

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 158464 B



Patentansøgning nr.: 4657/80
Indleveringsdag: 03 nov 1980
Offentliggørelse, tilgængelig: 27 maj 1981
Eftersendt: 21 maj 1990
International ansøgning nr.: -
Prioritet: 26 nov 1979 US 97467

(51) Int.Cl.⁵ C 07 C 233/05
C 11 D 1/00
C 06 M 13/402

Ansøger: *COLGATE-PALMOLIVE COMPANY; 300 Park Avenue; New York, New York 10022, US

Opfinder: Robert Andrew *Bauman; US

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Carboxamider substitueret på nitrogenatomet, et ikke-gulnende antistatisk middel samt en fremgangsmåde til at bibringe stoffer antistatiske egenskaber

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

4657-80

Kortkædede acylderivater af langkædede alifatiske aminer med formlen



hvor R er en sekundær alifatisk kulbrintekæde med mindst 8 carbonatomer, og R' er H eller C₁₋₃-alkyl, er nyttige som ikke-gulnende antistatiske midler til vaskede stoffer. De kan anvendes i rensedmidler indeholdende en effektiv antistatisk mængde af disse amider, eller de kan tilsættes for sig under vaskeforløbet til at beskytte stoffer mod at få statisk elektricitet, især under maskintørring efter vask, ved at bringe stofferne i berøring med amiderne under vask.

Disse forbindelser giver antistatisk beskyttelse uden at reducere virkningen af optisk klaringsmiddel i rensedmidler.

DK 158464 B

Den foreliggende opfindelse angår hidtil ukendte nitrogensubstitueret carboxamider med formlen

5



hvor R er en sekundær alifatisk kulbrintekæde med 8-22 carbonatomer, og R' er en alkylgruppe indeholdende 1-3 carbonatomer eller hydrogen. Opfindelsen angår endvidere et ikke-gulnende antistatisk middel samt en fremgangsmåde til at bibringe stoffer antistatiske egenskaber.

10 Brugen af forskellige kemiske materialer, og især kationiske kvaternære ammoniumforbindelser som blødgøringsmidler og antistatiske midler til tekstilprodukter er velkendt. Det er også kendt at anvende sådanne materialer på grund af deres antistatiske og blødgørende virkninger under vasken og især skyllekredsløbet i vaskeprocessen. Denne teknik er blevet nødvendiggjort af den omstændighed, at de hidtil anvendte kvaternære forbindelser, der hovedsagelig er af kationisk karakter, ikke var forenelige med de anioniske detergenter, som er en af hovedtyperne af detergenter der anvendes i vaskekredsløbet.

Det er også kendt, at der hos vaskede genstande er en tendens til at gulne eller misfarves, når de behandles med de førnævnte kvaternære forbindelser.

25 En anden ulempe, der står i forbindelse med brugen af de kationiske midler til vask af stoffer, er, at de generer aflejringen på stofferne af optiske klaringsmidler og derved reducerer virkningen af de optiske klaringsmidler i rensmidlet indeholdende disse optiske klaringsmidler.

30 Endnu en ulempe ved de kationiske kvaternære ammonium-blødgøringsmidler og antistatiske midler er, at de generer renseegenskaberne af detergenter ved at nedsætte den smuds-

fjernelse, som bevirkes af detergenten, hvilket resulterer i nedsat effektivitet af vasken. Tilstedeværelsen af det anioniske detergentmateriale ophæver i hovedsagen de stofblødgørende egenskaber af de kationiske kvaternære ammoniumforbindelser og modvirker den minimale antistatiske virkning, som disse kvaternære forbindelser har.

Højere alkylhydroxyacetamider eller -butyramider og alkylenoxidreaktionsprodukter deraf har derfor vist sig nyttige til behandling af stoffer såsom i vaskemidler for at forbedre skumningen af ikke-ioniske detergenter, som beskrevet i amerikansk patent nr. 3.250.719. Rensemidler indeholdende højere alkylpolyhydroxylerede carboxamider som tekstilblødgøringsmidler er også beskrevet i amerikansk patent nr. 3.654.166. På lignende måde har reaktionsprodukter af fed amid og alkylenoxid været anvendt som tekstil-blødgøringsmidler til vaskede stoffer, som beskrevet i amerikansk patent nr. 4.060.505.

På lignende måde har acyleringsprodukter af polyaminer været anvendt til behandling af tekstilmaterialer for at give en permanent blødgørende virkning, som beskrevet i britisk patent nr. 1.259.064, og reensemidler indeholdende det højere fedtsyremonoamid af en hydroxyalkylpolyamin som tekstilblødgøringsmiddel er beskrevet i amerikansk patent nr. 3.704.228.

Højere og lavere alkylcarboxamider af arylaminer har anvendelighed som perlemiddel i hårvaskemidler, som beskrevet i amerikansk patent nr. 2.891.912.

Reaktionsproduktet af en primær ligekædet C_{12} - C_{18} fed amin og en C_{12} - C_{18} mættet fedtsyre er blevet anvendt til at bringe reensemidler ønskelige skumningsegenskaber, som beskrevet i amerikansk patent nr. 2.691.636. N-dodecylacetamid er også beskrevet i amerikansk patent nr. 2.702.278 at have lignende virkninger, og N-methylhexadecanamid, N-octadecyloctadecanamid, N-phenylhexadecanamid etc. er be-

skrevet som skumundertrykkende midler i amerikansk patent nr. 3.231.508. De lavere alkylamider er beskrevet som detergenter i amerikansk patent nr. 3.441.510.

5 Ingen af de førnævnte kendte carboxamider eller acylderivater af langkædede alifatiske aminer har imidlertid vist sig at have antistatiske egenskaber.

10 Det har nu vist sig, at de alifatiske carboxamider ifølge opfindelsen giver antistatiske egenskaber og nogen stofblødgørende virkninger uden at forårsage stofgulning, at de ikke generer virkningen af optiske klaringsmidler og er forenelige med detergenter.

Det er derfor hovedformålet med den foreliggende opfindelse at beskytte stoffer mod at få statisk elektrisk ladning under maskintørring efter vask.

15 Et andet formål med opfindelsen er at tilvejebringe en sådan beskyttelse i forbindelse med sædvanlige rensemidler under husholdnings-vaskeprocessen.

