présents dans le produit de formule (IV) est effectuée selon les méthodes usuelles d'éthérification des groupements N-hydroxyméthylcarbamoyle par action d'un alcool de formule (V) en milieu acide, avantageusement à un pH compris entre 2 et 6,5 et à une température comprise entre 20 et 80°C (cf. H. PETERSEN—*Chemical Aftertreatment of Textiles*, chapitre V, pages 135-265, H. Mark — Wiley Interscience 1971).

Les produits de formule (I) sous leurs formes racémiques ou leurs mélanges de stéréoisomères présentent d'intéressantes propriétés de réticulation de la cellulose et notamment, ils peuvent être utilisés pour conférer aux fibres cellulosiques des propriétés d'irréversibilité, d'irrétrécissabilité. Pour ces applications, ils peuvent être employés à des doses et sous des conditions opératoires similaires à celles couramment mises en oeuvre par l'homme du métier lorsqu'il utilise des résines textiles classiques à base, par exemple, de bis(hydroxyméthyl)-1,3 dihydroxy-4,5 imidazolidinone-2 (cf. H. PETERSEN, loc. cit.).

Mais dans ces applications d'ennoblissement des fibres cellulosiques, les produits de formule (I) présen-

tent l'avantage de conférer aux fibres cellulosiques d'excellentes propriétés d'utilisation sans influencer trop défavorablement les propriétés mécaniques des fibres et, surtout, sans utiliser du formaldéhyde ou des composés susceptibles d'en libérer. En outre, les effets obtenus présentent une bonne permanence.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

Les analyses physiques par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire, RMN, soit du proton, ^1H , soit du carbone treize, ^{13}C , sont réalisées avec un appareil BRUCKER AC 200, à 200 Mz pour le proton et à 50 MHz pour le ^{13}C . Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane, TMS.

Certains stéréoisomères présentent de faibles différences de déplacements chimiques ; dans ce cas, ces déplacements chimiques ont été confirmés par l'enregistrement du spectre du mélange des stéréoisomères purifiés par voie physique.

Les chromatographies préparatives liquides à haute pression, HPLC, ont été réalisées à l'aide d'une pompe WATERS 600 et d'un réfractomètre différentiel WATERS 401 avec une colonne de 25 cm et de 2,54 mm de diamètre chargée avec soit du "LICHROSORB Si60" de Merck, soit du "POLYGOSIL C18" de Mascherey-Nagel.

EXEMPLES

Exemple 1 - Bis(diméthoxy-2,2 hydroxy-1 éthyl)-1,3 urée.

On dissout sous agitation 24 g (0,4 mole) d'urée dans 96 g d'une solution méthanolique de diméthoxyéthanal à 87% en poids, soit 0,8 mole. La solution obtenue est ensuite amenée à pH = 8 par addition de quelques gouttes de soude 2N, puis elle est chauffée sous agitation deux heures à 50°C. On chasse ensuite le méthanol puis on reprend le résidu huileux par un mélange acétone-diéthoxyde. Le produit cherché cristallise, on l'essore puis on le sèche sous vide à poids constant à 50°C.

On obtient ainsi la bis(diméthoxy-2,2 hydroxy-1 éthyl)-1,3 urée sous forme de prismes incolores, fondant à 90-110°C.

Microanalyse

		C %	H %	N %	O %
$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_7$	Calculés	40,29	7,51	10,44	41,75
P.M. = 268,27	Trouvés	40,8	7,8	10,6	

Analyses physiques

Ce produit soumis à une chromatographie préparative, HPLC, sur colonne de "POLYGOSIL C18" avec élution eau-méthanol, 96,5-3,5, conduit aux deux diastéréoisomères attendus : le premier isomère présente un temps de rétention, tr, de 244 s et le second de 635 s (débit 1 cm³ par minute).

Les deux diastéréoisomères ainsi isolés présentent les spectres RMN ^1H suivants dans le diméthylsulfoxyde deutéré (DMSO d_6) :

	1er isomère	2ème isomère
NH (d, 2H, J = 9,4 Hz)	6,6 ppm	6,6 ppm
OH (d, 2H, J = 5,6 Hz)	5,53 ppm	5,52 ppm
N-CH-O (m, 2H)	5,02 ppm	5,02 ppm
CH (OMe) ₂ (d, 2H, J = 3,9 Hz)	4,13 ppm	4,14 ppm
OMe (s, 3H)	3,34 ppm	3,34 ppm
OMe (s, 3H)	3,31 ppm	3,31 ppm

A la connaissance de la demanderesse, ces produits ne sont pas décrits dans la littérature.

Exemple 2 - Bis(dibutoxy-2,2 hydroxy-1 éthyl)-1,3 imidazolidinone-2

On dissout sous agitation, à 40°C, 860 mg (10 mmoles) d'éthylénurée (imidazolidinone-2) et 3,76 g (20

mmoles) de dibutoxyéthanal dans 4 g d'acétone. La solution obtenue est ensuite amenée à pH légèrement alcalin par addition de quelques gouttes de soude 2N, puis elle est chauffée sous agitation 30 minutes à 30°C et enfin elle est concentrée sous vide. L'huile résiduelle est ensuite purifiée par chromatographie sur gel de silice avec élution à l'acétate d'éthyle. On isole ainsi deux fractions : la première contient un produit présentant un Rf de 0,6 et la seconde un produit de Rf 0,45.

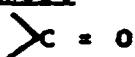
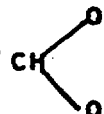
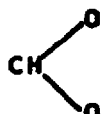
Après élimination du solvant d'élution, on isole deux produits sous forme d'huile qui correspondent aux deux diastéréoisomères de la bis(dibutoxy-2,2 hydroxy-1 éthyl)-1,3 imidazolidinone-2 attendus.

