330808

PATENTE DE INVENCION

Your Ref: 977R.

330808

Memoria Descriptiva

sobre

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ALCOXIDERIVADOS".

Solicitante: THE PROCTER & GAMBLE COMPANY, entidad norteamericana, residente en: 301 East 6th Street, CINCINNATI, OHIO, EE.UU. de A.

Esta invención se relaciona con compuestos sulfóxidos que contienen grupos hidroxilos, especialmente los compuestos que contienen grupos hidroxilos en la posición gamma, y con métodos para sintetizar dichos compuestos.

Mod. 113

Los compuestos que contienen un grupo sulfóxido y un grupo hidroxilo gamma son agentes de acción superficial muy útiles. Hasta ahora ha sido esencialmente imposible preparar compuestos que contengan ambos grupos en los cuales el grupo hidroxilo esté en la posición gamma.

La mayoría de las dificultades encontradas en la preparación de un compuesto que contenga grupos hidroxilos y sulfóxidos son resultado del grupo sulfóxido. Normalmente, los sulfóxidos se preparan oxidando el correspondiente sulfuro; sin embargo, este método de oxidación no es deseable, puesto que normalmente produce una mezcla de compuestos que contienen algunos sulfuros sin reaccionar y/o algunos subproductos sulfonas que son generalmente indeseables. Es difícil o imposible separar los sulfuros y sulfonas de los sulfóxidos deseados, especialmente cuando se encuentra presente en la molécula un grupo hidroxilo.

Puede apreciarse por consiguiente que un método eficaz para introducir un grupo sulfóxido y, por ejemplo, un grupo hidroxilo gamma en el mismo compuesto, es deseable. Puede apreciarse igualmente que es muy deseable un método que permita la formación de compuestos que contengan tanto grupos hidroxilos como sulfóxidos, sin el uso de elevadas temperaturas, agentes oxidantes corrosivos y equipo especializado.

En consecuencia, es un objeto de esta invención preparar compuestos que contentan, tanto un grupo sulfóxido como un grupo hidroxilo, por ejemplo, un grupo hidroxilo en la posición gamma (en adelante

denominados sulfóxidos), por métodos que evitan los citados defectos.

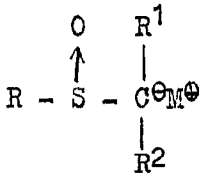
Un objeto más específico de esta invención es la provisión de nuevos sulfóxidos hidroxilos dotados de superiores propiedades de acción superficial.

Otro objeto es proporcionar composiciones detergentes que contengan detergentes sulfóxidos hidroxilos de esta invención.

REACCION ENTRE SALES METALICAS ALCALINAS DE CARBANIONES SULFINILOS Y COMPUESTOS EPOXILOS

Los objetos de esta invención pueden conseguirse reaccionando:

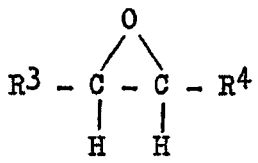
(A) Sales de carbaniones sulfinilos de fórmula:



en la que R es un grupo hidrocarburo que contiene de 1 a 30 átomos de carbono aproximadamente y en la que R está ligado al átomo de azufre del grupo sulfóxido mediante un enlace covalente simple entre carbono y azufre, en la que R^1 y R^2 son seleccionados del grupo consistente en hidrógeno y grupos hidrocarburos que contienen de 1 a 30 átomos de carbono aproximadamente, y en la que R, R^1 y R^2 contienen, cada uno de ellos, de 0 a 10 enlaces àproximadamente, seleccionados entre el grupo consistente en enlaces éteres, tioéteres o iminos, y de 0 a 5 grupos aminos, cada uno de ellos seleccionado entre el grupo consistente en grupos

aminos primarios, secundarios y terciarios, y no son más reactivos con una base fuerte que un átomo de hidrógeno ligado a un átomo de carbono saturado, adyacente al grupo sulfóxido, y en la que el número total de átomos de carbono en el compuesto sulfóxido no excede de 32 aproximadamente y no más de 2 de los grupos hidrocarburos del compuesto contienen grupos arilos, y en la que M es un metal alcalino, con:

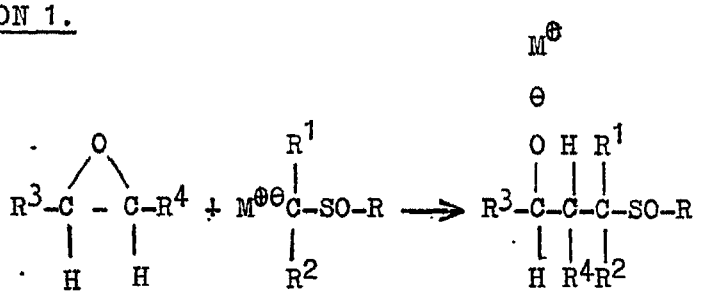
(B) Un compuesto que tenga la fórmula:



en la que R^3 y R^4 son seleccionados, cada uno de ellos, entre el grupo consistente en hidrógeno, grupos hidrocarburos arilos, grupos hidrocarburos alquil-arilos, grupos hidrocarburos alquilos y grupos hidrocarburos de anillos alifáticos, conteniendo dichos grupos de 1 a 30 átomos de carbono aproximadamente y de 0 a 10 enlaces aproximadamente, seleccionados entre el grupo consistente en enlaces éteres y tioéteres, efectuándose la reacción a una temperatura de 0 a 100ºC aproximadamente; R, R^1, R^2, R^3 y R^4 tienen las definiciones anteriores, siempre que aparezcan aquí. Más adelante se ofrece una descripción más completa de estos grupos.