20 Et yderligere formål med opfindelsen er at tilvejebringe antistatisk beskyttelse uden gulning og uden at reducere virkningen af optiske klaringsmidler.

Endnu et formål med opfindelsen er at tilvejebringe et antistatisk middel, der kan anvendes sammen med detergenter og andre rensende, klarende og vaskende additiver ved en vask-operation i et enkelt trin.

25 Opfindelsen angår derfor antistatiske vaskemidler, der er forenelige med detergenter, og hidtil ukendte kortkædede acylderivater af langkædede alifatiske aminer med strukturformlen

hvor R er en sekundær alifatisk kulbrintekæde indeholdende mindst 8 carbonatomer, og R' er et hydrogenatom eller et alkyllradikal indeholdende 1 - 3 carbonatomer, og en fremgangsmåde til at bibringe stoffer antistatiske egenskaber, hvilken fremgangsmåde består i at behandle stoffer med et middel indeholdende et carboxamid substitueret i nitrogenet med en sekundær langkædet alifatisk kulbrinte. Mere specielt bibringes stoffer antistatiske egenskaber ved vask af stofferne i et middel indeholdende en detergent, fortrinsvis anionisk eller ikke-ionisk, de ovenfor definerede carboxamider og andre bestanddele såsom buildere, der er phosphat eller ikke er phosphat, optiske klaringsmidler, enzymer, blegemidler og andre sædvanlige additiver.

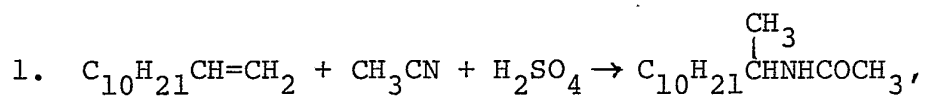
De foreliggende hidtil ukendte carboxamider, der er substitueret på nitrogenatomer med en sekundær lang alifatisk kæde indeholdende 8 - 22 carbonatomer, reducerer eller forhindrer udviklingen af statisk elektricitet på bomuld og syntetiske stoffer under vask. Disse antistatiske egenskaber kan bibringes stoffer ved vask i et rensmiddel indeholdende disse carboxamider, som er fuldstændigt forenelige med anioniske, ikke-ioniske, kationiske og amfotere detergenter. Den samme behandling har yderligere vist sig at bibringe bomuldsstoffer et blødt greb og at forøge rensmiddelvirksomheden af rensmidlet. Disse gavnlige virkninger opnås uden gulning eller misfarvning af stofferne og uden generen af virkningen af optiske klaringsmidler, som kan være til stede i rensmidlet.

Carboxamiderne ifølge opfindelsen kan generelt fremstilles ved de sædvanlige metoder til acylering af aminer, herunder reaktion med carboxylsyrer, anhydrider, syrechlorider, estere og ketener. For eksempel kan en opløsning af en langkædet amin i methylenchlorid behandles med ækvimolære mængder acylchlorid og triethylamin. Produktet isoleret som en viskos olie eller et voksagtigt fast stof kan anvendes, som det er eller befriet for flygtige urenheder ved opvarmning

under vakuum.

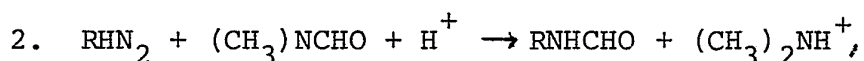
Mere specielt fremstilles de foreliggende hidtil ukendte carboxamider af kendte udgangsmaterialer ved at bringe en acylgruppe såsom acetyl- eller propionyl- eller butyryl- chlorid eller det tilsvarende anhydrid til at reagere med en primær alifatisk amin indeholdende 8 - 22 carbonatomer, hvori den funktionelle aminogruppe er bundet til et indre carbonatom i kulbrintekæden. β -aminer fremstillet af Armak Company, som er langkædede primære aminer, hvori den funktionelle aminogruppe er bundet til et indre carbonatom, overvejende β -carbonatomet, er egnede reaktionsdeltagere. Da denne reaktion er eksoterm, kan afkøling være ønskelig for at regulere temperaturen. Reaktionen udføres fortrinsvis i nærværelse af et ikke-reaktionsdygtigt organisk opløsningsmiddel såsom methylenchlorid, methyl- eller ethyl- ether, benzen, chloroform eller lignende, og i nærværelse af en tertiær amin såsom trimethylamin, pyridin og fortrinsvis triethylamin, der reagerer med syre-biproduktet dannet under denne reaktion. Reaktionsblandingen kan vaskes i rækkefølge med vand, fortyndet ammoniak, fortyndet syre og vand for at fjerne eventuelt ureageret udgangsmateriale og tørres over Na_2SO_4 eller lignende neutralt salt. Opløsningsmidlet fjernes, fortrinsvis ved afdampning i vakuum. De fremkomne carboxamider, der i reglen fremstilles af blandinger af aminer, er væsker, olier eller faste stoffer.

En anden fremgangsmåde til fremstilling af amidene ifølge opfindelsen benytter Ritter-reaktionen til omdannelse af α -olefiner indeholdende $\text{C}_8 - \text{C}_{22}$ til internt substituerede amider ved reaktion med acetonitril (methylcyanid), propionitril (ethylcyanid) eller butyronitril (propylcyanid) i nærværelse af en stærk syre såsom H_2SO_4 . Denne reaktion kan repræsenteres ved følgende ligning:



selv om produktet er en blanding af 2,3,4 etc. substituere-
de isomere. Da denne reaktion er eksoterm, er det hensigts-
mæssigt at afkøle blandingen til en temperatur på 25 - 30°C
5 og holde denne temperatur, indtil reaktionen er fuldendt.
Reaktionsblandingen hældes i isvand og neutraliseres med
natriumcarbonat og ekstraheres med ether, tørres over
Na₂SO₄ og inddampes i vakuum. Dette amid-reaktionsprodukt
kan renses ved destillation.

