

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 159268 B



(21) Patentansøgning nr.: 4659/80

(51) Int.Cl.⁵

C 07 C 311/03

(22) Indleveringsdag: 03 nov 1980

C 09 K 3/16

(41) Alm. tilgængelig: 27 maj 1981

D 06 M 13/402

(44) Fremlagt: 24 sep 1990

C 11 D 3/34

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 26 nov 1979 US 97580

(71) Ansøger: *Colgate-Palmolive Company; 300 Park Avenue; New York; New York 10022, US

(72) Opfinder: Robert Andrew *Bauman; US

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) **Antistatiske methansulfonamider eller blandinger deraf, ikke-gulnende antistatisk middel samt fremgangsmåde til at bibringe stoffer antistatiske egenskaber**

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

4659-80

Methansulfonamider med formlen



hvor R er en sekundær alifatisk kulbrintegruppe med mindst 8 carbonatomer, er nyttige som ikke-gulnende antistatiske midler til vaskede stoffer. De kan anvendes i rensningsmidler indeholdende en effektiv antistatisk mængde af dette methansulfonamid og ved en fremgangsmåde til at beskytte stoffer mod at erhverve statisk elektricitet ved, især under maskintørring efter vask, at bringe stofferne i berøring med midlet under vask. Disse forbindelser giver antistatisk beskyttelse uden at reducere virkningen af optiske klaringsmidler i rensningsmidlet.

DK 159268 B

Den foreliggende opfindelse angår hidtil ukendte antistatistiske methansulfonamider eller blandinger deraf, et ikke-gulnende antistatisk middel samt en fremgangsmåde til at bibringe stoffer antistatiske egenskaber.

5 Brugen af forskellige kemiske materialer, og især kationiske kvaternære ammoniumforbindelser, som blødgøringsmidler og antistatiske midler til tekstilprodukter er meget velkendt. Det er også kendt at anvende disse materialer på grund af deres antistatiske og blødgørende virkninger under vasken,
10 og især i skyllekredsløbet i vaskeprocessen. Denne teknik er blevet nødvendiggjort af den omstændighed, at de nævnte kvaternære forbindelser, der hidtil har været anvendt, hovedsagelig er af kationisk karakter og derfor ikke har været forenelig med de anioniske detergenter, som er en af hoved-
15 typerne af detergenter, der anvendes i vaskekredsløbet.

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

20 En anden ulempe, der står i forbindelse med brugen af de kationiske midler til vask af stoffer dermed, er, at de generer aflejringen på stofferne af optiske klaringsmidler og derved nedsætter den optiske klaringsvirkning af et rensningsmiddel indeholdende dette optiske klaringsmiddel.

25 Endnu en ulempe ved de kvaternære kationiske ammoniumforbindelser som antistatiske og blødgørende midler er, at de generer renssegenskaberne af detergenter ved at reducere den smuds fjernelse, som bevirkes af detergenter, og resulterer i nedsat vaskeeffektivitet. Tilstedeværelsen af det anio-

niske detergentmateriale modvirker væsentligt de stofblødgørende egenskaber af de kationiske kvaternære ammoniumforbindelser og modvirker den minimale antistatiske virkning, som disse kvaternære forbindelser har.

5 Højere alkylsulfonamider, carboxamider og alkylenoxidreaktionsprodukter deraf har derfor vist sig nyttige til behandling af stoffer såsom i vaskemidler for at forbedre renevirkningsgraden og som blødgøringsmidler, som beskrevet i amerikansk patent nr. 2.002.613. Rensemidler
10 indeholdende højere alkylsulfonamider for at forøge reneevnen og skummevirkningen er også beskrevet i amerikansk patent nr. 2.692.237, og specielle metoder til fremstilling af disse alkansulfonamider ud fra alkansulfonylchlorider er beskrevet i amerikansk patent nr. 3.755.439.