La anterior reacción procede como sigue:

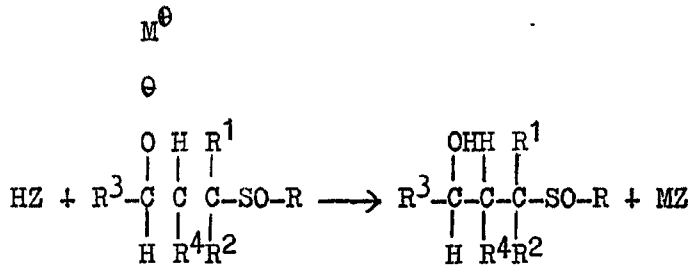
ECUACION 1.



El nuevo ión que es el producto de esta reacción experimentará muchas reacciones. Por ejemplo, el ión reaccionará con agua o compuestos que contengan un hidrógeno activo para añadir un átomo de hidrógeno al ión alcóxido y dar los sulfóxidos hidroxilos de esta invención. Estos sulfóxidos 3-hidroxi-alquil-alquilos son los sulfóxidos hidroxilos gamma de esta invención, tal como se describe más adelante con mayor detalle.

La reacción de este nuevo ión con compuestos que contengan un átomo de hidrógeno activo, tales como agua, ciertos alcoholes, ácidos, etc., es como sigue:

ECUACION 2.



En la anterior reacción, Z puede ser, por ejemplo, un grupo hidroxilo, ciertos grupos alcoxilos, cloruro, bisulfato, acetato, etc., como más adelante se describe.

El nuevo ión que es el producto de la ecuación 1 puede reaccionar también con adicionales cantidades de epóxido (el mismo epóxido usado para formar el ión o uno o más diferentes), y este nuevo producto de reacción experimentará las mismas reacciones que el primer ión, incluyendo hidrolisis, para producir un sulfóxido hidroxilo que contenga 1 o más enlaces éteres. Por ejemplo, cuando se reacciona una sal

metálica alcalina de un carbanión sulfinilo alquilo, tal como carbanión dodecil-sulfinilo, con Q moles de un compuesto epóxido, tal como óxido etilénico, por mol de carbanión, donde Q es un número entero de 1 a 50 aproximadamente, y el producto resultante se reacciona con un compuesto que tenga un átomo de hidrógeno activo, lo que sigue es un ejemplo del producto resultante:

$$C_{12}H_{25}SOCH_2(CH_2CH_2O)_QH$$

Estos compuestos, por ejemplo, el 1-tridecil-sulfinil-4,7-dioxa-9-hidroxinonano, son agentes de acción superficial cuando contienen un grupo hidrofóbico suficientemente largo y pueden emplearse en la formación de agentes de acción superficial, cuando no contienen un grupo hidrofóbico suficientemente largo, añadiendo un adecuado grupo hidrofóbico.

El símbolo empleado para los grupos sulfóxidos($-\overset{\uparrow}{\underset{O}{S}}-$) es solo una representación conveniente de la estructura a efectos de descripción de la invención y no es necesariamente indicativo de la estructura efectiva, que se supone implica un enlace semipolar. Este símbolo o incluso más simplemente (-SO-) se emplea en adelante y anteriormente para representar el grupo sulfóxido.

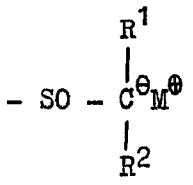
Tal como se emplea aquí, el término "grupos hidrocarburos" se refiere a grupos hidrocarburos insustituídos y grupos hidrocarburos sustituídos, que contienen, por ejemplo, enlaces éteres. Preferiblemente, los grupos hidrocarburos sustitutivos (R) de las fórmulas anteriores y siguientes son cadenas

alquídicas, rectas o ramificadas, que contienen de 1 a 22 átomos de carbono aproximadamente (por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, n-pentilo, isopentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, isooctilo, 2-etilhexilo, diisobutilo, n-nonilo, tripropileno, n-decilo, undecilo, n-dodecilo, tridecilo, n-tetradecilo, pentadecilo, n-hexadecilo, n-octadecilo, eicosilo, docosilo, vinilo, propenilo, octenilo, 10-undecenilo, 9-octadecenilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclohexilmetilo, metilciclohexilo, 2-ciclohexildodecilo, 12-ciclohexildodecilo, 4-dodecilciclohexilo y propinilo). Ejemplos de otros grupos incluyen a los grupos arilos que contienen de 6 a 12 átomos de carbono (por ejemplo, fenilo, bifenilo y naftilo); y grupos alquil-arilos que contienen grupos bencenos o naftalenos con cadenas alquídicas ramificadas o rectas de 1 a 18 átomos de carbono aproximadamente (por ejemplo, bencilo, 2-fenil-dodecilo, 1-metil-2-feniletilo, 2-indenilo y naftilmetilo). R^1, R^2, R^3 y R^4 son seleccionados, cada uno de ellos, entre el grupo consistente en hidrógeno y grupos hidrocarburos iguales a los ejemplos indicados anteriormente con relación a R. La presencia de ciertos grupos no reactivos en,o sobre los grupos sustitutivos R, R^1, R^2, R^3 y R^4 es permisible. Como ejemplo de grupos no reactivos, esos grupos sustitutivos pueden contener hasta 10 enlaces éteres y/o tioéteres, aproximadamente. Pueden unirse hasta 5 grupos aminos a la cadena o bien hasta 10 grupos iminos (-$\overset{H}{\underset{|}{N}}$- o -N=) pueden formar una parte de la cadena con configuración de cadena