10 Formamiderne kan fremstilles ved den syre-katalyserede me-
tode ifølge Kraus Synthesis 361 (1973) ved at bringe den
langkædede alifatiske amin til at reagere med dimethyl=
formamid. Reaktionen igangsættes ved tilstedeværelsen eller
tilsætning af en syre såsom H₂SO₄, hvorved temperaturen sti-
15 ger til ca. 40 - 40°C, og et bundfald dannes. Reaktions-
blandingen opvarmes til ca. 120 - 140°C under omrøring i
tilstrækkelig tid til at danne det langkædede alifatiske
formamid (ca. 2 - 6 timer). Reaktionsblandingen fortyndes
med vand og ekstraheres med ether. Dette etherlag vaskes
20 så med 5% syreopløsning såsom HCl, tørres med Na₂SO₄ eller
lignende neutralt salt, inddampes i vakuum ved ca. 50°C
til dannelse af det rå formamid, som kan renses yderligere
ved destillation, og fjernelse af den lavtkogende fraktion
derfra. De fremkomne formamider er væsker eller olier.
25 Reaktionen forløber efter følgende ligning:

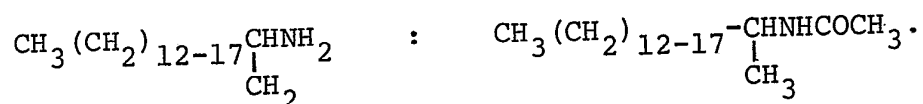


hvor R har samme betydning som ovenfor defineret.

De følgende eksempler illustrerer måden, hvorpå forbindel-
serne ifølge opfindelsen fremstilles.

EKSEMPEL 1.

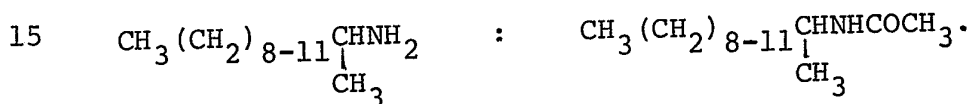
Fremstilling af N-acetylderivatet af β -aminen:



Til en opløsning af 20 g af β -aminen (Armeen L-15 fra Ar-
 mak Company) og 10 ml triethylamin i 150 ml methylenchlorid
 5 blev der langsomt under omrøring og afkøling sat 5 ml
 acetylchlorid. Temperaturen blev holdt under 30°C under
 tilsætningen, som varede 20 minutter. Blandingen blev om-
 rørt i yderligere 1 time og derpå overført til en skille-
 10 tragt, vasket 2 gange med vand, 1 gang med 14% ammoniak
 og igen 2 gange med vand, tørret over Na_2SO_4 og inddampet
 til en ravfarvet olie, som krystalliserede ved henstand til
 et voksagtigt fast stof.

EKSEMPEL 2.

Fremstilling af N-acetylderivatet af β -aminen:

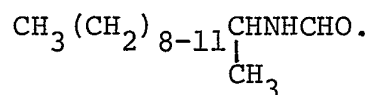


Til en opløsning af 14 g af ovenstående β -amin (Armeen L-11
 fra Armak Company) og 10 ml triethylamin i 150 ml methylen-
 chlorid blev der langsomt sat 5 ml acetylchlorid, og amidet
 blev fremstillet ved fremgangsmåden, der er beskrevet i
 20 eksempel 1. Der blev udvundet 15 g af en ravfarvet olie.

Fremgangsmåden, der er beskrevet i ovenstående eksempler,
 kan varieres ved at anvende andre ikke-reaktionsdygtige
 organiske opløsningsmidler såsom ether, benzen, chloroform
 etc. og andre tertiære aminer til at reagere med syre-
 25 biproduktet såsom triethylamin, pyridin og lignende.

EKSEMPEL 3.

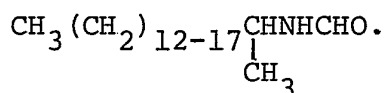
Fremstilling af N-formylderivatet af Armeen L-11:



Til en blanding af 7 g (30 mmol) Armeen L-11 og 60 ml di-
methylformamid blev sat 1,5 ml (30 mmol) koncentreret
5 H_2SO_4 under omrøring. Temperaturen steg til 50°C , og
et bundfald dannedes. Denne blanding blev opvarmet til
en temperatur på $130 - 140^\circ\text{C}$ og omrørt i 2 1/2 time. Bund-
faldet forsvandt gradvis og efterlod en klar ravfarvet væ-
ske, som blev fortyndet med 100 ml vand og ekstraheret 3 gange
10 med ether. Etheropløsningen blev vasket med 5% HCl, efter-
fulgt af vand, tørret kort over Na_2SO_4 og derpå inddampet
i vakuum til 4,5 g brun olie. Det infrarøde spektrum havde
stærke amidbånd ved 3,07, 6,05 og 6,52 μ . 3 g af den brune
olie blev destilleret i et Kugel-rør, og fraktionen, der
15 kogte ved $70 - 90^\circ\text{C}$ (50 μ), blev kasseret, hvilket elimi-
nerede det meste af lugten. Destillationen blev fortsat
til dannelse af 2,5 g citrongul olie, kogepunkt $120 - 130^\circ\text{C}$
(70 μ), med et spektrum, der er i overensstemmelse med den
forventede struktur.

20 EKSEMPEL 4.

Fremstilling af N-formylderivatet af Armeen L-15:



Fremgangsmåden i eksempel 4 blev fulgt under anvendelse af
20 g (60 mmol) Armeen L-15 i 120 ml dimethylformamid og
25 3 ml koncentreret H_2SO_4 . Temperaturen steg til 40°C , og
der dannedes et bundfald. Reaktionsblandingen klarede
ved opvarmning til 120°C . Opvarmning til $120 - 130^\circ\text{C}$ blev
fortsat med omrøring i 6 timer. Reaktionsblandingen blev

fortyndet med vand, ekstraheret med ether, og etherlaget behandlet som i eksempel 3, hvilket gav 16 g af en rødbrun olie som det rå formamid. 15,6 g af dette rå produkt blev destilleret, og fraktionen, der kogte ved 90 - 120°C, viste
 5 intet amid-spektrum, hvorimod fraktionen, der kogte fra 120 til 135°C, viste amid-toppe samt ureageret Armeen L-15. Resten blev destilleret ved 140 - 150°C og gav et udbytte på 9,5 g af det rensede L-15 formamid, som vist ved infra-rødt spektrum.