15 På lignende måde har højere alkylarylsulfonamider været anvendt sammen med anioniske detergenter for at forbedre de smudsfjernende egenskaber af resemidlet, som beskrevet i amerikansk patent nr. 2.692.235 og 2.721.847, og fremstillingen af disse højere alkylsulfonamider er beskrevet i
20 amerikansk patent nr. 2.658.916.

Der er imidlertid ingen af de førnævnte kendte sulfonamider, der har antistatiske egenskaber.

Det har nu vist sig, at methansulfonamiderne ifølge opfindelsen giver antistatiske egenskaber og nogen stofblødgørende
25 virkninger uden at forårsage gulning af stoffet, og at de ikke generer virkningen af optiske klaringsmidler og er forenelige med detergenter.

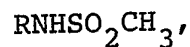
Det er derfor hovedformålet med den foreliggende opfindelse af beskyttede stoffer mod at erhverve statisk elektrisk ladning under maskintørring efter vask.
30

Et andet formål med opfindelsen er at tilvejebringe denne beskyttelse sammen med sædvanlige rensmidler under husholdningsvask.

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

10 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 vaskeproces i et enkelt trin.

Opfindelsen angår derfor hidtil ukendte antistatiske methansulfonamider eller blandinger deraf, repræsenteret ved strukturformlen



15 hvor R er en sekundær alifatisk kulbrintekæde indeholdende mindst 8 carbonatomer. Den foreliggende opfindelse angår endvidere et ikke-gulnende antistatisk middel til vask af stoffer omfattende en effektiv antistatisk mængde af det antistatiske methansulfonamid ifølge krav 1 og en detergent valgt af gruppen bestående af anioniske, ikke-ioniske, kationiske, amfolytiske og zwitterioniske detergent-materialer, Endelig
20 angår den foreliggende opfindelse en fremgangsmåde til at bibringe stoffer antistatiske egenskaber, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at stofferne behandles med et middel indeholdende en antistatisk mængde af forbindelsen ifølge
25 krav 1. Mere specielt bibringes stoffer antistatiske egenskaber ved vask af stofferne i et middel indeholdende en detergent, fortrinsvis anionisk eller ikke-ionisk, det ovenfor definerede methansulfonamid og andre bestanddele såsom phosphatbuildere eller buildere, der ikke er phosphat, optiske klaringsmidler, enzymer, blegemidler og andre sædvanlige additiver

30 De foreliggende hidtil ukendte methansulfonamider substitueret på nitrogenatomet med en sekundær lang alifatisk

kæde indeholdende 8 - 22 carbonatomer reducerer eller forhindrer udviklingen af statisk elektricitet på bomuld og syntetiske stoffer under vask. Stofferne kan bibringes disse antistatiske egenskaber ved vask i et rensemiddel indeholdende disse methansulfonamider, som er fuldstændigt forenelige med anioniske, ikke-ioniske, kationiske og amfotere detergenter. Samme behandling har vist sig yderligere at give bomuldsstoffer et blødt greb. Disse gavnlige virkninger opnås uden gulning eller misfarvning af stofferne og uden at genere virkningen af optiske klaringsmidler, som kan være til stede i rensemidlet.

Methansulfonamiderne ifølge opfindelsen kan fremstilles af kendte udgangsmaterialer ved at bringe methansulfonylchlorid 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 reaktionsmidler. Da denne reaktion er eksoterm, er afkøling ønskelig for at holde temperaturen under 30°C . Reaktionen udføres fortrinsvis i nærværelse af ethvert ikke-reaktionsdygtigt organisk opløsningsmiddel såsom methylenchlorid, methyl- eller ethylether, benzen, chloroform eller lignende, og i nærværelse af enhver tertiær amin såsom trimethylamin, pyridin og fortrinsvis triethylamin, som reagerer med den som biprodukt dannede syre. Reaktionsblandingen vaskes fortrinsvis i rækkefølge med vand, 14% ammoniak og vand og tørres over Na_2SO_4 eller lignende neutralt salt. Opløsningsmidlet fjernes, fortrinsvis ved inddampning i vakuum. De fremkomne methansulfonamider, der i reglen fremstilles af blandinger af aminer, er væsker, olier eller faste stoffer.