abierta y/o cíclica. (R, R^1 y R^2 tienen las anteriores definiciones a todo lo largo de la descripción y en las reivindicaciones). Así, R, R^1, R^2, R^3 y R^4, pueden presentar, por ejemplo, grupos tales como 3, 6, 9, 12, 15-pentatiaheptacosanilo; 3, 6, 9, 12, 15-pentaoxaheptacosanilo; 3,6,9-tritiaheptacosanilo; 3,6,9--trioxaheptacosanilo; 2-dodeciloxietilo; 2-octadeciloxietilo; 2-metoxietilo; 2-etoxietilo; 2-hexiloxietilo; 2-octiloxietilo; 2-dodeciltioetilo; 2-octadeciltioetilo; 2-metiltioetilo; 2-etiltioetilo; 2-hexiltioetilo; 2--octiltioetilo; 11-metoxiundecilo; 11-metiltioundecilo; 11-etoxiundecilo; 9- o 10-metoxioctadecilo; 9- o 10--etoxioctadecilo; 9- o 10-metiltiooctadecilo; 2-, 3-, o 4-metoxiciclohexilo; 3- o 4-metiltiociclohexilo; 3-ciclohexiloxidecilo; 2,5,8,11,14-pentametil-3,6,9,12, 15-pentaoxaheneicosanilo; 2-tetrahidrofuranilo; 2-tetrahidrotiofenilo; tetrahidropiranilo; 2-(tetrahidropiranil)etilo; 2-(2-tetrahidrofuranil)-etilo; tetrahidrotiofuranilo; 3,6-dioxaheptilo; 3,6-ditiaheptilo; 3,6,9-triazaheneicosanilo; beta-aminoetilo; beta-aminopropilo; beta-metilaminoetilo; beta-metilaminopropilo; beta-dimetilaminoetilo; beta-dimetilaminopropilo; 5--amino-3-azapentilo; 5-dimetilamino-3-azapentilo; 5-dimetilamino-3-metazapentilo; 8-amino-3,6-diazaoctilo; 15-amino-3,6,9,12-tetrazapentadecilo; 4,6-dimetoxi-2--sim-triazinilo; 4,6-diamino-2-sim-triazinilo; 4-piperidino; beta-(N-piperidil)-etilo; beta-(N-piperazinil)-etilo; beta-(N-imidazolil)-etilo; beta-(N-morfolino)--etilo; beta-(N-oxazolil)-etilo; beta-(N-pirrolidil)--etilo; y 2-tiazolilo. Además, R puede representar

por ejemplo, beta-N-anilinoetilo; beta-N-anilinopropilo; beta-N-piridiletilo; 1-metoxi-2-indanilo; beta-N-naftilaminoetilo; 2-benzoxazolilo y 4,6-dianilino-2-sim-triazinilo.

Se comprenderá que puede hallarse presente más de un grupo carbanión sulfinilo en la molécula del componente (A). Es decir, puede haber más de un



Preferiblemente, R^1 y R^2 son átomos de hidrógeno en estos grupos adicionales. Los dos grupos carbaniones sulfinilos deberán estar separados, por lo menos, por tres átomos de carbono alifáticos, pero pueden unirse a átomos de carbono adyacentes en un anillo bencénico. Los polímeros que contengan múltiples grupos carbaniones sulfinilos metálicos alcalinos pendientes son deseables como reactivos. La restricción en el número de átomos de carbono que pueden encontrarse presentes en la molécula es, naturalmente, diferente cuando se encuentran presentes más grupos carbaniones sulfinilos metálicos alcalinos. El número de átomos de carbono por grupo carbanión sulfinilo metálico alcalino no deberá exceder, sin embargo, de 32.

Los reactivos preferidos son las sales metálicas alcalinas de metilsulfinilcarbanión, tales como las sales sódicas o potásicas, porque estas sales experimentan las reacciones antes mencionadas con nota-

31 AGO

ble facilidad. Otro grupo especialmente preferido de reactivos son aquellos en los que el grupo R contiene de 2 a 22 átomos de carbono y R^1 y R^2 son átomos de hidrógeno.

