RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 470 120**
(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21) **N° 80 25047**

(54) **Agents antistatiques de la classe des méthanesulfonamides, compositions de blanchissage contenant ces agents et procédés en comportant application.**

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). **C 07 C 143/74; C 11 D 1/00, 3/34; D 06 L 1/12.**

(22) Date de dépôt ..... 26 novembre 1980.
(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *EUA, 26 novembre 1979, n° 097,580.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 22 du 29-5-1981.

(71) Déposant : Société dite : COLGATE-PALMOLIVE CO., résidant aux EUA.

(72) Invention de : Robert Andrew Bauman.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Lavoix,
2, place d'Estienne-d'Orves, 75441 Paris Cedex 09.

La présente invention concerne de nouveaux agents antistatiques et de nouvelles compositions détergentes destinées à être utilisées pour le blanchissage de tissus contenant lesdits agents anti-statiques ; ces agents sont des méthanesulfonamides ayant pour formule :

$$RNHSO_2CH_3$$

dans laquelle R est un groupe hydrocarboné aliphatique secondaire comportant au moins 8 atomes de carbone.

Il est bien connu dans la technique d'utiliser diverses substances chimiques, en particulier des composés d'ammonium quaternaire cationiques, en tant qu'agents adoucissants et agents antistatiques pour les produits textiles. Il est aussi bien connu d'utiliser de telles substances pour leurs effets anti-statiques et adoucissants lors des opérations de blanchissage et en particulier au cours du cycle de rinçage du processus de blanchissage. Cette technique a été rendue nécessaire par le fait que les composés d'ammonium quaternaire précités, utilisés jusqu'à présent, ne sont pas compatibles en raison de leur nature essentiellement cationique, avec les détergents anioniques qui constituent un des types principaux de détergents utilisés lors du cycle de lavage.

Il est aussi bien connu que les articles soumis au blanchissage ont tendance à jaunir ou à changer de coloration lorsqu'ils sont traités par les composés d'ammonium quaternaire précités.

Un autre inconvénient lié à l'utilisation de ces agents cationiques dans le blanchissage des tissus consiste en ce qu'elle interfère avec le dépôt, sur les tissus, de l'agent azurant optique, ce qui réduit l'effet d'éclaircissement optique de la composition détergente contenant cet azurant optique.

Les agents adoucissants anti-statiques que sont les composés d'ammonium quaternaire cationiques présentent encore un autre inconvénient qui consiste en ce qu'ils gênent les propriétés nettoyantes du détergent en rédui-

sant l'élimination des salissures par ce détergent, ce qui entraîne une diminution de l'efficacité du lavage. La présence de la substance détergente anionique annule pratiquement les propriétés d'adoucissement des tissus présentées par les composés d'ammonium quaternaire cationiques en même tant qu'elle s'oppose à l'activité anti-statique minimale desdits composés d'ammonium quaternaire.

En conséquence, les (alkyl supérieur)sulfonamides, les carboxamides et leurs produits de réaction avec les oxydes d'alcoylène se sont révélés utiles pour le traitement des tissus, par exemple dans les compositions de lavage, afin d'améliorer le pouvoir détergent, et en tant qu'agents d'adoucissement, comme décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 2 002 613 (Orthner et al). Le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 2 692 237 (Krems) décrit aussi des compositions détergentes comprenant des (alkyl supérieur)sulfonamides pour augmenter le pouvoir détergent et l'action moussante, tandis que des procédés spécifiques de préparation desdits alcanesulfonamides, à partir des chlorures d'alcanesulfonyle, sont décrits dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 3 755 439 (Kennedy) et N° 3 808 272 (Kerfoot et al).

D'une manière similaire, on a utilisé des (alkyl supérieur)arylsulfonamides en conjonction avec des détergents anioniques afin d'améliorer les propriétés d'enlèvement des salissures de la composition détergente, comme décrit dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 2 692 235 et N° 2 721 847 (Gebhart et al), la préparation de ces (alkyl supérieur)arylsulfonamides étant décrite dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 2 658 916 (Krems).

Cependant, aucun des sulfonamides connus précités ne possède des propriétés antistatiques.

La demanderesse a maintenant découvert des méthanesulfonamides présentant des propriétés anti-statiques et une certaine action adoucissante sur les tissus, sans toutefois provoquer leur jaunissement, ces composés ne gênant pas l'action des agents azurants optiques et étant compatibles avec les détergents.

En conséquence, un but fondamental de la présente invention consiste à empêcher l'apparition de charges électrostatiques sur les tissus au cours de leur séchage dans une machine de séchage, à la suite du blanchissage.