De følgende eksempler illustrerer måden, hvorpå forbindelserne ifølge opfindelsen fremstilles.

EKSEMPEL 1.

Fremstilling af N-(6-undecyl)methansulfonamid:

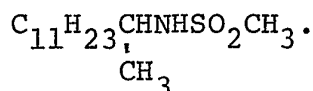


Til en opløsning af 10 g 6-aminoundecan og 6 g triethylamin i 100 ml methylenchlorid blev der sat 7 g methansulfonfylchlorid under afkøling og omrøring i løbet af 10 minutter. Efter yderligere 1 times omrøring ved stuetemperatur fik reaktionsblandingen lov at henstå natten over. Den blev så overført til en skilletragt, vasket med vand 3 gange, tørret over Na_2SO_4 , inddampet til 11 g af en olie og omrørt med 20 ml koncentreret ammoniumhydroxid i 15 minutter.

Ether blev tilsat for at udskille sulfonamidet, som blev tørret og gav 9 g af en olie, der var fri for lugten af syrechloridet.

15 EKSEMPEL 2.

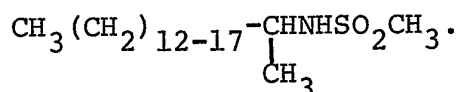
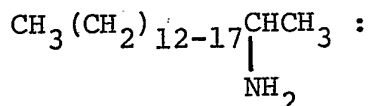
Fremstilling af N-(2-tridecyl)methansulfonamid:



Til en opløsning af 10 g (50 mmol) 2-aminotridecan og 5 g triethylamin i 100 ml methylenchlorid sættes 6 g methansulfonfylchlorid under afkøling og omrøring i 10 minutter. Efter 1 times yderligere omrøring fik den lov at henstå natten over. Reaktionsblandingen blev derpå overført til en skilletragt, vasket 3 gange med vand, tørret over Na_2SO_4 , inddampet til et hvidt fast stof og tørret i en vakuumovn.

EKSEMPEL 3.

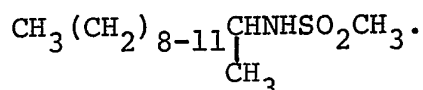
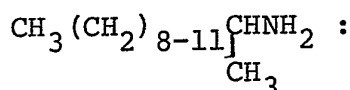
Fremstilling af methansulfonamidet af β -amin:



5 Til en opløsning af 28 g (83 mmol) af β -aminen (Armeen L-15 fra Armak Company) og 13 ml triethylamin (94 mmol) i 150 ml methylenchlorid blev der langsomt sat 7 ml (10,5 g, 90 mmol) methansulfonylchlorid. Dette sulfonamid blev fremstillet i overensstemmelse med fremgangsmåden i eksempel 1.

EKSEMPEL 4.

10 Fremstilling af methansulfonamidet af β -amin:



15 Til en opløsning af 19 g af ovenstående β -amin (Armeen L-11 fra Armak Company) og 13 ml triethylamin i 150 ml methylenchlorid blev der langsomt sat 7 ml (10,5 g) methansulfonylchlorid, og sulfonamidet blev isoleret i overensstemmelse med fremgangsmåden i eksempel 1.

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

Andre langkædede alifatiske primære aminer, hvori den funktionelle aminogruppe er bundet til ethvert indre carbonatom, kan anvendes til fremstilling af de foreliggende methansulfonamider som antistatiske midler, såsom octyl, nonyl, decyl, dodecyl, tetradecyl, hexadecyl, heptadecyl, octadecyl, nonadecyl, amin etc. og blandinger deraf.