10 EKSEMPEL 5.

Fremstilling af N-β-dodecylacetamid:



Til 80 g (0,8 mol) 97% svovlsyre blev langsomt i løbet af 1/2 time under omrøring sat en blanding af 12 g acetonitril og
 15 34 g 1-dodecan, idet temperaturen blev holdt på 25 - 30°C med et isbad. Reaktionsblandingen blev omrørt og afkølet i yderligere 2 timer, indtil der ikke udvikledes mere varme. Reaktionsblandingen blev omrørt ved stuetemperatur i yderligere 2 1/2 time og derpå hældt i 200 ml isvand og fik lov
 20 at adskille i en skilletragt. Det øverste lag blev igen hældt i 200 ml isvand, neutraliseret med ca. 45 g natriumcarbonat, ekstraheret med ether, tørret over Na₂SO₄ og indampet i vakuum til 39,6 g af en gul olie. Kugel-rørdestillation gav 34 g N-β-dodecylacetamid, som koger ved
 25 120 - 160°C (50 μ) og har et smeltepunkt på 41 - 40°C. Analyse af slutproduktet viste, at mindre end 2% af produktet var hydrolyseret til amin.

Andre langkædede alifatiske primære aminer, hvori den funktionelle aminogruppe er bundet til et hvilket som helst
 30 indre carbonatom, kan anvendes til fremstilling af de foreliggende antistatiske acetamider såsom octyl, nonyl, decyl, dodecyl, tetradecyl, hexadecyl, heptadecyl, octadecyl, nonadecylamin etc. og blandinger deraf.

Ligeledes kan andre α -olefiner anvendes i stedet for l-dodecen såsom l-octen, l-decen, l-tetradecen, l-hexadecen, l-octadecen, l-eicosen eller l-docosen, og andre nitriler kan anvendes i stedet for acetonitril såsom propionitril eller butyronitril.

På lignende måde kan propionyl-, butyryl- og formyl-derivaterne af de tilsvarende langkædede alifatiske aminer, der er defineret i det foregående, fremstilles ved reaktion af propionylchlorid eller -anhydridet, butyrylchlorid eller -anhydrid eller dialkylformamid med primære aminer, hvor amingruppen er i en ikke-endestillet stilling.

Primære aminer, hvor aminogruppen er bundet til de endestillede carbonatomer, såsom l-dodecylamin, l-hexadecylamin, l-octadecylamin og lignende, giver også carboxamider med meget begrænset virkning på statisk elektricitet.

Det har derfor vist sig, at substituenten på nitrogenatomet i carboxamiderne, der er effektive som antistatiske midler, er en sekundær lang alifatisk kæde indeholdende 8 - 22 carbonatomer.

De antistatiske forbindelser ifølge opfindelsen kan anvendes sammen med detergenter, som indbefatter anioniske detergenter såsom alkylbenzensulfonsyre og dens salte, f.eks. forbindelser af formlen $\text{alkyl-phenyl-SO}_3\text{-M}$, hvor alkyl er et alkylradikal med $\text{C}_8 - \text{C}_{22}$, og fortrinsvis $\text{C}_{10} - \text{C}_{18}$, og M er hydrogen eller et alkalimetall, hvilke forbindelser omfatter en velkendt klasse anioniske detergenter og indbefatter natriumdodecylbenzensulfonat, kaliumdodecylbenzensulfonat, natriumlaurylbenzensulfonat, natriumcetylbenzensulfonat. Andre indbefatter paraffinsulfonater, alkylsulfater, alkoholethersulfater, olefinsulfonater og alkylphenylethoxylatsulfater (f.eks. natriumdinonylphenoxynonaethoxyethanolsulfat, natriumdodecylhexadecaethoxyethanolsul-

fat) og andre ækvivalente vandopløselige salte, især af alkalimetallrækken.

Blandt ovennævnte alkylbenzensulfonsyrer og salte deraf indbefatter de foretrukne forbindelser dem, der er bio-
5 nedbrydelige, og som især er karakteristiske ved en lineær alkylsubstituent med fra C_{10} til C_{22} , og fortrinsvis fra C_{12} til C_{15} . Det skal naturligvis forstås, at carbonkædelængden i almindelighed repræsenterer en gennemsnitskædelængde, da fremgangsmåden til fremstilling af sådanne
10 produkter i reglen anvender alkyleringsreagenser med blandedt kædelængde. Det er dog klart, at i det væsentlige rene olefiner og alkyleringsforbindelser anvendt i anden teknik kan og vil give alkylerede benzensulfonater, hvori alkyl delen er i hovedsagen (d.v.s. mindst 99%) af én
15 kædelængde, d.v.s. C_{12} , C_{13} , C_{14} eller C_{15} . De lineære alkylbenzensulfonater er yderligere karakteristiske ved stillingen af benzenringen i den lineære alkylkæde, idet enhver af de stillings-isomere (d.v.s. α til ω) er anvendelige og omfattes af opfindelsen.

20 Foruden benzensulfonaterne kan man også anvende de lavere alkyl- (C_1 - C_4)-analoge af benzen såsom toluen, xylen, trimethylbenzenerne, ethylbenzen, isopropylbenzen og lignende. Sulfonaterne anvendes i almindelighed i den vandopløselige saltform, der som kation indeholder alkalimetallerne,
25 ammonium og lavere amin samt alkanolaminkationer.

Eksempler på egnede lineære alkylbenzensulfonater indbefatter

natrium-n-decylbenzensulfonat,
natrium-n-dodecylbenzensulfonat,
30 natrium-n-tetradecylbenzensulfonat,
natrium-n-pentadecylbenzensulfonat,
natrium-n-hexadecylbenzensulfonat

og de tilsvarende lavere alkylsubstituerede homologe af benzen samt saltene af de tidligere omtalte kationer.

Blandinger af disse sulfonater kan naturligvis også anvendes sammen med blandinger, der kan indeholde forbindelser, hvori den lineære alkylkæde er mindre eller større end vist heri, forudsat at gennemsnitskædelængden i blandingen svarer til kravet om $C_{10} - C_{22}$.