Analyses physiques

RMN¹H, 200 MHz (DMSO d₆)

	1er isomère	2ème isomère
OH (d, 2H, J = 6Hz)	5.82 ppm	5.79 ppm
N-CH-O (t, 2H, J = 6Hz)	5.06 ppm	5.06 ppm
CH(OBu) ₂ (d, 2H, J = 6Hz)	4.40 ppm	4.36 ppm
OCH ₂ et NCH ₂ (m, 12H)	3.6-3.23 ppm	3.6-3.23 ppm
CH ₂ (m, 16H)	1.57-1.25 ppm	1.53-1.24 ppm
CH ₃ (m, 12H)	0.92-0.83 ppm	0.92-0.82 ppm

RMN¹³C, 200 MHz, (DMSO d₆)

	1er isomère	2ème isomère
159.4 ppm		158.7 ppm 
101.6 ppm		101.5 ppm 
75.0 ppm	NHCHOH	74.9 ppm N-CHOH
66.3 ppm	O - CH ₂ -	66.3 ppm O - CH ₂ -
65.5 ppm	O - CH ₂ -	65.1 ppm O - CH ₂ -
37.2 ppm	N - CH ₂ -	37.2 ppm N - CH ₂ -
31.5 ppm	-CH ₂ -	31.5 ppm -CH ₂ -
18.8 ppm	-CH ₂ -	18.8 ppm -CH ₂ -
13.7 ppm	-CH ₃ -	13.7 ppm -CH ₃ -

Spectres en accord avec la structure proposée. A la connaissance de la Demanderesse, ces produits ne sont pas décrits dans la littérature.

Exemple 3 - Bis(tributoxy-1,2,2 éthyl)-1,3 imidazolidinone-2

On dissout sous agitation à 40°C, 860 mg (10 mmoles) d'éthylèneurée et 3,765 g (20 mmoles) de dibutoxyéthanal dans 4 g d'acétone. La solution obtenue est ensuite amenée à pH légèrement alcalin par addition de quelques gouttes de soude 2N, puis elle est chauffée sous agitation 30 minutes à 30°C et enfin elle est concentrée sous vide. L'huile résiduelle est dissoute dans 16 g de n-butanol puis la solution obtenue est acidifiée avec quelques gouttes d'acide sulfurique à 50% dans l'eau et ensuite elle est abandonnée 2 heures sous agitation à la température ambiante avant d'être versée dans 100 g d'eau. On décante puis la phase aqueuse est lavée trois fois avec 50 g d'hexane, les phases organiques réunies sont ensuite lavées à la soude 1N puis à l'eau jusqu'à neutralité des lavages et, enfin, elles sont séchées sur chlorure de calcium anhydre, filtrées et

concentrées à sec sous vide. L'huile résiduelle brute est ensuite purifiée par chromatographie sur gel de silice avec élution à l'acétate d'éthyle. On obtient ainsi 3,43 g (6 mmoles) de bis(tributoxy-1,2,2 éthyl)-1,3 imidazolidinone-2, sous forme d'une huile incolore, soluble dans l'hexane et le diisopropyle oxyde.

Ce produit est un mélange des deux diastéréoisomères attendus.

5

Analyses physiques

1 - RMN¹H, CDCl₃ (chloroforme deutéré)

10

	<u>1er isomère</u>	<u>2ème isomère</u>
N-CH-O (d. 2H)	5,16 ppm (J=5,9Hz)	5,15 ppm (J=5,6Hz)
CH(OBu) ₂ (d. 2H)	4,52 ppm (J=5,9Hz)	4,51 ppm (J=5,6Hz)
OCH ₂ et NCH ₂ (m. 16H)	3,63 - 3,41 ppm	
CH ₂ (m. 24H)	1,61 - 1,29 ppm	
CH ₃ (m. 12H)	0,95 - 0,86 ppm	

15

20 2 - RMN¹³C, CDCl₃

	<u>1er isomère</u>	<u>2ème isomère</u>
$\text{>C} = \text{O}$	160,42 ppm	160,35 ppm
-CH(OBu) ₂	100,8 ppm	100,9 ppm
N - CH - OBu	81,7 ppm	81,8 ppm
OCH ₂	68,1- 68,0- 67,1- 67,0 ppm	
	65,5 et 65,4 ppm	
N - CH ₂	37,7 ppm	37,9 ppm
CH ₂	31,9- 31,8- 31,5- 19,3 ppm	
CH ₃	13,8 ppm	

30

35

A la connaissance de la Demanderesse, ces produits ne sont pas décrits dans la littérature.

Exemple 4 - Bis(diéthoxy-2,2 hydroxy-1 éthyl)-1,3 imidazolidinone-2

40

On chauffe une heure à 65 ± 5°C, sous agitation et à pH légèrement alcalin, 45 g (0,34 mole) de diéthoxyéthanal et 14,6 g (0,17 mole) d'éthylèneurée. Puis, après refroidissement, le produit cherché cristallise spontanément. On le recristallise dans le diisopropyle oxyde et on obtient ainsi 50,6 g (0,144 mole) de bis(diéthoxy-2,2 hydroxy-1 éthyl)-1,3 imidazolidinone-2, sous forme de cristaux incolores présentant un point de fusion de 105°C, soit un rendement de 85% de la théorie.

45

Microanalyse

50

		C %	H %	N %	O %
C ₁₅ H ₃₀ N ₂ O ₇	calculés	51,41	8,63	8,0	31,96
P.M. = 350,4	trouvés	51,3	8,7	8,0	

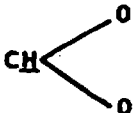
55

Ce produit analysé en chromatographie en couche mince sur gel de silice avec élution avec un mélange dichlorométhane-méthanol, 95-5, révèle la présence de deux produits présentant respectivement un R_f de 0,16 et de 0,21. Après isolement par HPLC préparative, ces deux produits présentent les spectres RMN suivants :

1 - RMN¹H, DMSO d₆

		<u>1er isomère</u>	<u>2ème isomère</u>
5	OH (d, 2H, J = 6,0 Hz)	5,85 ppm	5,81 ppm
	N-CH-O (t, 2H, J = 6,0 Hz)	5,04 ppm	5,04 ppm
	CH (OEt) ₂ (d, 2H, J = 6,0 Hz)	4,41 ppm	4,41 ppm
10	-CH ₂ - (m, 12H)	3,69 - 3,25 ppm	
	-CH ₃ - (m, 12H)	1,17 - 1,05 ppm	

2 - RMN¹³C, DMSO d₆

		<u>1er isomère</u>	<u>2ème isomère</u>
15	C = O	159,4 ppm	158,6 ppm
20		101,4 ppm	101,2 ppm
25	N-CH-O	75,1 ppm	74,9 ppm
	OCH ₂	62,2 ppm	62,2 ppm
	OCH ₂	61,4 ppm	61,0 ppm
	N-CH ₂	37,1 ppm	37,1 ppm
30	CH ₃	15,3 ppm	15,3 ppm

A la connaissance de la Demanderesse, ce produit n'est pas décrit dans la littérature.