La présente invention se propose en outre :

- d'assurer une telle protection antistatique en conjonction avec les compositions détergentes classiques au cours des opérations de blanchissage à la maison ;
- d'assurer la protection antistatique sans jaunissement et sans réduction des performances de l'agent azurant optique ; et
- de fournir une composition antistatique qui peut être employée en conjonction avec des détergents et autres additifs de nettoyage, azurage et blanchissage, selon une opération de blanchissage en une seule étape.

En conséquence, la présente invention concerne des compositions de blanchissage antistatiques compatibles avec les détergents, ainsi que de nouveaux méthanesulfonamides repondant à la formule structurelle :

$$RNHSO_2CH_3$$

dans laquelle R est un groupe hydrocarboné aliphatique secondaire contenant au moins 8 atomes de carbone ; l'invention a aussi pour objet un procédé pour conférer des propriétés antistatiques aux tissus, ce procédé consistant à traiter les tissus par une composition contenant un méthanesulfonamide substitué sur l'azote par un groupe hydrocarboné aliphatique secondaire à longue chaîne. Plus spécifiquement, des propriétés antistatiques sont conférées aux tissus par blanchissage de ceux-ci dans une composition contenant un détergent, de préférence anionique ou non ionique, les méthanesulfonamides définis ci-dessus et d'autres ingrédients tels que des adjuvants de détergence (phosphates ou autres), des agents azurants optiques, des enzymes, des agents de blanchiment et autres additifs usuels.

Les nouveaux méthanesulfonamides de la présente invention, substitués sur l'atome d'azote par une longue chaîne aliphatique secondaire contenant 8 à 22 atomes de

carbone, réduisent ou empêchent la formation d'électricité statique sur le coton et les tissus synthétiques, au cours du blanchissage. Ces propriétés anti-statiques peuvent être conférées aux tissus par blanchissage dans une composition détergente contenant lesdits méthanesulfonamides qui sont complètement compatibles avec les détergents anioniques, non ioniques, cationiques et amphotères. Ce même traitement s'est révélé conférer un toucher doux aux tissus de coton. Ces effets bénéfiques sont obtenus sans jaunissement ou changement de coloration des tissus et sans gêner l'action des agents azurants optiques qui peuvent être présents dans la composition détergente.

Les méthanesulfonamides de la présente invention peuvent être préparés à partir de substances de départ connues en faisant réagir le chlorure de méthanesulfonyle avec un amide aliphatique primaire contenant 8 à 22 atomes de carbone dans lequel le groupe fonctionnel amino est relié à un atome de carbone interne de la chaîne hydrocarbonée. Des substances réactionnelles convenables sont constituées par les bêta-amines, fabriquées par la Armak Company, qui sont des amines primaires à longue chaîne dans lesquelles le groupe fonctionnel est relié à un atome de carbone interne, d'une manière prédominante à l'atome de carbone en position bêta. Puisque cette réaction est exothermique, un refroidissement est souhaitable afin de maintenir la température en dessous de 30° C. La réaction est de préférence effectuée en présence de tout solvant organique non réactif comme le chlorure de méthylène, l'éther méthylique ou l'éther éthylique, le benzène, le chloroforme ou analogues, et en présence d'une amine tertiaire quelconque telle que la triméthylamine, la pyridine et, de préférence, la triéthylamine qui réagit avec l'acide obtenu comme sous-produit de cette réaction. Le mélange réactionnel est de préférence lavé successivement avec de l'eau, avec de l'ammoniaque à 14 % et de l'eau, puis séché sur Na_2SO_4 ou sel neutre similaire. Le solvant est éliminé, de préférence par évaporation sous vide. Les méthanesulfonamides résultants, qui sont habituellement préparés à partir de mélanges d'ami-

nes, sont des liquides fluides, des huiles ou des solides.

Les exemples ci-après sont donnés, à titre non limitatif, pour illustrer les composés de cette invention.

EXEMPLE I

Préparation du N-(6-undécyl)méthanesulfonamide :

$$(C_5H_{11})_2CHNHSO_2CH_3$$

A une solution de 10 g de 6-aminoundécane et de 6 g de triéthylamine dans 100 ml de chlorure de méthylène, on ajoute 7 g de chlorure de méthanesulfonyle, en refroidissant et en agitant pendant 10 minutes. Après une période additionnelle d'une heure d'agitation à la température ambiante, on laisse le mélange reposer pendant environ 16 heures. On le transfère ensuite dans un entonnoir à décantation, on le lave trois fois à l'eau, on le sèche sur Na_2SO_4, on évapore jusqu'à obtention de 11 g d'une huile et on agite avec 20 ml d'hydroxyde d'ammonium concentré pendant 15 minutes.

On ajoute de l'éther pour séparer le sulfonamide qui est séché, ce qui donne 9 g d'une huile sans l'odeur du chlorure d'acide.