De lineære paraffinsulfonater er også en velkendt gruppe forbindelser og indbefatter vandopløselige salte (alkalimetall, amin, alkanolamin og ammonium) af

2-decansulfonsyre,

2-dodecansulfonsyre,

2-tridecansulfonsyre,

2-tetradecansulfonsyre,

2-pentadecansulfonsyre,

2-hexadecansulfonsyre

samt de andre stillings-isomere af sulfonsyregruppen.

Foruden de ovenfor illustrerede paraffinsulfonater kan andre med det almene interval $C_{10} - C_{22}$ alkyler anvendes, idet det mest foretrukne interval er fra C_{12} til C_{20} .

De lineære alkylsulfater, der påtænkes, omfatter intervallet fra C_{10} til C_{20} . Specielle eksempler indbefatter natrium-n-decylsulfat, natrium-n-dodecylsulfat, natrium-n-hexadecylsulfat, natrium-n-heptadecylsulfat, natrium-n-octadecylsulfat og de ethoxylerede (1-100 mol ethylenoxid) derivater og naturligvis de andre vandopløselige saltdannende kationer, der er nævnt ovenfor.

Indbefattet i gruppen af anioniske detergenter, der er beskrevet ovenfor som egnende, er olefinsulfonaterne, herunder langkædede alkensulfonater, langkædede hydroxyalkansulfonater samt -disulfonater. Eksempler på egnede olefinsulfonater, som blot illustrerer den almene klasse, er natriumdodecen-1-sulfonat,

natriumtetradecen-1-sulfonat, natriumhexadecen-1-sulfonat og natrium-octadecen-1-sulfonat.

5 Nyttige i forbindelse med de foreliggende antistatiske carboxamider er ikke-ioniske detergenter, som er industrielt kendt, såsom alkylarylpolyglycol-detergenter såsom alkylphenol-alkylenoxid og fortrinsvis ethylenoxid-kondensater (2 - 200 mol ethylenoxid), f.eks. p-isooctylphenol-polyethylenoxid (10 ethylenoxid-enheder), kondensationsprodukter af langkædet alkohol og ethylenoxid (2 - 200 mol ethylenoxid), f.eks. dodecylalkohol-polyethylenoxider med 4 - 16 ethylenoxid-enheder pr.molekyle, polyglycerinmonolaurat, glycoldioleat, sorbitanmonolaurat, sorbitanmonostearat, sorbitanmonopalmitat, sorbitanmonooleat, sorbitan-15 sesquioleat, kondensationsprodukterne af ethylenoxid med sorbitanestere af langkædede fedtsyrer (Tweens), alkylolamider, aminoxider, phosphinoxider etc.

20 Foruden de anioniske og ikke-ioniske detergenter, der kan anvendes i forbindelse med de antistatiske midler ifølge opfindelsen, har også kationiske, amfolytiske og zwitterioniske forbindelser vist sig at være nyttige. Repræsentative for de forbindelser, der kan anvendes i forbindelse med de foreliggende antistatiske forbindelser, er kvaternære ammoniumforbindelser, f.eks. distearyldimethylammoniumchlorid, cetyltrimethylammoniumbromid, natrium-3-dodecylaminopropionat, fede carbamider etc.

30 Midlet ifølge opfindelsen kan også, foruden de foreliggende antistatiske forbindelser og sædvanlige anioniske, kationiske og ikke-ioniske detergenter, indeholde buildere, klaringsmidler, hydrotroper, germicider, smudssuspenderingsmidler, midler til hindring af genaflejring af snavs, anti-oxidanter, blegemidler, farvende materialer (farvestoffer og pigmenter), parfumer, vandopløselige alkoholer, skumfremmende midler, alkalimetalsulfonater, der ikke er detergenter, o.s.v.

Builderen er i almindelighed et vandopløseligt uorganisk salt, der kan være et neutralt salt, f.eks. natriumsulfat, eller et alkalisk buildersalt såsom phosphater, silikater, bicarbonater, carbonater, citrater og borater. De foretrukne buildere er dem, der karakteriseres som kondenserede phosphater, såsom polyphosphater og pyrophosphater samt alkalicitrater. Specielle eksempler på alkaliske salte er:

Tetranatriumpyrophosphat, pentanatriumtripolyphosphat (enten fase I eller fase II), natriumhexametaphosphat og de tilsvarende kaliumsalte af disse forbindelser, natrium- og kaliumsilikater, f.eks. natriummetasilikat og andre silikater (f.eks. Na_2O , $1,6\text{-}3\text{SiO}_2$), natriumcarbonat, kaliumcarbonat og natrium- og kaliumbicarbonat, natriumcitrat og kaliumcitrat. Der kan også anvendes andre salte, hvori forbindelserne er vandopløselige, herunder den generelle klasse af alkalimetaller, jordalkalimetaller, amin, alkanolamin og ammoniumsalte. Andre buildere, som er salte af organiske syrer, kan også anvendes, og især de vandopløselige (alkalimetall, ammonium, substitueret ammonium og amin) salte af aminopolycarboxylsyrer såsom

ethylendiamintetraæddikesyre,
 nitrilotriæddikesyre,
 diethylentriaminpentaæddikesyre,
 N-(2-hydroxyethyl)-ethylendiamintriæddikesyre,
 2-hydroxyethyliminodiæddikesyre,
 1,2-diaminocyklohexandiæddikesyre

og lignende. Vandopløselige buildere, som har kationbytende egenskaber, kan også anvendes, såsom natriumaluminiumsilikaterne, f.eks. Zeolit A, der kan anvendes alene eller i kombination med andre buildere såsom natriumtripolyphosphat.

Foruden de ovennævnte bestanddele kan man, som tidligere nævnt, anvende hydrotroper i forbindelse med midlet ifølge opfindelsen. De nyttige hydrotroper indbefatter sådanne forbindelser som natriumxylensulfonat, kaliumxylensulfonat,

natrium- og kaliumtoluensulfonat og stillings-isomerene heraf, ethylbenzensulfonat, cumensulfonater og lignende.