35 Exemple 5 - Bis(diméthoxy-2,2 hydroxy-1 éthyl)-1,3 imidazolidinone-2

On chauffe sous agitation une heure à 50°C une solution constituée de :

— 292,5 g (2 moles) de diméthoxyéthanal en solution à 53% en poids dans l'eau ;

— 86 g (1 mole) d'éthylèneurée ;

40 — une quantité suffisante de soude 2N pour obtenir un pH de 8,

puis la solution obtenue est concentrée sous vide. Le produit cherché cristallise spontanément. Après reprise à l'oxyde de diéthyle et séchage sous vide à poids constant à 40°C, on isole 262 g (0,89 mole) de bis (diméthoxy-2,2 hydroxy-1 éthyl)-1,3 imidazolidinone-2, cristallisée présentant un point de fusion de 127 ± 3°C.

45 Microanalyse

		C %	H %	N %	O %
C ₁₁ H ₂₂ N ₂ O ₇	calculés	44.89	7.54	9.52	38.05
P.M. = 294.31	trouvés	44.8	7.7	9.6	

RMN¹³C, DMSO d₆

55	C = O	159,2 ppm
	—CH(OMe) ₂	103,1 ppm
	N-CH-O	74,5 ppm
	O-CH ₃	54,2 ppm

O-CH₃ 53,6 ppm
N-CH₂ 36,7 ppm

A la connaissance de la Demanderesse, ce produit n'est pas décrit dans la littérature.

Exemple 6 - Bis(triméthoxy-1,2,2 éthyl)- 1,3 imidazolidinone-2

On chauffe 90 minutes à 50°C sous agitation une solution de 40,8 g (0,125 mole) de bis(diméthoxy-2,2 hydroxy-1 éthyl)-1,3 imidazolidinone-2 dans 85 g de méthanol et une quantité suffisante d'acide sulfurique à 25% en poids dans l'eau pour obtenir un pH de 4.

La solution obtenue est ensuite refroidie à la température ambiante, neutralisée à pH = 7 avec du bicarbonate de sodium et concentrée à sec sous vide. Le produit cristallisé obtenu est recristallisé par chaud et froid dans de l'oxyde de dipropyle.

On obtient ainsi 36,3 g (0,1125 mole) de bis (triméthoxy-1,2,2 éthyl)-1,3 imidazolidinone-2 cristallisée présentant un point de fusion de 66 ± 3°C.

Microanalyse

		C %	H %	N %	O %
$C_{13}H_{26}N_2O_7$	calculés	48,4	8,13	8,69	34,74
P.M. = 322,4	trouvés	48,3	8,2	8,7	

A la connaissance de la Demanderesse, ce produit n'est pas décrit dans la littérature.

Exemple 7 - Bis(diméthoxy-2,2 hydroxy-1 éthyl)-1,3 dihydroxy-4,5 imidazolidinone-2

On dissout sous agitation à 50°C, 29,5 g (0,25 mole) de dihydroxy-4,5 imidazolidinone-2 isomère trans dans 104 g de diméthoxyéthanal en solution aqueuse à 50% en poids, soit 0,5 mole, puis la solution obtenue est amenée à pH = 8-9 par addition de quelques gouttes de soude 2N. Cette solution est ensuite chauffée une heure à 50°C sous agitation puis elle est concentrée sous vide.

L'huile résiduelle obtenue est purifiée ensuite par chromatographie sur gel de silice avec élution par un mélange dichlorométhane-méthanol. On obtient ainsi 40,7 g (0,125 mole) de bis(diméthoxy-2,2 hydroxy-1 éthyl)-1,3 dihydroxy-4,5 imidazolidinone-2 sous forme d'huile incolore dont les spectres RMN¹H et ¹³C sont en accord avec la structure proposée.

Microanalyse

		C %	H %	N %	O %
$C_{11}H_{22}N_2O_9$	calculés	40,49	6,79	8,59	44,13
P.M. = 326,3	trouvés	39,8	6,9	8,4	

A la connaissance de la Demanderesse, ce produit n'est pas décrit dans la littérature.

Exemple 8.

On imprègne au foulard, un tissu de popeline 100% coton, débouilli et blanchi, d'un poids d'environ 130 g par mètre carré, avec un taux d'exprimage de 75%, dans un bain aqueux contenant en solution :

- 0,4354 mole par litre d'une urée substituée selon la présente invention ;
- 12 g par litre de chlorure de magnésium hexahydraté ;
- 2,1 g par litre d'acide acétique ;
- 2 g par litre de nonyphénol éthoxylé avec 10 moles d'oxyde d'éthylène.

Le tissu est ensuite séché à 120°C puis il est soumis à un traitement thermique à 180°C durant 35 secondes sur une rame de laboratoire.

On détermine ensuite sur des échantillons du tissu traité :

- la défroissabilité selon la méthode AATCC N° 66-1978 sur des échantillons tels quels et sur des échantillons soumis à trois lavages ménagers à 60°C, la défroissabilité est exprimée par la somme des angles

de défroissement obtenus en sens chaîne et en sens trame ;

— la résistance à la traction, Rt, exprimée en daN, en sens chaîne plus en sens trame, selon la norme AFNOR G07001 ;

— les taux de formaldéhyde résiduel, Tfr, sur tissu par la méthode AATCC 112-1982 et par la méthode décrite dans la loi japonaise 112-1973.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau I :

Tableau I

	Angles de défroissement sur tissu tel quel après 3 lavages		Rt	Tfr
sur tissu non traité	174	174	98,4	non détectable
sur tissu traité avec le produit de l'exemple 5	273	248,5	63,1	non détectable
sur tissu traité avec le produit de l'exemple 6	271	248	50,5	non détectable

On constate que les produits de la présente invention améliorent considérablement les qualités d'infroissabilité des tissus traités.