Los compuestos que contienen un enlace epóxido y son especialmente adecuados para su reacción con el carbanión sulfinilo o alcanosulfenatos, tal como anteriormente se describen, son aquellos en los que R^3 y R^4 son, cada uno de ellos, hidrógeno o un alquilo (de cadena recta o ramificada, saturado o sin saturar), arilo, alquil-arilo o compuestos hidrocarburos de anillos alifáticos que contienen de 1 a 30 átomos de carbono aproximadamente. R^3 puede unirse a R^4. R^3 y R^4 pueden contener de 0 a 5 enlaces éteres y/o tioéteres sin afectar sustancialmente a la reacción esencial, tal como anteriormente se describe. Se comprenderá que R^3 y R^4 son intercambiables en las fórmulas aquí indicadas. Preferiblemente, R^4 es un átomo de hidrógeno (R^3 y R^4 tienen las anteriores definiciones respectivas a todo lo largo de la descripción y en las reivindicaciones, salvo indicación específica en contrario).

Los reactivos epóxidos que son especialmente útiles incluyen al óxido dodecileno; óxido de etileno; óxido de propileno; éteres glidicilos octilos, decilos, dodecilos, tetradecilos, hexadecilos y octadecilos; óxido hexadecilénico; óxido octadecilénico; óxidos butilénicos; diepóxido de butadieno; óxido de estireno; óxido de ciclohexeno; óxido de p-metil-estireno o mezclas de 2 o más de estos epóxidos.

De particular interés son las reacciones entre mezclas de epóxidos derivados de mezclas de alfa-olefinas y un carbanión sulfinilo. En un preferido reactivo epóxido, R^3 tiene de 6 a 18 átomos de carbono aproximadamente y R^4 es un átomo de hidrógeno. En otro preferido reactivo epóxido, R^3 tiene la fórmula:

$$R^5 - O - \underset{\underset{H}{|}}{\overset{H}{\overset{|}{C}}} -$$

en la que R^5 es una cadena alquídica que contiene de 6 a 18 átomos de carbono y R^4 es un átomo de hidrógeno (R^5 tiene esta definición a todo lo largo de la descripción y en las reivindicaciones, salvo específica indicación en contrario). Cuando estos compuestos epóxidos son reaccionados con sales metálicas alcalinas de metilsulfinilcarbanión, se preparan excelentes surfactantes detergentes.

El dimetil sulfóxido es un excelente disolvente para las reacciones de esta invención y en muchos casos un exceso de dimetil sulfóxido es el disolvente preferido. Sin embargo, pueden emplearse otros disolventes o diluyentes no reactivos, especialmente otros compuestos sulfóxidos. Estos disolventes no deberán contener preferiblemente ningún constitutivo reactivo, ya sea como parte de la estructura del disolvente o como parte de impurezas presentes en el disolvente, si se desean máximas producciones. El uso de disolventes que reaccionan con las sales del carbanión es generalmente indeseable. Sin embargo, se reconoce la posibilidad de que ciertos compuestos reactivos

se encuentren presentes como disolventes o como componente de una mezcla disolvente, para producir una formación in situ y reacción de las sales de carbaniones sulfinilos.

Adecuados disolventes o diluyentes no reactivos para las anteriores reacciones de sales de carbaniones sulfinilos y compuestos epóxilos y para alcanosulfenatos metálicos alcalinos y compuestos epóxilos, tal como se describen más adelante con mayor detalle, se encontrarán en tales clases de compuestos como los hidrocarburos alifáticos o aromáticos, éteres alifáticos, aromáticos o alifáticos-aromáticos mezclados, éteres cíclicos y aminas. Ejemplos de adecuados disolventes hidrocarburos no reactivos incluyen al hexano, éter de petróleo, disolvente "Stoddard", benceno, tolueno y xilenos mezclados. Entre los compuestos éteres que son adecuados como disolventes, figuran el éter dietílico, éter dibutílico, anisol, éter difenílico, tetrahidrofurano, 1,2-dimetoxietano y éter dietilen-glicol-dimetílico. Los compuestos aminos que pueden servir de disolventes para las reacciones de esta invención incluyen a la butilamina, N-metil--butilamina, etilen-diamina anhidra, piridina y morfolina. También puede emplearse como disolvente el amoníaco líquido anhidro. Otro compuesto que es adecuado es la N,N-dimetil-formamida. Otros disolventes o diluyentes no reactivos similares pueden emplearse sustancialmente con resultados equivalentes.

El ritmo y curso de las anteriores reacciones pueden ser afectados por la elección de disolvente.

3 AGO. 1966

El uso de mezclas de 2 o más compuestos no reactivos como medio de reacción es, naturalmente, adecuado y en algunos casos preferible al uso de una sola especie.

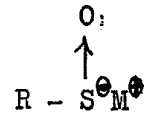
Las reacciones de esta invención se llevan normalmente a cabo a temperatura ligeramente superior a la ambiente (25ºC); son preferibles unas temperaturas de 50 a 70ºC aproximadamente.

Los enlaces metálicos de carbono son inestables a elevadas temperaturas y a 120ºC, por ejemplo, el metilsulfinilcarbanión sódico es destruído. Por consiguiente, son indeseables temperaturas elevadas, superiores a la temperatura de descomposición del carbanión. Normalmente no son deseables temperaturas inferiores a la ambiente, porque la velocidad de la reacción disminuye indeseablemente. Una gama de temperaturas de 0 a 100ºC aproximadamente, es adecuada para llevar a cabo las reacciones de esta invención.

Las sales sódicas y potásicas de los carbaniones sulfinilos y mezclas de ellas son preferibles por consideraciones de estabilidad y costo.