EXEMPLE 2

Préparation du N-(2-tridécyl)méthanesulfonamide :

$$\begin{array}{l} C_{11}H_{23}CHNHSO_2CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

A une solution de 10 g (50millimoles) de 2-aminotridécane et de 5 g de triéthylamine dans 100 ml de chlorure de méthylène, on ajoute 6 g de chlorure de méthanesulfonyle tout en refroidissant et en agitant pendant une durée de 10 minutes. Au bout d'une période additionnelle d'une heure d'agitation, on laisse la masse reposer pendant environ 16 heures. On transfère ensuite le mélange réactionnel dans un entonnoir à décantation, on le lave trois fois avec de l'eau, on le sèche sur Na_2SO_4 et on évapore jusqu'à obtention d'un solide blanc que l'on sèche dans un four à vide.

EXEMPLE 3

Préparation du méthanesulfonamide correspondant à la bêta-amine $CH_3(CH_2)_{12-17}CH(NH_2)CH_3$:

$CH_3(CH_2)_{12-17}CH(NHSO_2CH_3)CH_3$

A une solution de 28 g (83 millimoles) de cette bêta-amine (Armeen L-15 de l'Armak Company) et de 13 ml de triéthylamine (94 millimoles) dans 150 ml de chlorure de méthylène, on ajoute lentement 7 ml (10,5 g ; 90 millimoles) de chlorure de méthanesulfonyle. Ce sulfonamide est préparé selon le processus de l'exemple 1.

EXEMPLE 4

Préparation du méthanesulfonamide correspondant à la bêta-amine $CH_3(CH_2)_{8-11}CH(NH_2)CH_3$:

$CH_3(CH_2)_{8-11}CH(NHSO_2CH_3)CH_3$

A une solution de 19 g de la bêta-amine ci-dessus (Armeen L-11 de l'Armak Company) et de 13 ml de triéthylamine dans 150 ml de chlorure de méthylène, on ajoute lentement 7 ml (10,5 g) de chlorure de méthanesulfonyle et on isole le sulfonamide conformément au processus de l'exemple 1.

Le procédé décrit dans les exemples ci-dessus peut être sujet à des variantes en utilisant d'autres solvants organiques non réactifs comme l'éther, le benzène, le chloroforme, etc. , ainsi que d'autres amines tertiaires pour réa-

gir avec le sous-produit acide , par exemple la triméthylamine, la pyridine et analogues.

Pour la préparation des méthanesulfonamides de la présente invention, constituant des agents anti-statiques, on peut utiliser d'autres amines primaires aliphatiques à longue chaîne dans lesquelles le groupe fonctionnel amino est relié à un atome de carbone interne quelconque, par exemple l'octyl-,la nonyl-, la décyl-, la dodécyl-, la tétradécyl-, l'hexadécyl-, l'heptadécyl-, l'octadécyl- ou la nonadécylamine, etc., ainsi que leurs mélanges.

Les amines primaires dans lesquelles le groupe amino est relié aux atomes de carbone terminaux, comme la dodécylamine, l'hexadécylamine, l'octadécylamine et analogues, donnent des méthanesulfonamides qui produisent des effets anti-statiques très limités.

En conséquence, on a trouvé que les substituants, sur l'atome d'azote,des méthanesulfonamides efficaces comme agents anti-statiques, doivent être choisis parmi les groupes aliphatiques secondaires à chaîne longue contenant 8 à 22 atomes de carbone.

Les agents anti-statiques de la présente invention peuvent être utilisés en conjonction avec des détergents qui comprennent des détergents anioniques comme les acides alkylbenzènesulfoniques et leurs sels, par exemple les composés de formule alkyl-phényl-SO_3-M dans laquelle le radical alkyle est en C_8 à C_{22} et, de préférence, en C_{10} à C_{18} et M est l'hydrogène ou un métal alcalin, ces composés formant une classe bien connue de détergents anioniques et incluant le dodécylbenzènesulfonate de sodium, le dodécylbenzènesulfonate de potassium, le laurylbenzènesulfonate de sodium et le cétylbenzènesulfonate de sodium. D'autres composés détergents utilisables comprennent les paraffines sulfonées, les alkylsulfonates, les alcool-éther-sulfates, les oléfines sulfonées et les alkylphénoléthoxylate-sulfates (par exemple le dinonylphénol-éthoxyéthanol-sulfate de sodium, le dodécyl-hexadéca-éthoxy-éthanol-sulfate de sodium) et autres sels équiva-

lents solubles dans l'eau, en particulier les sels de métaux alcalins.