Revendications

Revendications pour les Etats contractants suivants : AT, BE, CH, DE, FR, GB, GR, IT, LI, LU, NL, SE

1. Urées substituées de formule (I) sous leurs formes racémiques ou leurs mélanges de stéréoisomères

de défroissement obtenus en sens chaîne et en sens trame ;

— la résistance à la traction, Rt, exprimée en daN, en sens chaîne plus en sens trame, selon la norme AFNOR G07001 ;

— les taux de formaldéhyde résiduel, Tfr, sur tissu par la méthode AATCC 112-1982 et par la méthode décrite dans la loi japonaise 112-1973.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau I :

Tableau I

	Angles de défroissement sur tissu		Rt	Tfr
	tel quel	après 3 lavages		
sur tissu non traité	174	174	98,4	non détectable
sur tissu traité avec le produit de l'exemple 5	273	248,5	63,1	non détectable
sur tissu traité avec le produit de l'exemple 6	271	248	50,5	non détectable

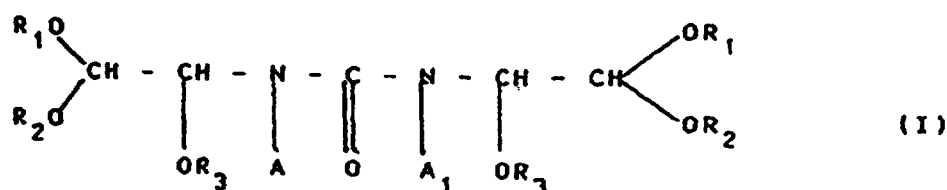
On constate que les produits de la présente invention améliorent considérablement les qualités d'infroissabilité des tissus traités.

Revendications

Revendications pour les Etats contractants suivants : AT, BE, CH, DE, FR, GB, GR, IT, LI, LU, NL, SE

1. Urées substituées de formule (I) sous leurs formes racémiques ou leurs mélanges de stéréoisomères





10 dans laquelle, soit R_1 et R_2 , identiques, représentent un groupement $-\text{CH}_2 R$ dans lequel R représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 - C_4 , soit R_1 et R_2 forment ensemble un groupement $-\text{CH}_2$ - $(\text{CR}_4\text{R}_6)_n-\text{CH}_2$ dans lequel n représente 0 ou 1 et R_4 représente un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle, R_3 représente un atome d'hydrogène ou un radical $-\text{CH}_2 R_5$ dans lequel R_5 représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C_1 - C_4 et soit A et A_1 , identiques, représentent un atome d'hydrogène, soit A et A_1 forment ensemble un radical éthylène, triméthylène, $-\text{CH}(\text{OCH}_2\text{R}_6)-\text{CH}(\text{OCH}_2\text{R}_6)-$ dans lequel
15 R_6 représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C_1 - C_4 ou, dans le cas où R_3 représente un atome d'hydrogène, un groupement dihydroxy-1,2 éthylène.

2. Urées telles que définies à la revendication 1, caractérisées en ce que dans la formule (I), R₁ et R₂ sont identiques et représentent un groupement méthyle ou butyle, R₃ représente un atome d'hydrogène, un groupement méthyle ou butyle et soit A et A₁, identiques représentent un atome d'hydrogène, soit A et A₁ forment ensemble un groupement éthylène, diméthoxy-1,2 éthylène, dibutoxy-1,2 éthylène ou, dans le cas où R₃ représente un atome d'hydrogène, un groupement dihydroxy-1,2 éthylène.

3. Urée répondant à la formule (I) de la revendication 1, caractérisée en ce que c'est la bis (diméthoxy-2,2 hydroxy-1 éthyl)-1,3 urée.

4. Urée répondant à la formule (I) de la revendication 1, caractérisée en ce que c'est la bis (triméthoxy-1,2,2-éthyl)-1,3 urée.

5. Urée répondant à la formule (I) de la revendication 1, caractérisée en ce que c'est la bis (diméthoxy-2,2 hydroxy-1 éthyl)-1,3 imidazolidinone-2.

6. Urée répondant à la formule (I) de la revendication 1, caractérisée en ce que c'est la bis (triméthoxy-1,2,2 éthyl)-1,3 imidazolidinone-2.

30 7. Urée répondant à la formule (I) de la revendication 1, caractérisée en ce que c'est la bis (dibutoxy-2,2 hydroxy-1 éthyl)-1,3 imidazolidinone-2.

8. Urée répondant à la formule (I) de la revendication 1, caractérisée en ce que c'est la bis (tributoxy-1,2,2-éthyl)-1,3 imidazolidinone-2.

9. Urée répondant à la formule (I) de la revendication 1, caractérisée en ce que c'est la bis (diéthoxy-2,2-
35 hydroxy-1 éthyl)-1,3 imidazolidinone-2.

10. Urée répondant à la formule (I) de la revendication 1, caractérisée en ce que c'est la bis (diméthoxy-2,2 hydroxy-1 éthyl)-1,3 dihydroxy-4,5 imidazolidinone-2.

11. Procédé de préparation des urées telles que définies par la formule (1) de la revendication 1, sous leurs formes racémiques ou leurs mélanges de stéréoisomères, caractérisé en ce que l'on fait réagir un éthanal disubstitué de formule (II) :

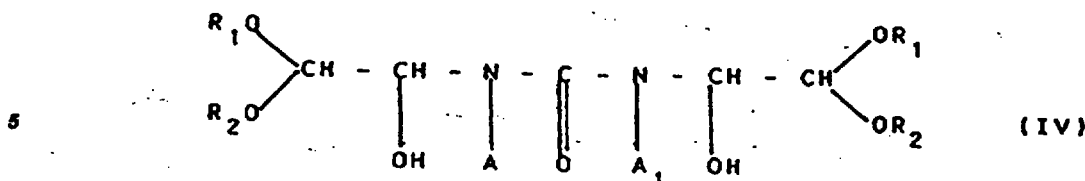


dans laquelle R_1 et R_2 ont la signification selon la revendication 1 avec une urée de formule (III) :



dans laquelle A et A₁ ont la signification selon la revendication 1 pour obtenir un produit de formule (IV) :





10 dans laquelle R_1 , R_2 , A et A_1 conservent la signification donnée plus haut que, si désiré, on étherifie selon les méthodes usuelles avec un alcool de formule (V) :



dans laquelle R_5 a la signification selon la revendication 1.

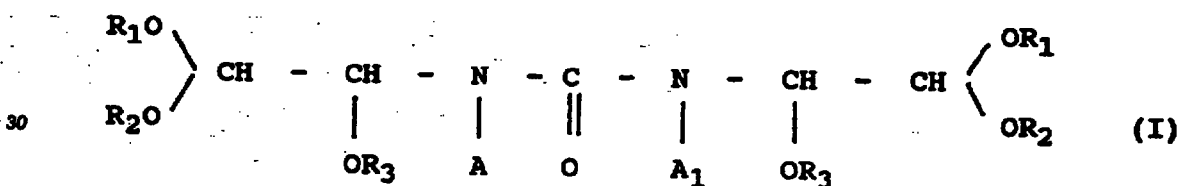
15 12. Application à titre de produits d'ennoblissement des fibres cellulosiques, des urées telles que définies par la formule (I) de la revendication 1, sous leurs formes racémiques et leurs mélanges de stéréoisomères.