Foruden midler omfattende de hidtil ukendte antistatiske carboxamider ifølge opfindelsen i kombination med detergenter og sædvanlige vaskeadditiver bemærkes det, at de antistatiske midler desuden kan sammensættes i egnede bærere med henblik på tilsætning til vaskekredsløbet med ledsagende tilsætning af detergent-materialer. I forbindelse hermed kan amidet opløseliggøres og/eller dispergeres ved sædvanlig teknik under anvendelse af alkoholer, etheralkoholer, hydrotrope opløsninger, glycoler og lignende. Endvidere bemærkes, at de antistatiske midler også kan absorberes på egnede salte og/eller andre bærere med henblik på tilsætning til vaskekredsløbet, f.eks. phosphater, borax, silikater, natriumsulfonat, lerarter, stivelse og lignende. En foretrukken bærer er en perle på basis af carbonat omfattende 49,4 del natriumbicarbonat, 10,67 del natriumcarbonat, 17 dele fast silikat, 0,015 del xylenrødt som farve og 6 dele vand.

Det følgende eksempel illustrerer en fremgangsmåde til at fordele amiderne på perler på grundlag af carbonat.

EKSEMPEL 6.

Sammensætning af grundperle.

25	<u>Bestanddele</u>	<u>Dele</u>
	NaHCO ₃	49,040
	Na ₂ CO ₃	10,670
	Faste silikater	17,000
	Xylenrød farve	0,015
30	H ₂ O	6,000

67 g varmt perlemateriale blev sat til 33 g smeltet amid

på dampbad og omrørt kraftigt. Blandingen blev hældt i en inddampningsskål og omrørt lejlighedsvis og derpå anbragt i en vakuumovn ved stuetemperatur. Væsken blev pænt inkorporeret til dannelse af et fritstrømmende fast stof.

- 5 Mængden af amin, der anvendes i forbindelse med renseddelene, anses i almindelighed for at være en forholdsvis lille mængde sammenlignet med vægten af de aktive bestanddele deri. Det bemærkes dog, at man kun behøver at anvende en effektiv mængde af amidet, som faktisk frembringer
- 10 den ønskede antistatiske virkning på stoffer. Det foretrakkes, at amidet findes i en mængde fra ca. 2% til ca. 25% og fortrinsvis 5 - 20% af de samlede bestanddele, der findes i renseddellet på vægtbasis.

- Midlet ifølge opfindelsen kan anvendes i enten partikelform, flydende, tabletform eller enhver anden bekvem form. Som
- 15 ovenfor nævnt, kan de hidtil ukendte amider endvidere anvendes som antistatiske midler, der påføres på tekstilmaterialer under vaskeprocessen, under ledsagende tilsætning af detergent-materialer dertil eller anvendes som et iblødsætningsprodukt før vask eller skylleadditiv efter vasken.
- 20

Vaskemidlet og iblødsætningsmidlet ifølge opfindelsen illustreres nu af følgende mere detaljerede eksempler.

25 EKSEMPEL 7 a, b, c, d.

Anionisk renseddel uden phosphat.

<u>Bestanddele</u>	<u>%</u>
Natriumdodecylbenzensulfonat	23,0
Natriumcarbonat	20,0
30 Natriumsilikat (1:2:4)	15,0
Sæbe (natriumkokostalg 80:20)	2,0

(fortsættes)

EKSEMPEL 7 (fortsat)

<u>Bestanddele</u>	<u>%</u>
Ikke-ionisk detergent x)	1,0
Borax	3,0
5 Natriumcarboxymethylcellulose	1,0
Optisk klaringsmiddel	0,5
Calcineret aluminiumsilikat	1,0
Natriumsulfat	30,5
Vand	<u>3,0</u>
	100,0
	=====

10 Dette middel sprøjtetørres til fremstilling af et pulver.
Til 100 g af denne sammensætning sættes 2 - 10 g antistatisk amid:

a. N-propionylderivat af Armeen L-15.

b. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{8-11} \begin{array}{c} | \\ \text{CHNHCOCH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (N-acetylderivat af Armeen L-11).

15 c. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12-17} \begin{array}{c} | \\ \text{CHNHCOCH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (N-acetylderivat af Armeen L-15).

d. N-formylderivat af Armeen L-15.

x) Fedtalkohol (C_{12-15}) med gennemsnitligt 7 mol ethylenoxid.

EKSEMPEL 8 a, b, c, d.

Anionisk rensmiddel med fosfatbuilder.

<u>Bestanddele</u>	<u>%</u>
20 Natriumtridecylbenzensulfonat	15,0
Ikke-ionisk detergent x)	0,5
Natriumsilikat (1:2:4)	10,5
Natriumtripolyphosphat	33,0
25 Natriumcarbonat	5,0
Natriumsulfat	24,0
Natriumcarboxymethylcellulose	0,25

(fortsættes)

EKSEMPEL 8 (fortsat)

<u>Bestanddele</u>		<u>%</u>
	Optisk klaringsmiddel	0,5
	Borax	1,0
5	Parfume	0,15
	Vand	<u>10,1</u>
		<u>100,0</u>
		=====

Dette middel sprøjtetørres også til fremstilling af et pulver.

Til dette middel sættes 2 - 10 g af det antistatiske amid:

- 10 a. N- β -dodecylacetamid fra eksempel 5.
- b. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{8-11}\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{HNHCOCH}_3$.
- c. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12-17}\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{HNHCOCH}_3$.
- d. N-formylderivat af Armeen L-15.
- 15 x) Fedtalkohol (C_{12-15}) kondenseret med gennemsnitligt 7 mol ethylenoxid.

EKSEMPEL 9 a, b, c, d.

Builderholdigt ikke-ionisk rensmiddel.

<u>Bestanddele</u>		<u>%</u>
	Ethoxileret alkohol x)	19,00
20	Natriumtripolyphosphat	60,00
	Natriumsilikat (1:2:4)	10,00
	Optisk klaringsmiddel	2,00
	Enzym (proteolytisk)	1,50
	Parfume og farve	0,35
25	Fugtighed	<u>7,15</u>
		<u>100,00</u>
		=====

Til 40 g af denne sammensætning, som er i form af et pulver, sættes 2 - 10 g af et antistatisk middel:

- a. N-tetradecylacetamid, der er internt substitueret.
- b. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{8-11}\overset{\text{CHNHCOCH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{|}}$.
- 5 c. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12-17}\overset{\text{CHNHCOCH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{|}}$.
- d. N-hexadecylacetamid, der er internt substitueret.
- x) Fedtalkohol (C_{12-13}) kondenseret med gennemsnitligt 6,5 mol ethylenoxid.