Parmi les acides alkylbenzènesulfoniques précités et sels de ceux-ci, les composés préférés comprennent ceux qui sont biodégradables et qui sont en particulier caractérisés par la présence d'un substituant alkyle linéaire en C_{10} à C_{22} et, de préférence, en C_{12} à C_{15}. Il est cependant bien entendu que la longueur de la chaîne carbonée représente ici, en général, une longueur moyenne de chaîne puisque le procédé utilisé pour préparer de tels produits utilise habituellement les réactifs d'alkylation présentant plusieurs longueurs de chaîne. Il est toutefois clair que les oléfines pratiquement pures de même que les composés d'alkylation utilisés dans d'autres techniques peuvent et donnent effectivement des alkylbenzènesulfonates dans lesquels le groupement alkyle correspond pratiquement (c'est-à-dire à au moins 99 %) à une seule longueur de chaîne, notamment en C_{12}, C_{13}, C_{14} ou C_{15}. Les (alkyl linéaire)benzènesulfonates sont de plus caractérisés par la position du noyau benzène dans la chaîne alkyle linéraire, chacun des isomères (correspondant aux positions alpha à oméga) étant adéquat et utilisable dans le cadre de l'invention.

En plus des benzènesulfonates, on peut aussi utiliser les composés analogues dans lesquels le benzène porte un ou plusieurs groupes alkyle inférieur (C_1 à C_4), comme le toluène, le xylène, les triméthylbenzènes, l'éthylbenzène, l'isopropylbenzène et analogues. Les sulfonates sont généralement utilisés sous forme de sels solubles dans l'eau dont le cation est choisi parmi les cations de métaux alcalins, d'ammonium, d'amines inférieures et d'alcanolamines.

Comme exemple de (alkyl linéaire)benzènesulfonates convenables, on peut citer les suivants :

- le n-décylbenzène sulfonate de sodium
- le n-dodécylbenzène sulfonate de sodium
- le n-tétradécylbenzène sulfonate de sodium
- le n-pentadécylbenzène sulfonate de sodium
- le n-hexadécylbenzène sulfonate de sodium

et les composés homologues correspondants dans lesquels

le benzène est substitué par un ou plusieurs groupes alkyle inférieur, de même que les sels des cations précédemment cités. On peut bien entendu aussi utiliser les mélanges de ces sulfonates, de tels mélanges pouvant comprendre des composés dans lesquels la chaîne alkyle linéaire est plus courte ou plus longue que précédemment indiqué, pourvu que la longueur moyenne de chaîne du mélange satisfasse aux exigences spécifiques (C_{10} à C_{22}).

Les paraffines sulfonées linéaires constituent aussi un groupe bien connu de composés et comprennent les sels solubles dans l'eau (de métal alcalin, d'amine, d'alcanolamine et d'ammonium) des composés suivants:

- acide 1-décanesulfonique
- acide 1-dodécanesulfonique
- acide 1-tridécanesulfonique
- acide 1-tétradécanesulfonique
- acide 1-pentadécanesulfonique
- acide 1-hexadécanesulfonique

de même que les autres isomères de position du groupe acide sulfonique.

En plus des paraffines sulfonées illustrées ci-dessus, on peut en utiliser d'autres où le radical alkyle est dans l'intervalle général de C_{10} à C_{22} et mieux encore de C_{12} à C_{20}.

Les (alkyl linéaire)sulfates utilisés dans le cadre de la présente invention comprennent des groupes alkyle en C_{10} à C_{20}. Comme exemples spécifiques, on peut citer le n-décylsulfate de sodium, le n-dodécylsulfate de sodium, le n-hexadécylsulfate de sodium, le n-heptadécylsulfate de sodium et le n-octadécylsulfate de sodium, ainsi que leurs dérivés éthoxylés (1 à 100 moles d'oxyde l'éthylène) et bien entendu les autres cations, mentionnés plus haut, formant des sels solubles dans l'eau.

Dans le groupe des détergents anioniques qui ont été mentionnés plus haut comme convenant à la présente invention, on trouve les oléfines sulfonées , y compris les sulfonates d'alcènes à longue chaîne, les sulfonates d'hydroxyalcanes à longue chaîne, de même que les disulfonates.

Comme exemples d'oléfines sulfonées convenables, on peut citer le dodécényl-1-sulfonate de sodium, le tétradécényl-1-sulfonate de sodium, l'hexadécényl-1-sulfonate de sodium et l'octadécényl-1-sulfonate de sodium, qui illustrent simplement cette classe générale.

Les détergents non ioniques commercialement connus sous le nom de détergents du type alkyaryl-polyglycol sont aussi utiles en combinaison avec les méthanesulfonamides anti-statiques de l'invention, ces détergents étant par exemple des produits de condensation alkylphénol-oxyde d'alcoylène, l'oxyde d'éthylène étant préférablement utilisé (2 à 200 moles d'oxyde d'éthylène), comme le p-isooctylphénol polyéthoxylé (10 unités d'oxyde d'éthylène), les produits de condensation alcool à longue chaîne-oxyde d'éthylène (2 à 200 moles d'oxyde d'éthylène), comme les dodécylalcools polyéthoxylés ayant 4 à 16 unités oxyde d'éthylène par molécule, le monolaurate de polyglycérol, le dioléate de glycol, le monolaurate de sorbitol, le monostéarate de sorbitol, le monopalmitate de sorbitol, le monooléate de sorbitol, le sesquioléate de sorbitol, les produits de condensation de l'oxyde d'éthylène avec des esters de sorbitol des acides gras à longue chaîne (Tweens), les alcoylolamides, les oxydes d'amine, les oxydes de phosphines, etc.