REACCION ENTRE ALCANOSULFENATOS METALICOS ALCALINOS Y COMPUESTOS EPOXIDOS.

Los alcanosulfenatos metálicos alcalinos, de fórmula:



en la que R es un grupo hidrocarburo que contiene de 1 a 30 átomos de carbono aproximadamente, en la que R está enlazado al átomo de azufre del grupo sulfóxido

por un solo enlace covalente entre carbono y azufre, en la que R contiene de 0 a 10 enlaces aproximadamente, seleccionados entre el grupo consistente en éter, tioéter y enlaces iminos, y de 0 a 5 grupos aminos aproximadamente, cada uno de ellos seleccionados entre el grupo consistente en grupos aminas primarios, secundarios y terciarios, y en la que M es un metal alcalino, pueden reaccionarse también con los compuestos epóxilos anteriormente descritos. La reacción es esencialmente la misma que con las sales metálicas alcalinas de carbaniones sulfinilos y la elección de disolventes y niveles de temperaturas son iguales. La única diferencia consiste en que el producto contiene un grupo CH_2 menos entre el grupo sulfinilo y el carbono que lleva el grupo de iones alcoxidos. La hidrólisis del producto de esta reacción es, por lo tanto, un sulfóxido β-hidroxi.

En algunas reacciones preparatorias, los alquenosulfenatos metálicos alcalinos se obtienen convenientemente en mezcla con carbaniones sulfinilos metálicos alcalinos, como se describe más detalladamente en el artículo titulado "The Reaction of Sodium and Potassium with Dimethyl Sulfoxide. The Formation and Alkylation of Methane-Sulfenate", de D.E. O'Connor y W.I. Lyness, en el Journal of Organic Chemistry, volumen 30, página 1620 (1965). Cuando tal mezcla se reacciona con 1 a 50 moles aproximadamente de un compuesto epóxido, tal como anteriormente se describe, y luego se hidroliza, resulta un par de sulfóxidos hidroxilos homólogos. Uno de estos sulfóxidos hidroxilos,

es decir, el sulfóxido beta-hidroxilo, se forma a partir del alcanosulfenato metálico alcalino, mientras que el otro, es decir, el sulfóxido gamma-hidroxilo, se forma a partir del carbanion sulfinilo metálico alcalino. Estas mezclas de sulfóxidos homólogos se usan preferiblemente sin separación como agentes de acción superficial o como productos intermedios en la preparación de componentes superficialmente activos.

Sin embargo, es posible reaccionar preferentemente el carbanión de la citada mezcla de alquilsulfinilcarbaniones metálicos alcalinos y alcanosulfenatos metálicos alcalinos primeramente con una cantidad estequiométrica de un haluro t-alquílico, agua, bisulfato sódico, etanol, acetona, ácido acético o cualquier compuesto que sea más ácido que el dimetil sulfóxido, o para dejar esencialmente solo iones alcanosulfenatos, que pueden reaccionarse luego, por ejemplo, de acuerdo con la anterior reacción, con compuestos epóxidos. Por ejemplo, la reacción de metal potásico con sulfóxido dimetílico, destrucción del metilsulfinil-carbanión con bromuro t-butílico y subsiguiente reacción del ión alcanosulfenato con dodeceno-1-óxido, es como sigue:

(1) $2CH_3-\overset{\overset{O}{\uparrow}}{S}-CH_3 + 2K \longrightarrow CH_3-SO-CH_2^{\ominus}K^{\oplus} + CH_3-SO^{\ominus}K^{\oplus} + CH_4$

(2) $CH_3-SO-CH_2^{\ominus}K^{\oplus} + (CH_3)_3\,CBr \longrightarrow CH_3-SO-CH_3 + (CH_3)_2C=CH_2 + KBr$

(3) $CH_3-SO^{\ominus}K^{\oplus} + C_{10}H_{21}-\underset{H}{\overset{O}{\underset{|}{\overset{\diagup\diagdown}{C}}}}-\underset{H}{C}-H \longrightarrow C_{10}H_{21}-\underset{H}{\overset{K^{\oplus}\ \ominus\ O}{\underset{|}{\overset{:}{C}}}}-CH_2-\overset{O}{\overset{\uparrow}{S}}-CH_3$

La reacción (2) es un ejemplo de una reacción de eliminación que puede ocurrir cuando un haluro alquílico, en el que el átomo de halógeno no está unido a un átomo de carbono primario, se reacciona con una sal alquilsulfinil-carbanión. El producto de la reacción (3) experimentará las mismas reacciones que el producto de la reacción de alquilsulfinil-carbanión metálico alcalino y compuestos epóxidos.

Los metanosulfenatos sódicos y potásicos y mezclas de ellos son reactivos preferidos.

LOS COMPUESTOS DE ESTA INVENCION.

Las reacciones anteriormente descritas dan los siguientes productos intermedios y productos finales.