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

Det har derfor vist sig, at substituenterne på nitrogenatomet i methansulfonamiderne, der er effektive som antistatiske midler, vælges af gruppen bestående af en sekundær lang alifatisk kæde indeholdende 8 - 22 carbonatomer.

De antistatiske forbindelser ifølge opfindelsen kan anvendes sammen med detergenter, der 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, alkylsulfonater, alkoholethersulfater, olefinsulfonater og alkylphenolethoxylatsulfaterne (f.eks. natriumdinonylphenonethoxyethanolsulfat, natriumdodecylhexadecaethoxyethanolsulfat) og andre ækvivalente vandopløselige salte, især af alkalimetallrækken.

Blandt de ovennævnte alkylbenzensulfonsyrer og salte deraf indbefatter de foretrukne forbindelser dem, der er biobnedbrydelige, og som særligt er karakteristiske ved en lineær alkylsubstituent med fra C_{10} til C_{22} , og fortrins-

vis fra C_{12} til C_{15} . Det vil naturligvis forstås, at carbonkædelængden i almindelighed repræsenterer en gennemsnitskædelængde, da fremgangsmåden til fremstilling af sådanne produkter i reglen anvender alkyleringsreagenser med blandedet kædelængde. Det er dog klart, at i hovedsagen rene olefiner og alkyleringsforbindelser anvendt i anden teknik kan og vil give alkylerede benzensulfonater, hvori alkyl- delen er i det væsentlige (d.v.s. mindst 99%) af én kædelængde, d.v.s. C_{12} , C_{13} , C_{14} eller C_{15} . De lineære alkylbenzensulfonater er yderligere ejendommelige ved stillingen af benzenringen i den lineære alkylkæde, idet enhver af de stillings-isomere (d.v.s. α til ω) er brugbare og indbefattet ifølge opfindelsen.

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 vandopløselig saltform, der som kation indeholder alkalimetallerne, ammonium og lavere amin- og alkanolaminkationer.

Eksempler på egnede lineære alkylbenzensulfonater indbefatter

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

og de tilsvarende lavere alkylsubstituerede homologe af benzen samt saltene af de kationer, der tidligere er omtalt. Blandinger af disse sulfonater kan naturligvis også anvendes sammen med blandinger, der kan indbefatte forbindelser, hvori den lineære alkylkæde er mindre eller større end anført heri, forudsat at gennemsnitskædelængden i blandingen svarer til kravene om $C_{10} - C_{22}$.

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

- 1-decansulfonsyre,
5 1-dodecansulfonsyre,
1-tridecansulfonsyre,
1-tetradecansulfonsyre,
1-pentadecansulfonsyre,
1-hexadecansulfonsyre
10 samt de andre stillings-isomere af sulfonsyregruppen.

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

- 15 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 samt naturligvis de andre vandopløselige saltdannende kationer, der er nævnt ovenfor.
20

- Indbefattet i gruppen af anioniske detergenter, der er beskrevet ovenfor som egnede, er olefinsulfaterne, herunder langkædede alkensulfonater, langkædede hydroxyalkansulfonater samt -disulfonater. Eksempler på egnede olefinsulfonater, der blot illustrerer den almene klasse, er natriumdodeceny-1-sulfonat, natriumtetradecenyl-1-sulfonat, natriumhexadecenyl-1-sulfonat og natriumoctadecenyl-1-sulfonat.
25

- Nyttige i forbindelse med de foreliggende antistatiske methansulfonamider er også ikke-ioniske detergenter, der er velkendt i handelen, såsom alkylarylpolyglycol-detergenter såsom
30

alkylphenol-alkylenoxid, og fortrinsvis ethylenoxid-kondensater (2 - 200 mol ethylenoxid), f.eks. p-isooctylphenol-polyethylenoxid (10 ethylenoxid-enheder), kondensationsprodukter af langkædede alkoholer og ethylenoxid (2 - 200 mol ethylenoxid), f.eks. dodecylalkohol-polyethylenoxider med 4 - 16 ethylenoxid-enheder pr. molekyle, polyglycerinmonolaurat, glycoldioleat, sorbitanmonolaurat, sorbitanmonostearat, sorbitanmonopalmitat, sorbitanmonooleat, sorbitan-sesquioleat, kondensationsprodukterne af ethylenoxid med sorbitanestere af langkædede fedtsyrer (Tweens), alkylolamider, aminoxider, fosphinoxider etc.