EKSEMPEL 10.

10 Iblødsætningsprodukt.

<u>Bestanddele</u>	<u>Dele</u>
Natrium lineært tridodecylbenzensulfonat	6,3
Natriumsilikat	8,3
Natriumtripolyphosphat	41,7
15 Natriumsulfat	35,4
Vand	8,3

6 g N-acetylderivat af Armeen L-15 og 48 g af ovennævnte iblødsætningsmiddel blev sat til en GE vaskemaskine ved 49°C og omrørt for at blive opløst. Stykker af 4 stoffer, frottébomuld, dacron, nylon og dacron/bomuld, blev tilsat, omrørt i 1 minut og fik lov at stå i blød natten over. Om morgenen blev vandet centrifugeret ud, og 100 g af et anionisk rensemiddel med fosfatbuilder blev anvendt i vaskekredsløbet ved 49°C. Et andet forsøg blev foretaget med L-15-acetylderivatet sat til rensemidlet og iblødsætningsmidlet sat til vaskemaskinen, og et kontrolforsøg blev udført med rensemiddel og iblødsætningsprodukt alene. Resultaterne, der er vist i tabel I, viser klart den antistatiske virkning af de foreliggende amider i iblødsætningsmidler samt i rensemidler.

20

25

30

TABEL I.

<u>Materiale</u>	<u>Statisk elektricitet (1)</u>	<u>Blødhed (2)</u>
L-15 acetylderivat, iblødsætning	2,0 kV	1
5 L-15 acetylderivat, ingen iblødsætning	2,2	4
Kontrol	22	1

(1) Summen af de absolutte værdier af overfladeladninger af de 4 stoffer ved fjernelse fra tørreren.

10 (2) Subjektiv aflæsning på en skala fra 1 til 10. Højere værdier er blødere.

Tilstedeværelsen af L-15 acetylderivatet viste ingen virkning på renseevnen af midlet og uanselig gulning og klaringsvirkning.

15 Nyttens af amiderne til at reducere statisk elektricitet uden at gulne eller nedsætte klaringsvirkningen blev vist i et forsøg i GE vaskemaskiner (68 l vand) ved 49°C med en blandet belastning af rent stof (bomuldsfrotté, dobbeltstrikket dacron, Banlon nylon, dacron/bomuld 65/35) og tilsmudsede
20 stykker (forsøgsstoffer nylon, forsøgsstoffer bomuld, Scientific Services ler på bomuld, Scientific Services ler på dacron/bomuld, EMPA klæde), og blev tumbler-tørret i 45 minutter. I hvert tilfælde blev 3 g af forsøgsmaterialet sat
25 til vaskemaskinen samtidig med 40 g af sammensætningen i eksempel 9, eller som angivet.

TABEL II.

	<u>Amid</u>		<u>Statisk værdi</u>	<u>Blødhed</u>
	1. Intet		12,7 kV	1
	2. L-11 acetylderivat		1,0	1
	3. L-15 acetylderivat		1,2	1
	4. 10 g base-perler fra eks. 6 uden amid		14,8	1
5	5. 5 g L-15 acetylderivat	x)	1,2	6
	6. 5 g C ₁₂ acetamid	x) i.s.	1,2	3
	7. 5 g C ₁₄ acetamid	x) i.s.	1,1	8
	8. 5 g C ₂₀ acetamid	x) i.s.	4,2	6
	9. 5 g C ₂₂ acetamid	x) i.s.	5,5	4

10 x) Amidet er fordelt på 10 g af base-perlerne, som vist i eksempel 6.

i.s. = internt substitueret.

Ved at anvende koncentrationer fra 7,5 til 240 ppm viste forbindelserne ifølge opfindelsen sig at have ingen kendelig virkning på den samlede renseevne af de tilsnavsedede stoffestykker, ikke at forårsage noget tab i klaringsvirkning og ikke at forårsage kendelig gulning af nylon eller bomuld i modsætning til en lige så stor vægtmængde af et antistatisk middel af den kvaternære ammoniumtype, som var mangelfuld i alle disse henseender. Reduktionen i statisk elektricitet på de tumbler-tørrede stoffer viste sig at være koncentrations-afhængig med over 90% effektivitet i mængder på 60 ppm eller mere i modsætning til en gennemsnitsreduktion på 30% for den kvaternære forbindelse, der ikke forbedredes med stigende koncentration.

Sammenlignings-resultater med amider, der ikke omfattes af opfindelsen, viser deres manglende evne til at nedsætte statisk elektricitet udviklet under vask og tørring af blandede stoffer.

Tabel III anvender 5 g amid sammen med 40 g af det builderholdige ikke-ioniske rensmiddel i eksempel 9, eller som vist.

TABEL III.

	<u>Middel</u>	<u>Amid</u>	<u>Blødhed</u>	<u>Statisk værdi</u>
5	1. Eksempel 9	-	1	27,1
	2. Eksempel 9	L-15 acetylderivat	5	0,3
	2a. Eksempel 9 + 125 ml Clorox x)	L-15 acetylderivat	10	0,2
	3. Eksempel 9	C ₁₂ acetamid i.s.	1	0,45
10	4. Eksempel 9	C ₁₆ acetamid i.s.	1	3,8
	5. Eksempel 9	C ₁₈ acetamid i.s.	1	1,9
	6. Eksempel 9	L-15 formylderivat	8	1,0
	7. Eksempel 9	L-15 propionylderivat	3	4,4
	8. Eksempel 8 (100 g)	L-15 propionylderivat	1	3,8
15	9. Eksempel 8 (100 g)	L-15 acetylderivat	8	1,4
	10. Eksempel 7 (100 g)	-	1	30,5
	11. Eksempel 7 (100 g)	L-15 acetylderivat	2	0,3
20	12. Eksempel 8 (100 g)	N-kokosalkylacetamid	8	12,5
	13. Eksempel 8 (100 g)	N-kokosalkylacetamid	5	13,1

25 i.s. = internt substitueret.

x) Chlorblegemiddel tilsat 2 minutter efter starten af vaskekredsløbet.