13. Application à titre de produits d'ennoblissement des fibres cellulosiques, des urées telles que définies à la revendication 2, sous leurs formes racémiques et leurs mélanges de stéréoisomères.

14. Application à titre de produits d'ennoblement des fibres cellulosiques, des urées telles que définies
20 a l'une quelconque des revendications 3 à 10.

Revendications pour l'Etat contractant suivant : ES

25 1. Procédé de préparation des urées substituées de formule (I) sous leurs formes racémiques ou leurs mélanges de stéréoisomères



35 dans laquelle, soit R_1 et R_2 , identiques, représentent un groupement $-\text{CH}_2\text{R}$ dans lequel R représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, soit R_1 et R_2 forment ensemble un groupement $-\text{CH}_2(\text{CR}_4\text{R}_n)_n-\text{CH}_2$ dans lequel n représente 0 ou 1 et R_4 représente un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle, R_3 représente un atome d'hydrogène ou un radical $-\text{CH}_2\text{R}_6$ dans lequel R_6 représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ et soit A et A_1 , identiques, représentent un atome d'hydrogène, soit A et A_1 forment ensemble un radical éthylène, triméthylène, $-\text{CH}(\text{OCH}_2\text{R}_6)-\text{CH}(\text{OCH}_2\text{R}_6)-$ dans lequel
40 R_6 représente un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou, dans le cas où R_3 représente un atome d'hydrogène, un groupement dihydroxy-1,2 éthylène, caractérisé en ce que l'on fait réagir un éthanal disubstitué de formule (II) :

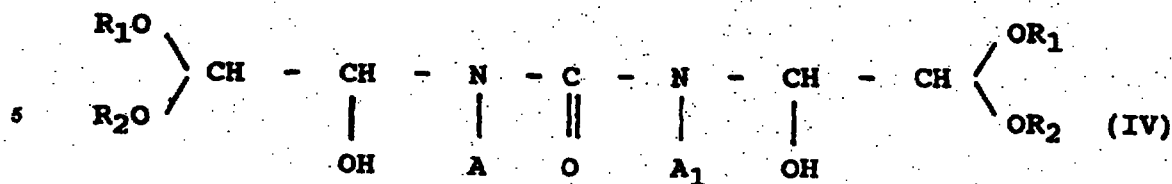


50 dans laquelle R_1 et R_2 ont la signification donnée plus haut avec une urée de formule (III) :



dans laquelle A et A₁ ont la signification donnée plus haut pour obtenir un produit de formule (IV) :





10 dans laquelle R_1 , R_2 , A et A_1 conservent la signification donnée plus haut que, si désiré, on étherifie selon les méthodes usuelles avec un alcool de formule (V) :



dans laquelle R_5 a la signification déjà indiquée.

15 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans la formule (I), R_1 et R_2 sont identiques et représentent un groupement méthyle ou butyle, R_3 représente un atome d'hydrogène, un groupement méthyle ou butyle et soit A et A_1 identiques représentent un atome d'hydrogène, soit A et A_1 forment ensemble un groupement éthylène, diméthoxy-1,2 éthylène, dibutoxy-1,2 éthylène ou, dans le cas où R_3 représente un atome d'hydrogène, un groupement dihydroxy-1,2 éthylène.

20 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on prépare la bis (diméthoxy-2,2 hydroxy-1 éthyl)-1,3 urée.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on prépare la bis (triméthoxy-1,2,2 éthyl)-1,3 urée.

25 5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on prépare la bis (diméthoxy-2,2 hydroxy-1 éthyl)-1,3 imidazolidinone-2.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on prépare la bis (triméthoxy-1,2,2 éthyl)-1,3 imidazolidinone-2.

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la bis (dibutoxy-2,2 hydroxy-1 éthyl)-1,3 imidazolidinone-2.

30 8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la bis (tributoxy-1,2,2 éthyl)-1,3 imidazolidinone-2.

9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la bis (diéthoxy-2,2 hydroxy-1 éthyl)-1,3 imidazolidinone-2.

35 10. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la bis (diméthoxy-2,2 hydroxy-1 éthyl)-1,3 dihydroxy-4,5 imidazolidinone-2.

11. Application à titre de produits d'ennoblissement des fibres cellulosiques, des urées telles que définies par la formule (I) de la revendication 1, sous leurs formes racémiques et leurs mélanges de stéréoisomères.

12. Application à titre de produits d'ennoblissement des fibres cellulosiques, des urées telles que définies à la revendication 2, sous leurs formes racémiques et leurs mélanges de stéréoisomères.

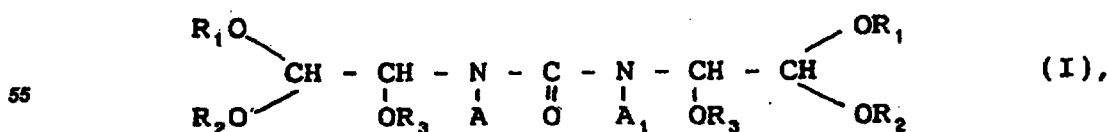
40 13. Application à titre de produits d'ennoblissement des fibres cellulosiques, des urées préparées selon l'une quelconque des revendications 3 à 10.

Patentansprüche

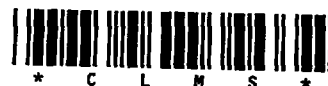
45

Patentansprüche für folgende Vertragsstaaten : AT, BE, CH, DE, FR, GB, GR, IT, LI, LU, NL, SE

50 1. Substituierte Harnstoffe der Formel (I) in ihren racemischen Formen oder als ihre Stereoisomerenmischungen



worin R_1 und R_2 gleich sind und eine Gruppe $-CH_2R$ darstellen, in der R ein Wasserstoffatom oder eine C_1 -



C₄-Alkylgruppe ist, oder R₁ und R₂ miteinander eine Gruppe —CH₂(CR₄R₄)_n—CH₂ bilden, in der n Null oder 1 ist und R₄ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellt, R₃ ein Wasserstoffatom oder ein Rest —CH₂R₆ ist, in dem R₆ ein Wasserstoffatom oder eine C₁—C₄-Alkylgruppe bedeutet, und A und A₁ gleich sind und ein Wasserstoffatom darstellen oder A und A₁ miteinander Äthylen, Trimethylen oder —CH(OCH₂R₈)—CH(OCH₂R₈)— bilden, worin R₈ ein Wasserstoffatom, eine C₁—C₄-Alkylgruppe oder, wenn R₃ ein Wasserstoffatom ist, eine 1,2-Dihydroxyäthylengruppe bedeutet.

2. Harnstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (I) R₁ und R₂ gleich sind und eine Methyl- oder Butylgruppe darstellen, R₃ ein Wasserstoffatom oder eine Methyl- oder Butylgruppe bedeutet und A und A₁ gleich sind und ein Wasserstoffatom darstellen oder A und A₁ miteinander eine Äthylen-, 1,2-Dimethoxyäthylen-, 1,2-Dibutoxyäthylen- oder, wenn R₃ ein Wasserstoffatom ist, eine 1,2-Dihydroxyäthylengruppe bilden.

3. Harnstoff der Formel (I) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er Bis-1,3-(2,2-dimethoxy-1-hydroxyäthyl)-harnstoff ist.

4. Harnstoff der Formel (I) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er Bis-1,3-(1,2,2-trimethoxyäthyl)-harnstoff ist.

5. Harnstoff der Formel (I) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er Bis-1,3-(2,2-dimethoxy-1-hydroxyäthyl)-2-imidazolidinon ist.

6. Harnstoff der Formel (I) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er Bis-1,3-(1,2,2-trimethoxyäthyl)-2-imidazolidinon ist.

7. Harnstoff der Formel (I) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er Bis-1,3-(2,2-dibutoxy-1-hydroxyäthyl)-2-imidazolidinon ist.

8. Harnstoff der Formel (I) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er Bis-1,3-(1,2,2-tributoxyäthyl)-2-imidazolidinon ist.

9. Harnstoff der Formel (I) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er Bis-1,3-(2,2-diäthoxy-1-hydroxyäthyl)-2-imidazolidinon ist.

10. Harnstoff der Formel (I) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er Bis-1,3-(2,2-dimethoxy-1-hydroxyäthyl)-4,5-dihydroxy-2-imidazolidinon ist.

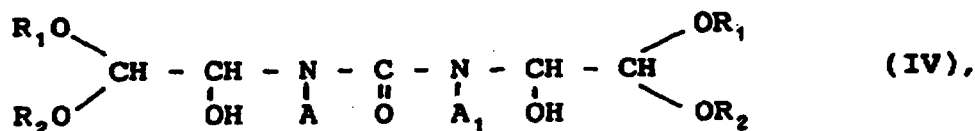
11. Verfahren zur Herstellung von Harnstoffen der Formel (I) nach Anspruch 1 in ihren racemischen Formen oder als ihre Stereoisomerenmischungen, dadurch gekennzeichnet, daß man ein disubstituiertes Äthanal der Formel (II)



worin R₁ und R₂ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, mit einem Harnstoff der Formel (III)



worin A und A₁ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, zu einem Produkt der Formel (IV)



worin R₁, R₂, A und A₁ die oben angegebene Bedeutung haben, umgesetzt und dieses, wenn gewünscht, gemäß üblichen Verfahren mit einem Alkohol der Formel (V)



worin R₆ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat, veräthert.

12. Verwendung der Harnstoffe der Formel (I) nach Anspruch 1 in ihren racemischen Formen oder als ihre Stereoisomerenmischungen als Veredelungsmittel von Zellulosefasern.

13. Verwendung der Harnstoffe nach Anspruch 2 in ihren racemischen Formen oder als ihre Stereoisome-

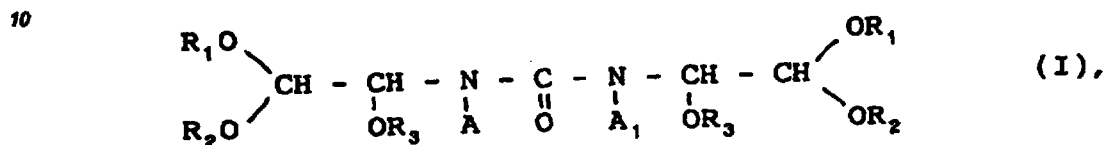


renmischungen als Veredelungsmittel von Zellulosefasern.

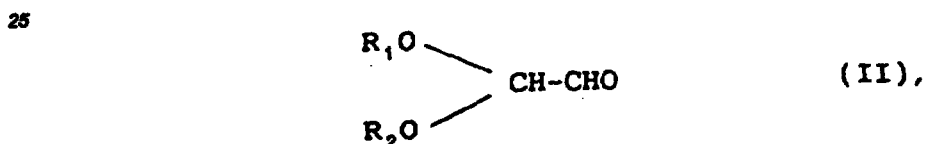
14. Verwendung der Harnstoffe nach einem der Ansprüche 3 bis 10 als Veredelungsmittel von Zellulosefasern.

5 Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat : ES

1. Verfahren zur Herstellung von substituierten Harnstoffen der Formel (I) in ihren racemischen Formen oder als ihre Stereoisomerenmischungen



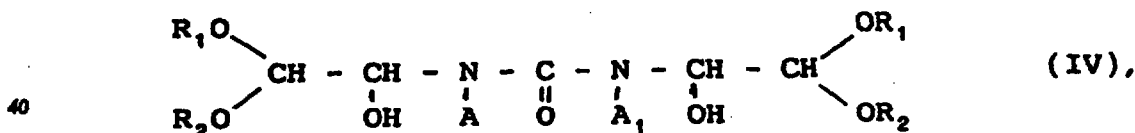
15 worin R_1 und R_2 gleich sind und eine Gruppe $-CH_2R$ darstellen, in der R ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe ist, oder R_1 und R_2 miteinander eine Gruppe $-CH_2-(CR_4R_4)_n-CH_2$ bilden, in der n Null oder 1 ist und R_4 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellt, R_3 ein Wasserstoffatom oder ein Rest $-CH_2R_5$ ist, in dem R_5 ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe bedeutet, und A und A_1 gleich sind
20 und ein Wasserstoffatom darstellen oder A und A_1 miteinander Äthylen, Trimethylen oder $-CH(OCH_2R_6)-CH(OCH_2R_6)-$ bilden, worin R_6 ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe oder, wenn R_3 ein Wasserstoffatom ist, eine 1,2-Dihydroxyäthylengruppe bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man ein disubstituiertes Äthanal der Formel (II)