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

Midlet ifølge opfindelsen kan også, foruden de foreliggende antistatiske forbindelser og sædvanlige anioniske, kationiske og ikke-ioniske detergenter, indeholde buildere, klaringsmidler, hydrotroper, germicider, smudssuspenderende midler, midler til hindring af genaflejring af snavs, antioxidanter, blegemidler, farvende materialer (farvestoffer og pigmenter), parfumer, vandopløselige alkoholer, skumfremmende midler, alkalimetalsulfonater, som ikke er detergenter etc.

Builderen er i almindelighed et vandopløseligt uorganisk salt, som 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 kondensere-

de phosphater, såsom polyphosphater og pyrophosphater, og alkalicitrater. Specielle eksempler på alkaliske salte er:

5 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
10 forbindelserne er vandopløselige, herunder den almene klasse af alkalimetaller, jordalkalimetaller, amin, alkanolamin og ammoniumsalte. Andre buildere, som er salte af organiske syrer, kan også anvendes, og især de vandopløselige (alkalimetal, ammonium, substitueret ammonium og amin) salte af aminopolycarboxylsyrer såsom

15 ethylendiamintetraeddikesyre,
nitrolotrieddikesyre,
diethylentriaminpentaeddikesyre,
N-(2-hydroxyethyl)-ethylendiamintrieddikesyre,
20 2-hydroxyethyliminodieddikesyre,
1,2-diaminocyklohexandieddikesyre

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

Foruden de ovenstående bestanddele kan man, som tidligere nævnt, anvende hydrotroper i forbindelse med midlet ifølge opfindelsen. De nyttige hydrotroper indbefatter sådanne forbindelser som natriumxylensulfonat, kaliumxylensulfonat,
30 natrium- og kaliumtoluensulfonater og de stillings-isomere heraf, ethylbensensulfonat, cumensulfonater og lignende.

Foruden midler omfattende de hidtil ukendte antistatiske methansulfonamider ifølge opfindelsen i kombination med detergent og sædvanlige vaskeadditiver bemærkes det, at

de antistatiske midler desuden kan sammensættes i egnede bærere med henblik på tilsætningen til vaskekredsløbet med samtidig tilsætning af detergent-materialer. I forbindelse hermed kan sulfonamidet opløseliggøres og/eller
5 dispergeres ved sædvanlig teknik under anvendelse af alkoholer, etheralkoholer, hydrotrope opløsninger, glycoler og lignende. Endvidere bemærkes det, at de antistatiske midler også kan absorberes på egnede salte og/eller andre bærere med henblik på tilsætning til vaskekredsløbet, som f.eks. phosphater, borax, silikater, natrium=
10 sulfat, lerarter, stivelse og lignende.

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

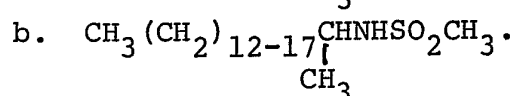
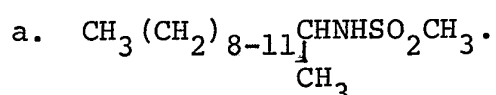
Midlet ifølge opfindelsen kan anvendes enten partikkelformet, flydende, som tabletter eller i enhver anden sædvanlig form. Som nævnt ovenfor, kan de hidtil ukendte methansulfonamider endvidere anvendes som antistatiske midler ved at påføres på tekstilmaterialet under vaskeprocessen under samtidig tilsætning af detergent-materialerne dertil.
25

Vaskemidlet ifølge opfindelsen illustreres nu af følgende mere detaljerede eksempler.