En plus des détergents anioniques et non ioniques pouvant être employés en association avec les agents anti-statiques de la présente invention, les composés cationiques, ampholytiques et zwitterionique se sont révélés aussi utiles. Comme exemples caractéristiques de ses composés utilisables en combinaison avec les composés selon l'invention, à effet antistatique sur les tissus, on peut citer les composés d'ammonium quaternaire, par exemple le chlorure de distéaryldiméthyl-ammonium, le bromure de cétyltriméthyl-ammonium, le 3-dodécylaminopropionate de sodium, les carbamides gras, etc.

La composition de l'invention peut aussi comprendre, en plus des présents composés anti-statiques et des détergents usuels anioniques, cationiques et non

ioniques, la composition selon l'invention peut aussi comprendre des adjuvants de détergence, des azurants optiques, des substances hydrotropes, des germicides, des agents de mise en suspension des salissures, des agents antiredéposition, des anti-oxydants, des agents de blanchiment, des substances colorantes (colorants et pigments), des parfums, des alcools miscibles à l'eau, des agents de renforcement de mousse, des benzènesulfonates de métaux alcalins à action non détergente, etc.

L'adjuvant de détergence est en général un sel minéral soluble dans l'eau qui peut être un sel neutre, par exemple le sulfate de sodium ou un sel alcalin d'amélioration de la détergence choisi parmi les phosphates, les silicates, les bicarbonates, les carbonates, les citrates et les borates. Les agents préférés d'amélioration de la détergence sont des phosphates condensés, comme les polyphosphates et les pyrophosphates, et les citrates alcalins. Comme exemples spécifiques de sels alcalins, on peut citer le pyrophosphate tétrasodique, le tripolyphosphate pentasodique (Phase I ou Phase II), l'hexaméthaphosphate de sodium et les sels de potassium correspondant à ces composés, ainsi que les silicates de sodium et de potassium, par exemple le métasilicate de sodium et autres silicates de sodium (par exemple Na_2O ; 1,6-3SiO_2), le carbonate de sodium, le carbonate de potassium, les bicarbonates de sodium et de potassium, le citrate de sodium et le citrate de potassium. On peut aussi utiliser d'autres sels, solubles dans l'eau, appartenant à la classe générale des sels de métaux alcalins, de métaux alcalino-terreux, d'amines, d'alcanolamines et d'ammonium. On peut aussi utiliser d'autres agents améliorant la détergence, qui sont constitués par des sels d'acides organiques, en particulier les sels solubles dans l'eau (de métal alcalin, d'ammonium substitué, d'ammonium non substitué et d'amine) d'acides aminopolycarboxyliques tels que :

- l'acide éthylènediamine-tétracétique
- l'acide nitrilotriacétique
- l'acide diéthylènetriamine-pentaacétique
- l'acide N-(2-hydroxyéthyl)-éthylénydiamine-triacé-

tique.

- l'acide 2-hydroxyéthyl-iminodiacétique
- l'acide 1,2-diaminocyclohexane-diacétique

et analogues. On peut aussi utiliser les adjuvants de détergence insolubles dans l'eau qui présentent des propriétés d'échange de cations, comme les aluminosilicates de sodium, par exemple la zéolithe A, qui peut être utilisée seule ou en combinaison avec d'autres agents d'amélioration de la détergence, comme le tripolyphosphate de sodium.

En plus des ingrédients précités, on peut utiliser, dans la composition selon l'invention, comme indiqué brièvement plus haut, des agents hydrotropes. Les agents hydrotropes utiles comprennent des composés tels que le xylènesulfonate de sodium, le xylènesulfonate de potassium, les toluènesulfonates, les toluènesulfonates de potassium et les isomères de position de ceux-ci, les éthylbenzènesulfonates, cumènesulfonates et analogues.

En plus des compositions contenant, à titre d'agents antistatiques, les nouveaux méthanesulfomides de la présente invention, en combinaison avec le détergent et les additifs usuels de blanchissage, on notera que lesdits agents antistatiques peuvent en outre entrer dans des formulations contenant des véhicules convenables en vue de l'addition desdites formulations au cours du cycle de blanchissage avec addition concomitante de substances détergentes. A ce sujet, il convient de signaler que le sulfonamide peut être solubilisé et/ou dispersé par des techniques usuelles mettant en oeuvre des alcools, des éthers-alcools, des solutions hydrotropes, des glycols et analogues. En outre, on remarquera que lesdits agents antistatiques peuvent être aussi absorbés sur des sels convenables et/ou supports convenables pour addition dans le cycle de blanchissage, par exemple des phosphates, du borax, des silicates, du sulfate de sodium, des argiles, de l'amidon et analogues.