30 worin R_1 und R_2 oben angegebene Bedeutung haben, mit einem Harnstoff der Formel (III)



35 worin A und A_1 die oben angegebene Bedeutung haben, zu einem Produkt der Formel (IV)



40 worin R_1 , R_2 , A und A_1 die oben angegebene Bedeutung haben, umsetzt und dieses, wenn gewünscht, gemäß üblichen Verfahren mit einem Alkohol der Formel (V)



45 worin R_6 die bereits angegebene Bedeutung hat, veräthert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (I) R_1 und R_2 gleich sind und eine
50 Methyl- oder Butylgruppe darstellen, R_3 ein Wasserstoffatom oder eine Methyl- oder Butylgruppe bedeutet und A und A_1 gleich sind und ein Wasserstoffatom darstellen oder A und A_1 miteinander eine Äthylen-, 1,2-Dimethoxyäthylen-, 1,2-Dibutoxyäthylen- oder, wenn R_3 ein Wasserstoffatom ist, eine 1,2-Dihydroxyäthylengruppe bilden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Bis-1,3-(2,2-dimethoxy-1-hydroxyäthyl)-
55 harnstoff hergestellt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Bis-1,3-(1,2,2-trimethoxyäthyl)-harnstoff hergestellt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Bis-1,3-(2,2-dimethoxy-1-hydroxyäthyl)-2-



imidazolidinon hergestellt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Bis-1,3-(1,2,2-trimethoxyäthyl)-2-imidazolidinon hergestellt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Bis-1,3-(2,2-dibutoxy-1-hydroxyäthyl)-2-imidazolidinon hergestellt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Bis-1,3-(1,2,2-tributoxyäthyl)-2-imidazolidinon hergestellt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Bis-1,3-(2,2-diäthoxy-1-hydroxyäthyl)-2-imidazolidinon hergestellt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Bis-1,3-(2,2-dimethoxy-1-hydroxyäthyl)-4,5-dihydroxy-2-imidazolidinon hergestellt wird.

11. Verwendung von Harnstoffen, wie durch die Formel (I) von Anspruch 1 definiert, in ihren racemischen Formen oder als ihre Stereoisomerenmischungen als Veredelungsmittel von Zellulosefasern.

12. Verwendung von Harnstoffen, wie in Anspruch 2 definiert, in ihren racemischen Formen oder als ihre Stereoisomerenmischungen als Veredelungsmittel von Zellulosefasern.

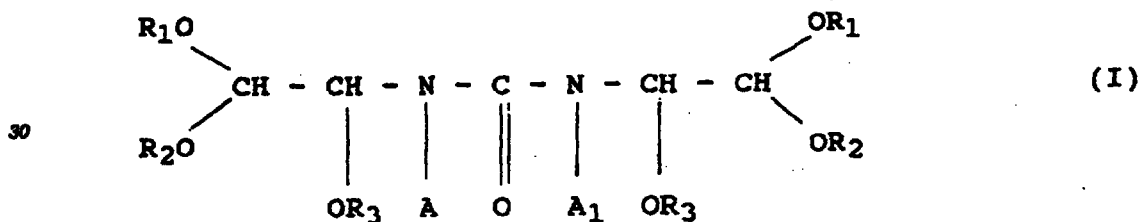
13. Verwendung von Harnstoffen, hergestellt nach einem der Ansprüche 3 bis 10 als Veredelungsmittel von Zellulosefasern.

Claims

Claims for the following Contracting States : AT, BE, CH, DE, FR, GB, GR, IT, LI, LU, NL, SE

1. Substituted ureas of formula I in their racemic forms or their stereoisomeric mixtures

25



35 wherein either R_1 and R_2 are identical and denote a $-\text{CH}_2\text{R}$ group where R denotes a hydrogen atom or a C_1 to C_4 alkyl radical, or R_1 and R_2 together form a $-\text{CH}_2-(\text{CR}_4\text{R}_4)_n-\text{CH}_2$ group where n denotes 0 or 1 and R_4 denotes a hydrogen atom or a methyl group, R_3 denotes a hydrogen atom or a $-\text{CH}_2\text{R}_6$ radical where R_6 denotes a hydrogen atom or a C_1 to C_4 alkyl group and either A and A_1 are identical and denote a hydrogen atom, or A and A_1 together form an ethylene, trimethylene or $-\text{CH}(\text{OCH}_2\text{R}_6)-\text{CH}(\text{OCH}_2\text{R}_6)$ radical where R_6 denotes a hydrogen atom or a C_1 to C_4 alkyl group or, where R_3 denotes a hydrogen atom, a 1,2-dihydroxyethylene group.

40 2. Ureas as defined in claim 1, characterized in that in formula I R_1 and R_2 are identical and denote a methyl or butyl group, R_3 denotes a hydrogen atom, a methyl or butyl group, and either A and A_1 are identical and denote a hydrogen atom, or A and A_1 together form an ethylene group, a 1,2-dimethoxyethylene group, a 1,2-dibutoxyethylene group or, where R_3 denotes a hydrogen atom, a 1,2-dihydroxyethylene group.

45 3. A urea corresponding to formula I of claim 1, characterized in that it is bis-1,3-(2,2-dimethoxy-1-hydroxyethyl) urea.

4. A urea corresponding to formula I of claim 1, characterized in that it is bis-1,3-(1,2,2-trimethoxyethyl) urea.

50 5. A urea corresponding to formula I of claim 1, characterized in that it is bis-1,3-(2,2-dimethoxy-1-hydroxyethyl)-2-imidazolidinone.

6. A urea corresponding to formula I of claim 1, characterized in that it is bis-1,3-(1,2,2-trimethoxyethyl)-2-imidazolidinone.

7. A urea corresponding to formula I of claim 1, characterized in that it is bis-1,3-(2,2-dibutoxy-1-hydroxyethyl)-2-imidazolidinone.

8. A urea corresponding to formula I of claim 1, characterized in that it is bis-1,3-(1,2,2-tributoxyethyl)-2-imidazolidinone.

9. A urea corresponding to formula I of claim 1, characterized in that it is bis-1,3-(2,2-diethoxy-1-hydroxyethyl)-2-imidazolidinone.



roxyethyl)-2-imidazolidinone.

10. A urea corresponding to formula I of claim 1, characterized in that it is bis-1,3-(2,2-dimethoxy-1-hydroxyethyl)-4,5-dihydroxy-2-imidazolidinone.