A. Productos intermedios. Los compuestos intermedios de esta invención son compuestos de fórmula:

$$R-SO-\left[\begin{array}{c} R^1 \\ | \\ -C- \\ | \\ R^2 \end{array}\right]_Y \left[\begin{array}{cc} R^3 & R^4 \\ | & | \\ -C- & C- \\ | & | \\ H & H \end{array} -O- \right]^{\ominus}_Q M^{\oplus}$$

en la que R es un grupo hidrocarburo que contiene de 1 a 30 átomos de carbono aproximadamente, en la que R está unido al átomo de azufre del grupo sulfóxido

mediante un solo enlace covalente entre carbono y azufre, en la que R^1 y R^2 son seleccionados entre el grupo consistente en hidrógeno y grupos hidrocarburos que contienen de 1 a 30 átomos de carbono aproximadamente, y en la que R, R^1 y R^2 contienen, cada uno de ellos, de 0 a 10 enlaces aproximadamente, seleccionados entre el grupo consistente en enlaces éteres, tioéteres e iminos, y de 0 a 5 grupos aminos aproximadamente, cada uno de ellos seleccionado entre el grupo consistente en grupos aminos primarios, secundarios y terciarios, y no son más reactivos con una base fuerte que un átomo de hidrógeno ligado a un átomo de carbono saturado adyacente al grupo sulfóxido, y en la que R^3 y R^4 son seleccionados, cada uno de ellos, entre el grupo consistente en hidrógeno, grupos hidrocarburos arilos, grupos hidrocarburos alquil-arilos, grupos hidrocarburos alquilos y grupos hidrocarburos de anillos alifáticos, conteniendo dichos grupos de 1 a 30 átomos de carbono aproximadamente y de 0 a 10 enlaces aproximadamente, seleccionados entre el grupo consistente en enlaces éteres y tioéteres, y no más de 2 de los grupos hidrocarburos del compuesto contienen grupos arilos, y en la que Q es un número entero de 1 a 50 aproximadamente, e Y es seleccionado entre el grupo consistente en 0 y 1, y en la que M es un metal alcalino.

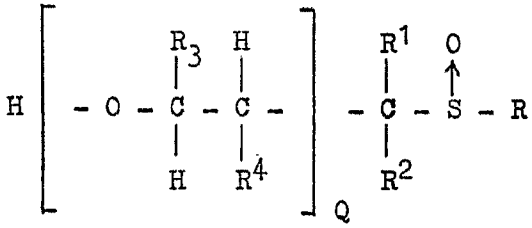
Y es 0 en la anterior ecuación cuando los alcanosulfenatos metálicos alcalinos son reaccionados con los compuestos epóxidos y 1 cuando las sales metálicas alcalinas de carbaniones sulfinilos son reac-

cionadas con los compuestos epóxidos. Q varía en la fórmula anterior, dependiendo del número de moles de compuestos epóxidos, de igual o diferentes estructuras, que se reaccionan con las sales antes mencionadas de carbaniones sulfinilos y alcanosulfenatos. Preferidos grupos R^1, R^2, R^3 y R^4 en los compuestos intermedios anteriores, son los grupos preferidos anteriormente y ulteriormente descritos respecto a los procedimientos y sulfóxidos 3-hidroxialquil-alquilos de esta invención.

Cuando se reaccionan mezclas de alcanosulfenatos metálicos alcalinos y sales alquilsulfinil-carbaniones, tal como anteriormente se describen, con compuestos epóxidos, el producto es una mezcla de los compuestos intermedios, en los que Y es 0 y 1. Seleccionando la cantidad de alcanosulfenatos a destruir antes de la reacción con los compuestos epóxidos, pueden prepararse mezclas de compuestos intermedios que contienen del 50 al 100% molar, aproximadamente, de los compuestos intermedios, en los que Y es 0.

SULFOXIDOS HIDROXIALQUIL-ALQUILICOS.

Los sulfóxidos hidroxialquil-alquílicos de esta invención tienen la fórmula general:



en la que R, R^1, R^2, R^3 y R^4 son los grupos anterior-

mente descritos y en la que Q es un número entero de 1 a 50 aproximadamente.

Los sulfóxidos hidroxialquil-alquílicos son útiles como agentes de acción superficial cuando uno de los grupos R es de suficiente longitud para proporcionar una cadena de hidrocarburos de 8 a 18 átomos de carbono aproximadamente. Los sulfóxidos hidroxilos que no son de por sí superficialmente activos pueden emplearse como productos intermedios en la preparación de componentes superficialmente activos.

Compuestos preferidos que poseen propiedades detergentes y que son adecuados para su empleo en las composiciones detergentes más adelante descritas con detalle, son los compuestos en los que R^3 contiene de 8 a 18 átomos de carbono aproximadamente; R^1, R^2 y R^3 son hidrógenos y R es un grupo metílico.

Otros compuestos preferidos que poseen propiedades detergentes y que son adecuados para su empleo en las composiciones detergentes más adelante descritas con detalle, son aquellos en los que R^3 tiene la fórmula:

$$R^5 - O - \overset{H}{\underset{H}{C}} - .$$

como anteriormente se describe; R es un grupo metílico y R^1, R^2 y R^4 son átomos de hidrógeno.

Ejemplos de productos intermedios útiles en la preparación de agentes de acción superficial incluyen compuestos en los que R es un grupo alquílico corto de 1 a 3 átomos de carbono aproximadamente y R^1, R^2,

31 AGO.

R^3 y R^4 son hidrógenos o cadenas alquílicas cortas de 1 a 3 átomos de carbono aproximadamente. Estos productos intermedios pueden reaccionarse, por ejemplo, con epóxidos de cadena larga (C_8-C_{18}) o haluros alquídicos de cadena larga (C_8-C_{18}) para formar agentes de acción superficial.