La quantité de méthanesulfonamide utilisée en relation avec les compositions détergentes est généralement considérée comme correspondant à une proportion relative-

ment faible par rapport au poids des ingrédients actifs desdites compositions. On notera cependant qu'il est seulement nécessaire d'utiliser une quantité dudit sulfonamide qui soit efficace pour produire les effets anti-statiques souhaités sur les tissus. On préfère que cet amide soit présent en une quantité d'environ 2 % à environ 25 % et de préférence de 5 % à 20 %, en poids, du poids total des ingrédients présents dans la composition détergente.

La composition selon l'invention peut être utilisée sous forme particulaire, à l'état liquide, sous forme de comprimés ou sous toute autre forme usuelle. En outre, comme indiqué précédemment, les nouveaux méthanesulfonamides de l'invention peuvent être utilisés pour produire des effets antistatiques sur les substances textiles par application à celles-ci lors du procédé de lavage, avec addition concomitante des substances détergentes.

La composition de blanchissage selon l'invention sera maintenant illustrée par les exemples plus détaillés ci-après, donnés à titre non limitatif.

EXEMPLES 5 (a), (b), (c)

Détergent anionique autre qu'un phosphate

Ingrédient	%
Dodécylbenzènesulfonate de sodium	23
Carbonate de sodium	20
Silicate de sodium (1 : 2,4)	15
Savon de sodium (acides gras de la noix de coco et du suif ; 80 :20)	2
Détergent non ionique*	1
Borax	3
Carboxyméthylcellulose-sodium	1
Agent azurant optique	0,5
Silicate d'aluminium calciné	1
Sulfate de sodium	30,5
Eau	3
	100,0

Cette composition est séchée par pulvérisation, pour obtenir une poudre. A 100 g de cette formulation, on ajoute 2 à 10 g de l'un des méthanesulfonamides ci-après, jouant le rôle d'agent anti-statique :

a. $CH_3(CH_2)_{8-11}CH(CH_3)NHSO_2CH_3$

b. $CH_3(CH_2)_{12-17}CH(CH_3)NHSO_2CH_3$

c. N-(6-undécyl)méthanesulfonamide

* Alcool gras (C_{14-15}) comportant en moyenne 11 moles d'oxyde d'éthylène.

EXEMPLES 6 (a), (b), (c)

Détergent anionique de détergence améliorée par un phosphate

Ingrédient	%
Tridécylbenzènesulfonate de sodium	15
Détergent non ionique*	0,5
Silicate de sodium (1 : 2,4)	10,5
Tripolyphosphate de sodium	33
Carbonate de sodium	5
Sulfate de sodium	24
Carboxyméthylcellulose-sodium	0,25
Agents azurants optiques	0,5
Borax	1,0
Parfum	0,15
Eau	10,1
	100,00

Cette composition est aussi séchée par pulvérisation pour obtenir une poudre.

On ajoute 2 à 10 g de l'un des méthanesulfonamides ci-après, constituant l'agent antistatique :

a. $CH_3(CH_2)_{8-11}CH(CH_3)NHSO_2CH_3$

b. $CH_3(CH_2)_{12-17}CH(CH_3)NHSO_2CH_3$

c. N-(6-undécyl)méthanesulfonamide.

* Alcool gras (C_{12}-C_{15}) condensé avec, en moyenne, 7 moles d'oxyde d'éthylène.

EXEMPLES 7 (a), (b), (c)

Détergent non ionique renforcé

Ingrédient	%
Alcool éthoxylé *	19
Tripolyphosphate de sodium	60
Silicate de sodium (1 : 2,4)	10
Agents azurants optiques	2
Enzyme protéolytique	1,5
Parfum et colorant	0,35
Humidité	7,15
	100,00

A 40 g de cette formulation, se présentant sous la forme d'une poudre, on ajoute 2 à 10 g de l'un des composé ci-après, produisant un effet antistatique sur les tissus.

a. $CH_3(CH_2)_{8-11}CH(CH_3)NHSO_2CH_3$

b. $CH_3(CH_2)_{12-17}CH(CH_3)NHSO_2CH_3$

c. N-(6-undécyl)méthanesulfonamide.

* Alcool gras (C_{12-13}) condensé avec, en moyenne, 6,5 moles d'oxyde d'éthylène.