30 Evnen hos de internt substituerede carboxamider til at reducere statisk elektricitet i nærværelse af både anioniske og ikke-ioniske detergenter, der enten indeholder phosphatbuilder eller ikke, vises klart med midlerne 2-9 og 11.

De endestillet substituerede amider eksemplificeret ved kokosalkylacetamidet er imidlertid forholdsvis ineffektive som antistatiske midler i de fleste rensemidler, som vist med midlerne 12 og 13. Renseevnen af midlerne uden phosphat nedsættes også på grund af tilstedeværelsen af kokosalkylacetamiderne, hvorimod renseevnen af midlerne indeholdende de internt substituerede amider ikke nedsættes.

Tilsætningen af blegemiddel under vaskekredsløbet påvirker ikke egenskaberne til undertrykkelse af statisk elektricitet af amiderne ifølge opfindelsen, således som det vises af middel 2a, og blegevirksomheden genererer heller ikke disse antistatiske midler.

I forbindelse med de foreliggende midler bemærkes det, at i builderholdige rensemidler kan det organiske rensende middel, d.v.s. den anioniske, ikke-ioniske etc. forbindelse, omfatte fra ca. 5% til mere end 75 vægt% af det samlede middel, og det varierer i reglen fra 5 til 35 vægt%. I flydende midler er den anvendte mængde vand forholdsvis høj for at opnå hældelige og generelt stabile systemer. I disse kan den totale mængde fast stof variere fra nogle få procent, d.v.s. fra 2 - 10%, til ca. 50 - 60%, med den organiske detergent til stede, i reglen i mængder fra ca. 2 til 25%, og fortrinsvis 5 - 15%. I faste midler, d.v.s. pulvere etc., kan den totale mængde fast stof være så høj som 90% eller mere, og her kan den organiske detergent anvendes i de ovenfor nævnte høje koncentrationer, men i reglen i intervallet 5 - 25%. Den anden større komponent i de builderholdige eller kraftigt virkende væsker - og dette gælder også for de faste præparater (d.v.s. pulveriserede eller tableterede typer) - er det alkaliske buildersalt, og mængden heraf kan variere betydeligt, f.eks. fra 5 til 75% af det samlede middel. I faste præparater anvendes i almindelighed større procentmængder, f.eks. 15 - 50%, hvorimod i flydende typer saltene anvendes i mindre mængder, f.eks. 2 - 25 vægt%, af det samlede middel.

P a t e n t k r a v .

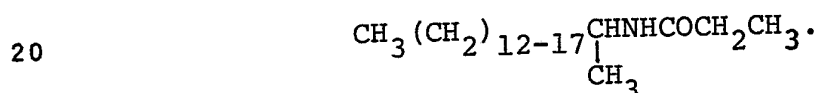
1. Carboxamider substitueret på nitrogenatomet, k e n d e -
5 t e g n e t ved, at de har formlen



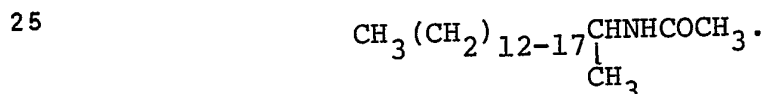
- 10 hvor R er en sekundær alifatisk kulbrintekæde indeholdende 8-
22 carbonatomer, og R' er en hydrogen- eller en alkylgruppe
indeholdende 1-3 carbonatomer.

2. Forbindelse ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved,
15 at den sekundære alifatiske kæde indeholder 8 - 22 carbon-
atomer.

3. Forbindelse ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved,
at den har formlen

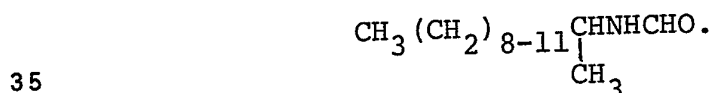


4. Forbindelse ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved,
at den har formlen



5. Forbindelse ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved,
30 at den er et internt substitueret N-dodecylacetamid.

6. Forbindelse ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved,
at den er et formamid og har formlen



7. Ikke-gulnende antistatisk middel til vask af stoffer, kendet ved, at det indeholder det antistatiske amid ifølge krav 1 og en detergent valgt af gruppen bestående af anioniske, ikke-ioniske, kationiske, amfolytiske og zwitterioniske detergentmaterialer.
8. Middel ifølge krav 7, kendet ved, at det omfatter ca. 2-25 vægt% af det antistatiske amid ifølge krav 1 og en ikke-ionisk detergent.
9. Middel ifølge krav 8, kendet ved, at det yderligere indeholder optiske klaringsmidler og buildere.
10. Middel ifølge krav 7, kendet ved, at detergenten er anionisk, og det antistatiske middel udgør ca. 2 - 25 vægt% af midlet.
11. Middel ifølge krav 10, kendet ved, at det yderligere omfatter optiske klaringsmidler og buildere.
12. Middel ifølge krav 7, kendet ved, at det antistatiske amid er absorberet på en perle på carbonat-basis som bærer, der omfatter natriumbicarbonat, natriumcarbonat og fast silikat.
13. Fremgangsmåde til at beskytte stoffer mod at få statisk elektricitet under vaskeprocessen, kendt ved, at stofferne bringes i berøring med midlet ifølge krav 7.
14. Fremgangsmåde til at bibringe stoffer antistatiske egenskaber, kendt ved, at stofferne behandles med et middel indeholdende forbindelsen ifølge krav 1.

15. Fremgangsmåde ifølge krav 14, k e n d e t e g n e t ved, at den består i vask af stofferne i et middel omfattende en detergent og den antistatiske forbindelse ifølge krav 1.
- 5 16. Fremgangsmåde ifølge krav 14, k e n d e t e g n e t ved, at det antistatiske middel tilsættes under skylningen efter vasken.
- 10 17. Fremgangsmåde ifølge krav 14, k e n d e t e g n e t ved, at det antistatiske middel tilsættes til et iblød-sætningsmiddel før vasken.
18. Fremgangsmåde ifølge krav 14, k e n d e t e g n e t ved, at det antistatiske middel tilsættes under vaskekredsløbet.