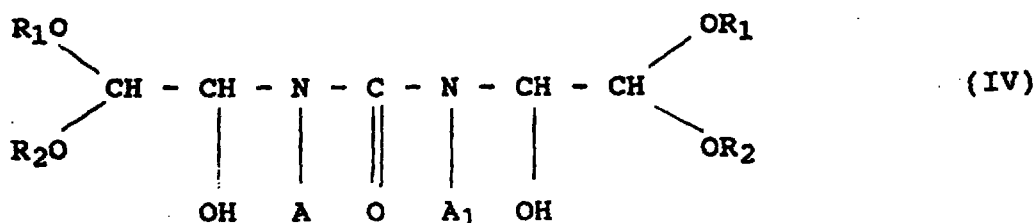
11. A process for the preparation of ureas as defined by formula I in claim 1 in their racemic forms or their stereoisomeric mixtures, characterized in that a disubstituted ethanal of formula II :



where R_1 and R_2 have the meaning stated in claim 1 is reacted with a urea of formula III :



where A and A_1 have the meaning stated in claim 1, to obtain a product of formula IV :



where R_1 , R_2 , A and A_1 retain the meaning stated hereinbefore which, if required, is etherified by the usual methods with an alcohol of formula V :



where R_5 has the meaning stated in claim 1.

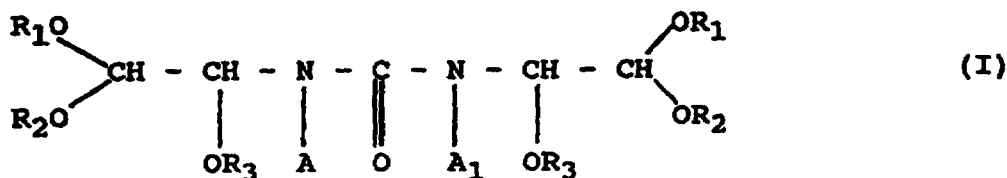
12. Application by way of products for improving cellulose fibres of the ureas as defined by formula I of claim 1, in their racemic forms and their stereoisomeric mixtures.

13. Application by way of products for improving cellulose fibres of the ureas as defined in claim 2, in their racemic forms and their stereoisomeric mixtures.

14. Application by way of products for improving cellulose fibres of the ureas as defined in any of claims 3 to 10.

Claims for the following Contracting State : ES

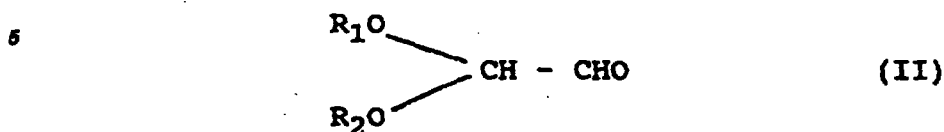
1. A process for the preparation of substituted ureas, as defined by formula (I), in their racemic forms or their stereoisomeric mixtures



wherein either R_1 and R_2 are identical and denote a $-\text{CH}_2\text{R}$ group where R denotes a hydrogen atom or a C_1 to C_4 alkyl radical, or R_1 and R_2 together form a $-\text{CH}_2-(\text{CR}_4\text{R}_4)_n-\text{CH}_2$ group where n denotes 0 or 1 and R_4 denotes a hydrogen atom or a methyl group, R_3 denotes a hydrogen atom or a $-\text{CH}_2\text{R}_5$ radical where R_5 denotes a hydrogen atom or C_1 to C_4 alkyl group and either A and A_1 are identical and denote a hydrogen atom, or A and A_1 together form an ethylene, trimethylene or $-\text{CH}(\text{OCH}_2\text{R}_6)-\text{CH}(\text{OCH}_2\text{R}_6)$ radical where R_6 denotes



a hydrogen atom or a C₁ to C₄ alkyl group or, where R₃ denotes a hydrogen atom, a 1,2-dihydroxyethylene group, characterized in that a disubstituted ethanal of formula (II)



where R₁ and R₂ have the meaning stated hereabove is reacted with a urea of formula (III)



where A and A₁ have the meaning stated hereabove to obtain a product of formula (IV)



where R₁, R₂, A and A₁ retain the meaning stated hereinbefore which, if required, is etherified by the usual methods with an alcohol of formula (V)



where R₅ has the meaning stated hereinbefore.

2. A process, as defined in claim 1, characterized in that in formula (I) R₁ and R₂ are identical and denote a methyl or butyl group, R₃ denotes a hydrogen atom, a methyl or butyl group, and either A and A₁ are identical and denote a hydrogen atom, or A and A₁ together form an ethylene group, a 1,2-dimethoxyethylene group, a 1,2-dibutoxyethylene group or, where R₃ denotes a hydrogen atom, a 1,2-dihydroxyethylene group.

3. A process, as defined in claim 1, characterized in that a bis-1,3-(2,2-dimethoxy-1-hydroxyethyl) urea is prepared.

4. A process, as defined in claim 1, characterized in that a bis-1,3-(1,2,2-trimethoxyethyl) urea is prepared.

5. A process, as defined in claim 1, characterized in that a bis-1,3-(2,2-dimethoxy-1-hydroxyethyl)-2-imidazolidinone is prepared.

6. A process, as defined in claim 1, characterized in that a bis-1,3-(1,2,2-trimethoxyethyl)-2-imidazolidinone is prepared.

7. A process, as defined in claim 1, characterized in that a bis-1,3-(2,2-dibutoxy-1-hydroxyethyl)-2-imidazolidinone is prepared.

8. A process, as defined in claim 1, characterized in that a bis-1,3-(1,2,2-tributoxyethyl)-2-imidazolidinone is prepared.

9. A process, as defined in claim 1, characterized in that a bis-1,3-(2,2-diethoxy-1-hydroxyethyl)-2-imidazolidinone is prepared ;

10. A process, as defined in claim 1, characterized in that a bis-1,3-(2,2-dimethoxy-1-hydroxyethyl)-4,5-dihydroxy-2-imidazolidinone is prepared.

11. Application by way of products for improving cellulose fibres of the ureas as defined by formula (I) of claim 1, in their racemic forms and their stereoisometric mixtures.

12. Application by way of products for improving cellulose fibres of the ureas as defined in claim 2, in their racemic forms and their stereoisometric mixtures.

13. Application by way of products for improving cellulose fibres of the ureas as defined in any of claims 3 to 10.