L'activité de réduction de l'électricité statique des méthanesulfonamides, sans jaunissement ou diminution de l'effet d'azurage optique, est montrée dans un essai utilisant

des laveurs GE(68 litres d'eau), à 49° C, en utilisant une charge de tissu mélangé(tissu-éponge ou velours bouclé de coton, double tricot de dacron, nylon Banlon, dacron-coton (65 - 35)), à la suite de quoi on fait sécher dans un appareil rotatif pendant 45 minutes. Dans chaque cas, on ajoute 3 g de la substance d'essai dans le laveur en même temps que 40 g de la formulation de l'exemple 7.

TABLEAU I

	Méthanesulfanamide	Valeur statique (1)	Activité d'azurage optique (2)	Blancheur (3)	Adoucissement (4)
		(Serviettes à 86 % de velours de coton)			
1.	Aucun	12,7	400	- 5,1	1
2.	$CH_3(CH_2)_{8-11}CH(CH_3)NH_2$	0,5	431	- 6,2	1
3.	$CH_3(CH_2)_{12-17}CH(CH_3)NH_2$	2,0	438	- 6,2	6
4.	6-undécylamine	2,9	440	- 6,5	3

(1) Somme des valeurs absolues des charges superficielles des quatre tissus lorsqu'on les retire de l'appareil de séchage.

(2) Mesurée sur un colorimètre différentiel à grande plage Colorgard XL 70 ; des valeurs plus élevées correspondant à un azurage ou éclat plus intense.

(3) Des valeurs plus fortement négatives correspondent à une plus grande blancheur.

(4) Echelle arbitraire allant de 1 à 10 : les valeurs les plus élevées correspondent à l' action adoucissante la plus élevée.

Des essais comparatifs effectués avec des méthanesulfonamides non conformes à la présente invention montrent

leur inaptitude à réduire l'électricité statique engendrée lors du lavage et du séchage des chargements de tissus mélangés.

La tableau II donne les résultats d'essais similaires effectués avec des mélanges secs de 5 g de sulfonamide avec 40 g du détergent non ionique à détergence renforcée de l'exemple 7 ou avec 5 g de sulfonamide dans 100 g du détergent anionique, constitué par un phosphate, de l'exemple 6. Le chargement de tissus, constitué d'échantillons, de 90 cm^2, de serviettes en tissu-éponge de coton, de dacron, de nylon et de dacron/coton 65/35 est lavé dans un laveur Whirlpool (capacité de 66 litres), avec un cycle de lavage à 49° C et de rinçage à froid, puis est séché pendant 45 minutes dans une machine de séchage rotative Westinghouse.

TABLEAU II

Composition	Méthanesulfonamide	Valeur statique	Quantité de sulfonamide absorbée par le dacron (en mg)[3]
1. Exemple 7	-	29,9kV	0
2. Exemple 6	-	33,7	0
3. Exemple 7	$C_{18}H_{37}NHSO_2CH_3$ (t.s.)[1]	15,4	33
4. Exemple 6	$C_{18}H_{37}NHSO_2CH_3$ (t. s.)	38,0	45
5. Exemple 7	$C_{12}H_{25}NHSO_2CH_3$ (t. s.)	12,0	24
6. Exemple 6	$C_{12}H_{25}NHSO_2CH_3$ (t. s.)	12,8	13
7. Exemple 7	méthanesulfonamide de l'Armeen L-15 (i. s.)[2]	1,8	495
8. Exemple 6	méthanesulfonamide de l'Armeen L-15 (i. s.)	1,55	363

[1] substitué en fin de chaîne

[2] substitué à l'intérieur de la chaîne

[3] Les échantillons de dacron de chaque opération sont soumis à une extraction avec de l'hexane, pendant deux heures. Les extraits sont soumis à une évaporation et le résidu est pesé (valeur en mg). La quantité de sulfonamide effectivement adsorbée par le dacron, en provenance de la solution de lavage, est la différence entre le poids du résidu et le témoin. (Exemples 1 et 2 dans lesquels on n'ajoute pas de sulfonamide). La poursuite de l'extraction des échantillons avec de l'éther éthylique ne donne pas d'accroissement du poids de l'extrait.

Les lectures des appareils de mesure, en ce qui concerne la blancheur et l'activité d'azurage optique, ne sont pas faites dans le cas présent, étant donné qu'il n'y a pas de jaunissement ou perte d'éclat avec ces formulations, comme celà est montré sur le tableau I à propos de compositions similaires. Cependant, l'aptitude des sulfonamides, substitués à l'intérieur de la chaîne, à réduire l'électricité statique est clairement montrée par les exemples 7 et 8, tandis que l'aptitude des sulfonamides, substitués en fin de chaîne, à réduire l'électricité statique est minimale comme montré par les exemples 3 à 6.