Ejemplos de los precedentes compuestos hidroxilos útiles como productos intermedios, son el sulfóxido 3-hidroxipropilmetílico, el sulfóxido 3-hidroxihexil-metílico, sulfóxido 3-hidroxi-4-metoxibutil-metílico y ejemplos de compuestos detergentes son el sulfóxido 3-hidroxitridecil-metílico, sulfóxido 3-hidroxipentadecil-metílico, sulfóxido 3-hidroxiundecil-metílico, sulfóxido 3-hidroxi-4-octadecoxibutil-metílico, sulfóxido 3-hidroxi-4-dodecoxibutil-metílico, sulfóxido 3-hidroxi-4-decoxibutil-metílico y sulfóxido 3-hidroxi-4-octoxibutil-metílico.

AGENTES DE ACCION SUPERFICIAL Y COMPOSICIONES DETERGENTES.

Los nuevos sulfóxidos hidroxilos gamma son útiles por sí mismos como detergentes y compuestos de acción superficial o como productos intermedios en la preparación de compuestos detergentes y de acción superficial.

Los usos que pueden darse a los compuestos de acción superficial son numerosos y bien conocidos, por ejemplo, la preparación de emulsiones de aceite en agua, tratamiento textil, teñido, flotación, preparación de latex de caucho, etc.

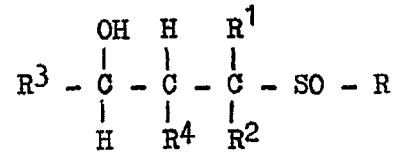
Los sulfóxidos 3-hidroxialquil-alquílicos

que son materiales detergentes (es decir, contienen una cadena hidrofóbica de la longitud deseada), como por ejemplo, el sulfóxido 3-hidroxitridecil-metílico, han resultado tener una excelente suavidad respecto a la piel, como se demuestra más adelante en el ejemplo XII. Por consiguiente, estos materiales pueden emplearse ventajosamente en la formulación de barras de tocador para uso personal y formulaciones detergentes líquidas para el lavado de platos. Los sulfóxidos 3-hidroxialquil-alquílicos pueden servir como único agente de acción superficial en tales formulaciones o bien puede emplearse en mezcla con otros agentes de acción superficial aniónicos, catiónicos o no iónicos. Los sulfóxidos alquílicos 3-hidroxialquílicos, cuando se añaden en cantidades relativamente pequeñas, por ejemplo, del 0,5 al 20% aproximadamente, a surfactantes aniónicos en tales formulaciones, producen un espumado perfeccionado en las formulaciones para lavado de platos y un perfeccionado espumado en las barras de tocador.

Se ha descubierto también, por ejemplo, que el sulfóxido 3-hidroxitridecil-metílico es un efectivo dispersante para el jabón cálcico, como se demuestra en el ejemplo XIII. En consecuencia, las formulaciones que comprenden detergentes de sulfóxido 3-hidroxialquil-alquílicos y jabón soluble son particularmente valiosas. La formulación puede presentar la forma de una barra, una forma desmenuzada, etc., en la que el material sulfóxido constituye, por ejemplo, del 0,5 al 90% aproximadamente en peso de la fórmula.

Como se demuestra más adelante en los ejemplos IX y XI, los detergentes sulfóxidos 3-hidroxialquil-metílicos de esta invención son excelentes detergentes en agua fría, por ejemplo, agua que tenga una temperatura de 15,6 a 32,2ºC aproximadamente. Estos detergentes son también excelentes componentes de composiciones limpiadoras de superficies duras, como se demuestra en el ejemplo XIV.

Las composiciones detergentes de esta invención contienen del 0,5 al 90% aproximadamente de un material de fórmula:



en la que por lo menos, uno de los grupos R, R^1, R^2, R^3 y R^4 es un grupo alquilo que contiene de 8 a 18 átomos de carbono aproximadamente y de 0 a 10 enlaces éteres aproximadamente, siendo seleccionados los grupos restantes entre el grupo consistente en hidrógeno y grupos alquilos que contienen de 1 a 18 átomos de carbono, siendo el número total de átomos de carbono en la molécula de 12 a 32 aproximadamente.

Deseablemente, pero no necesariamente, los sulfóxidos hidroxilos gamma se usan con materiales reforzadores alcalinos para formar composiciones detergentes reforzadas, como por ejemplo, composiciones líquidas, en barras, en escamas, granulares o granulares en tabletas. Tales composiciones poseen acentuadas características detergentes, debido a la acción conjunta

en composiciones de lavado acuosas entre los sulfóxidos hidroxilos y el material reforzador alcalino.