EKSEMPEL 5 a, b, c.Anionisk detergent uden phosphat.

<u>Bestanddele</u>	<u>%</u>
Natriumdodecylbenzensulfonat	23,0
Natriumcarbonat	20,0
5 Natriumsilikat (1:2:4)	15,0
Sæbe (natriumkokostalg 80:20)	2,0
Ikke-ionisk detergent x)	1,0
Borax	3,0
Natriumcarboxymethylcellulose	1,0
10 Optisk klaringsmiddel	0,5
Calcineret aluminiumsilikat	1,0
Natriumsulfat	30,5
Vand	<u>3,0</u>
	<u>100,0</u>
	=====

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



20 c. N-(6-undecyl)methansulfonamid.

x) Fedtalkohol (C_{14-15}) med gennemsnitligt 11 mol ethylenoxid.

EKSEMPEL 6 a, b, c.Anionisk detergent med fosfatbuilder.

<u>Bestanddele</u>	<u>%</u>
Natriumtridecylbenzensulfonat	15,0
Ikke-ionisk detergent x)	0,5
5 Natriumsilikat (1:2:4)	10,5
Natriumtripolyphosphat	33,0
Natriumcarbonat	5,0
Natriumsulfat	24,0
Natriumcarboxymethylcellulose	0,25
10 Optisk klaringsmiddel	0,5
Borax	1,0
Parfume	0,15
Vand	<u>10,1</u>
	<u>100,0</u>
	=====

15 Dette middel sprøjtetørres også til fremstilling af et pulver.

Til dette middel sættes 2 - 10 g methansulfonamid som anti-statisk middel:

- a. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{8-11} \begin{array}{c} \text{CHNHSO}_2\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$.
- 20 b. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12-17} \begin{array}{c} \text{CHNHSO}_2\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$.
- c. N-(6-undecyl)methansulfonamid.

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

EKSEMPEL 7 a, b, c.Builderholdigt ikke-ionisk rensmiddel.

<u>Bestanddele</u>	<u>%</u>
Ethoxyleret alkohol x)	19,0
Natriumtripolyphosphat	60,0
5 Natriumsilikat (1:2:4)	10,0
Optisk klaringsmiddel	2,0
Enzym (proteolytisk)	1,5
Parfume og farve	0,35
Fugtighed	<u>7,15</u>
	<u>100,00</u>
	=====
10 Til 40 g af denne sammensætning, som er i form af et pulver, sættes 2 - 10 g antistatisk middel:	
a. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{8-11}\overset{\text{CHNHSO}_2\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{ }}$	
b. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12-17}\overset{\text{CHNHSO}_2\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{ }}$	
c. N-(6-undecyl)methansulfonamid.	
15 x) Fedtalkohol (C ₁₂₋₁₃) kondenseret med gennemsnitligt 6,5 mol ethylenoxid.	

Anvendeligheden af methansulfonamiderne til at reducere statisk elektricitet uden gulning eller uden at undertrykke klaring blev vist ved et forsøg i GE vaskemaskiner (68 l vand) ved 49°C med en blandet belastning af stof (bomuldsfrotté, dobbeltstrikket dacron, Banlon nylon, dacron/bomuld (65/35)) og tumbler-tørret i 45 minutter. I hvert tilfælde blev 3 g af forsøgsmaterialet sat til vaskemaskinen samtidig med 40 g af sammensætningen fra eksempel 7.

TABEL I.