Une autre propriété des sulfonamides substitués à l'intérieur de la chaîne est leur aptitude à être fortement adsorbés par les tissus en polyester, tandis que les sulfonamides substitués en fin de chaîne ne peuvent pas être facilement adsorbés par ces tissus.

EXEMPLE 8

On donne ci-après la composition d'un détergent liquide pour gros travaux :

(Dodécyl linéaire) benzènesulfonate	10 %
Cumènesulfonate de sodium	10 %
N-(2-tridécyl)méthanesulfonamide	5 %
Pyrophosphate de potassium	15 %
Eau en quantité suffisante pour faire	100 %

La composition ci-dessus correspond à une formulation li-

quide qui, lorsqu'elle est utilisée de manière usuelle dans les opérations de blanchissage, supprime la production d'électricité statique sur les tissus soumis audit blanchissage.

EXEMPLE 9

On répète l'exemple 8 sauf qu'on remplace le pyrophosphate de potassium par 20 % de nitrilotriacétate de sodium. Les résultats obtenus dans ce cas montrent que les propriétés anti-statiques sont excellentes.

D'une manière générale, concernant les compositions de l'invention, on notera, que dans les détergents à détergence renforcée, l'agent de nettoyage organique, c'est-à-dire le composé anionique, non nionique, etc, peut représenter d'environ 5 % à 75 % en poids de la formulation totale et habituellement d'environ 5 % à 35 % en poids. Dans les compositions liquides, la quantité utilisée est relativement élevée afin d'obtenir des systèmes susceptibles d'écoulement et généralement stables. Dans ceux-ci, la quantité totale de solide peut aller de quelques pourcents, c'est-à-dire 2 à 10 %, jusqu'à environ 50 - 60 %, le détergent organique étant habituellement présent en une quantité d'environ 2 à 25 %, de préférence, de 5 à 15 %.

Dans les formulations solides, c'est-à-dire les poudres, etc, la quantité totale de solides peut être aussi élevée que 90 % ou plus tandis que le détergent organique peut être utilisé aux concentrations élevées indiquées plus haut, mais habituellement en une quantité de 5 à 25 %.

Le second constituant essentiel des liquides à détergence renforcée ou liquides pour gros travaux, ce qui est également vrai pour les formulations solides, (c'est-à-dire celles qui se présentent sous forme de poudre ou de comprimés) est le sel alcalin adjuvant la détergence et la quantité de ce composé peut aussi varier considérablement, cette quantité représentant par exemple 5 à 75 % de la composition totale. Dans les formulations solides, on utilise généralement des pourcentages de ces sels de valeur minimale plus élevée, ces pourcentages allant par exemple de 15 à 50 %, en poids, par rapport à la totalité de la composition, tandis que, dans les formulations liquides, ces sels sont utilisés

en poids, par rapport à la totalité de la composition, tandis que, dans les formulations liquides, ces sels sont utilisés en plus faibles quantités, par exemple 5 à 25 %.

REVENDICATIONS

1. Agents antistatiques de la classe des méthanesulfonamides substitués sur l'atome d'azote, caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule :

$$RNHSO_2CH_3$$

dans laquelle R est une chaîne hydrocarbonée aliphatique secondaire contenant au moins 8 atomes de carbone.

2. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la chaîne aliphatique secondaire précitée contient 8 à 22 atomes de carbone.

3. Composé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il répond à la formule :

$$(C_5H_{11})_2CHNHSO_2CH_3$$

4. Composé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il répond à la formule :

$$CH_3(CH_2)_{12-17}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}N\ SO_2CH_3$$

5. Composition antistatique pour le blanchissage des tissus, sans action de jaunissement, caractérisée en ce qu'elle comprend une quantité anti-statique efficace du méthanesulfonamide anti-statique de la revendication 1 et un détergent choisi parmi les substances détergentes anioniques, non ioniques, cationiques, ampholytiques et zwitterioniques.

6. Composition antistatique pour le blanchissage des tissus, sans action de jaunissement, caractérisée en ce qu'elle contient environ 2 à 25 % en poids du méthanesulfonamide anti-statique de la revendication 1 et un détergent non ionique.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre des agents azurants optiques et des adjuvants de détergence.

8. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que le détergent précité est anionique et en ce

l'agent antistatique constitue environ 2 à 25 % en poids de ladite composition.

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre des agents azurants optiques et des adjuvants de détergence.

10. Procédé pour empêcher les tissus de se charger d'électricité statique au cours du procédé de blanchissage, caractérisé en ce qu'il consiste à mettre lesdits tissus en contact avec la composition de la revendication 5.

11. Procédé pour conférer des propriétés antistatiques à des tissus, caractérisé en ce qu'il consiste à traiter lesdits tissus avec une composition contenant une quantité anti-statique du composé de la revendication 1.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il consiste à procéder au blanchissage des tissus précités au sein d'une composition comprenant un détergent et le composé de la revendication 1.