<u>Methansulfon= amid</u>	Statisk værdi (1)	Klarhed (2)	Hvidhed (3)	Blødhed (4)
	(af 86% bomuldsfrotté-håndklæder)			
1. Intet	12,7	400	-5,1	1
2. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{8-11}\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{HNHSO}_2\text{CH}_3$	0,5	431	-6,2	1
3. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12-17}\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{HNHSO}_2\text{CH}_3$	2,0	438	-6,2	6
5 4. N-(6-undecyl)methan= sulfonamid	2,9	440	-6,5	3

- (1) Sum af de absolutte værdier af overfladeladninger af de 4 stoffer efter fjernelse fra tørreren.
- (2) Målt på Colorgard XL70 Large Area Color Difference Meter. Højere værdier er klarere.
- 10 (3) Efter skalaen er større negative værdier hvidere.
- (4) Subjektiv aflæsning på en skala fra 1 til 10. Højere værdier er blødere.

Sammenlignings-resultater med methansulfonamider, der ikke omfattes af opfindelsen, viser deres manglende evne til at
15 reducere statistisk elektricitet udviklet under vask og tørring af blandede stoffer.

I tabel II er vist resultaterne af lignende forsøg med tørre blandinger af 5 g sulfonamid med 40 g af det builderholdige ikke-ioniske rensmiddel fra eksempel 7, eller med 5 g sul=
20 fonamid i 100 g af det phosphatholdige anioniske rensmiddel i eksempel 6. Stofbelastningen bestod af 91 cm^2 stykker af bomuldsfrotté-håndklæde, dacron, nylon og dacron/bomuld 65/35 og blev vasket i en Whirlpool vaskemaskine (kapacitet 66 l) ved 49°C vask og kold skylning og tumbler-tørret i 45 minutter i en Westinghouse tørremaskine.
25

TABEL II.

	<u>Middel</u>	<u>Methansulfonamid</u>	<u>Statisk værdi</u>	<u>Mængde sulfonamid adsorberet på dacron (mg)</u>	<u>3)</u>
	1. Eksempel 7	-	29,9 kV		0
	2. Eksempel 6	-	33,7		0
	3. Eksempel 7	$C_{18}H_{37}NHSO_2CH_3$ (t.s.) 1)	15,4		33
5	4. Eksempel 6	$C_{18}H_{37}NHSO_2CH_3$ (t.s.)	38,0		45
	5. Eksempel 7	$C_{12}H_{25}NHSO_2CH_3$ (t.s.)	12,0		24
	6. Eksempel 6	$C_{12}H_{25}NHSO_2CH_3$ (t.s.)	12,8		13
	7. Eksempel 7	Methansulfonamid af Armeen L-15 (i.s.)	1,8		495
	8. Eksempel 6	Methansulfonamid ²⁾ af Armeen L-15 (i.s.)	1,55		363

10 1) Substitueret i enden.

2) Substitueret i det indre.

3) Dacron-stykkerne fra hvert forsøg blev ekstraheret med hexan i 2 timer. Ekstrakterne blev inddampet og reamensen vejjet i mg. Mængden af sulfonamid, der faktisk adsorberes af dacron'et fra vaskeopløsningen, er forskellen mellem restvægten og kontrollen (eksempel 1 og 2, hvor der ikke blev tilsat noget sulfonamid). Yderligere ekstraktion af stykkerne med ethylether gav ingen forøgelse i vægten af ekstrakt.

20 Instrumentbestemmelserne af hvidhed og klarhed blev udeladt her, fordi der ikke var nogen kendelig gulning eller klaringsstab med disse midler, som vist på lignende måde med midlerne i tabel I. Evnen hos de internt substituerede sulfonamider til at reducere statisk elektricitet vises imidlertid klart af eksempel 7 og 8, hvorimod de i enden substituerede sulfonamiders evne til at reducere statisk elektricitet er minimal, som vist med eksemplerne 3 - 6.

30 En anden egenskab, som de internt substituerede sulfonamider har, er deres evne til at blive stærkt adsorberet af polyester-stoffer, hvorimod i enden substituerede sulfonamider

ikke er i stand til let at adsorberes af disse stoffer.

EKSEMPEL 8.

Der sammensættes et kraftigt virkende flydende rensemiddel som følger:

5	Lineært dodecylbenzensulfonat	10%
	Natriumcumensulfonat	10%
	N-(2-tridecyl)methansulfonamid	5%
	Kaliumpyrophosphat	15%
	Vand i tilstrækkelig mængde til at give 100%.	

- 10 Ovenstående sammensætning resulterer i et flydende middel, som, når det anvendes på sædvanlig måde til vaskeoperationer, resulterer i undertrykkelse af udviklingen af statisk elektricitet på de vaskede stoffer.

EKSEMPEL 9.

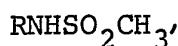
- 15 Eksempel 8 gentages med den undtagelse, at kaliumpyrophosphatet erstattes med 20% natriumnitrilotriacetat. De herved fremkomne resultater er udmærkede, forsåvidt angår de anti-statiske virkninger.

- 20 I forbindelse med de foreliggende midler bemærkes det, at i builderholdige rensemidler kan det organiske rensemiddel, d.v.s. det anioniske, ikke-ioniske etc. middel, omfatte fra ca. 5% til mere end 75 vægt% af det samlede præparat og varierer i reglen fra 5 til 35 vægt%. I flydende midler er den anvendte mængde vand forholdsvis høj for at opnå hældelige
- 25 og i almindelighed stabile systemer. I disse kan den totale mængde fast stof variere fra nogle få procent, d.v.s. 2 - 10%, til mere end ca. 50 - 60%, idet den organiske detergent i reglen findes i mængder fra ca. 2 til 25%, og fortrinsvis 5 - 15%. I faste præparater, d.v.s. i pulver
- 30 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 inter-

vallet 5 - 25%. Den anden hovedkomponent af et builderholdigt eller kraftigt virkende flydende rensemiddel - og dette gælder også for de faste rensemidler (f.eks. pulveriserede eller af tablettypen) - er det alkaliske buildersalt, og mængden deraf kan igen variere betydeligt, f.eks. 5 fra 5 til 75% af det samlede middel. I faste præparater anvendes i reglen større mængder, f.eks. 15 - 50%, hvorimod saltene anvendes i mindre mængder i de flydende typer, f.eks. 5 - 25 vægt% af det samlede middel.

10 P a t e n t k r a v .

1. Antistatiske methansulfonamider eller blandinger deraf substitueret på nitrogenatomet og med formlen



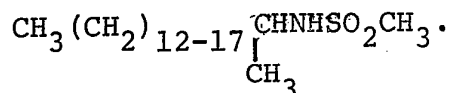
hvor R er en sekundær alifatisk kulbrintekæde indeholdende mindst 8 carbonatomer.

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

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



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



5. Ikke-gulnende antistatisk middel til vask af stoffer omfattende en effektiv antistatisk mængde af det antistatiske methansulfonamid ifølge krav 1 og en detergent valgt af gruppen bestående af anioniske, ikke-ioniske, kationiske, amfolytiske og zwitterioniske detergent-materialer.
- 5
6. Middel ifølge krav 5, k e n d e t e g n e t ved, at det omfatter ca. 2 - 25 vægt% af methansulfonamidet ifølge krav 1 og en ikke-ionisk detergent.
7. Middel ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at det yderligere indeholder optiske klaringsmidler og buildere.
- 10
8. Middel ifølge krav 5, k e n d e t e g n e t ved, at detergenten er anionisk, og det antistatiske methansulfonamid udgør ca. 2 - 25 vægt% af midlet.
9. Middel ifølge krav 8, k e n d e t e g n e t ved, at det yderligere omfatter optiske klaringsmidler og buildere.
- 15
10. Fremgangsmåde til at bibringe stoffer antistatiske egenskaber, k e n d e t e g n e t ved, at stofferne behandles med et middel indeholdende en antistatisk mængde af forbindelsen ifølge krav 1.
- 20
11. Fremgangsmåde ifølge krav 10, 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 forbindelsen ifølge krav 1.