Las composiciones de esta invención contienen del 0 al 90% y preferiblemente del 10 al 90% aproximadamente de sales reforzadoras de la detergencia, alcalinas y solubles en agua, de los tipos orgánicos o inorgánicos, debiendo proporcionar un pH en la solución de lavado de 9 a 12 aproximadamente. La relación entre sales reforzadoras y detergente orgánico será preferiblemente de 1:4 a 20:1 aproximadamente. Ejemplos de sales reforzadoras de la detergencia, alcalinas inorgánicas y solubles en agua, son los carbonatos, fosfatos, polifosfatos y silicatos metálicos alcalinos. Ejemplos específicos de tales sales son los tripolifosfatos, carbonatos, pirofosfatos, ortofosfatos y hexametafosfatos sódicos y potásicos. Ejemplos de sales reforzadoras de la detergencia alcalinas y orgánicas son: (1) los policarboxilatos aminos metálicos alcalinos /por ejemplo, etileno-diamino-tetraacetatos sódicos y potásicos, N-(2-hidroxietil)-etilendiaminotriacetatos, triacetonitrilos y diacetatos de N-(2-hidroxietil)-nitrilo/; (2) sales metálicas alcalinas de ácido fítico (por ejemplo fitatos sódicos y potásicos, véase la patente estadounidense número 2.739.942); (3) sales solubles en agua de etano-1--hidroxi-1,1-difosfonato (por ejemplo, las sales trisódicas y tripotásicas, véase patente estadounidense nº 3.159.581); (4) sales solubles en agua de ácido metilen-difosfónico (por ejemplo, metilen-difosfonato trisódico y tripotásico y las otras sales descritas

en la patente estadounidense nº 3.213.030 concedida a Francis L Diehl el 19 de Octubre de 1965); (5) sales solubles en agua de ácidos metilen-difosfónicos sustituídos (por ejemplo, etiliden trisódico y tripotásico, isopropilideno, bencilmetilideno y difosfonatos halometilideno y los demás difosfonatos metilénicos sustituídos descritos en la solicitud de patente española copendiente Nº 322.643, depositada el 5 de Febrero de 1966); y (6) mezclas de ellas.

Pueden emplearse mezclas de reforzadores orgánicos y/o inorgánicos, que son generalmente deseables. Especialmente preferidas son las mezclas de reforzadores descritas en la patente francesa número 1.298.753, depositada el 31 de Octubre de 1963 (por ejemplo, mezclas ternarias de tripolifosfato sódico, nitrilo triacetato sódico y etano-1-hidroxi-1,1-difosfonato trisódico).

Las composiciones detergentes de esta invención pueden contener cualesquiera de los coadyuvantes, diluyentes y aditivos ordinarios, por ejemplo, detergentes aniónicos, no iónicos, anfolíticos, catiónicos o zwiteriónicos, perfumes, agentes anti-deslustrantes, agentes anti-redepósito, agentes bacteriostáticos, tintes, agentes fluorescentes, reforzadores de espuma, depresores de espuma, etc., sin restar nada a las ventajosas propiedades de la composición. Ejemplos de detergentes aniónicos son el jabón de coco sódico, el sulfonato dodecilbenceno-sódico y el sulfato alquílico de sebo potásico. Ejemplos de detergentes no iónicos son el óxido dodecildimetilamino y el producto de con-

densación de alcohol graso de coco con 5,5 moles de óxido etilénico. Un ejemplo de detergente zwiteriónico es el 3-(N,N-dimetil-N-hexadecilamonio)-2-hidroxipropano-1-sulfonato. Ejemplo de detergente anfolítico es el 3-dodecilaminopropionato sódico. Ejemplo de detergente catiónico es el bromuro cetiltrimetilamónico.

Las composiciones detergentes de esta invención que contienen los nuevos detergentes sulfóxidos hidroxilos gamma son excelentes composiciones para todo tipo de operaciones de limpieza. Son composiciones superiores para su empleo en la limpieza de superficies duras, productos textiles, etc., como se describe y ulteriormente con detalle.

Las composiciones detergentes de esta invención pueden emplearse para lavar tejidos en agua que tenga una temperatura de 15,6 a 100ºC aproximadamente. Las composiciones detergentes de la invención son particularmente ventajosas, es decir, teniendo el agua una temperatura de 15,6 a 32,2ºC aproximadamente, como más adelante se muestra en los ejemplos IX y XI. Preferiblemente, la operación de lavado va seguida de enjuagado y secado de los tejidos. La concentración de producto detergente en solución puede variar entre el 0,05 y el 0,5% aproximadamente por peso total y deberá añadirse en una cantidad suficiente para proporcionar una concentración en detergente sulfóxido hidroxilo gamma del 0,005% por lo menos. Los tejidos pueden añadirse al recipiente o lavadora antes o después de añadirse la solución de lavado. Como es habitual en una operación de lavado, los tejidos son luego agitados en la solución

detergente durante períodos variables de tiempo, pero suficientes para obtener el grado deseado de limpieza. Con una lavadora de tipo de agitador automático, se ha observado que puede conseguirse una buena limpieza usando un ciclo de lavado que varía entre 8 y 15 minutos.

Después de lograrse el nivel deseado de limpieza en la operación de lavado, se elimina el licor de lavado o bien se separan los tejidos del licor y seguidamente se enjuagan éstos en agua sustancialmente pura. Los tejidos pueden enjuagarse tantas veces como sea deseable a fin de asegurar que todo el licor de lavado y demás material no disuelto sean separados de aquellos. Empleando una lavadora automática, se ha observado que 6 enjuagados por pulverización y un enjuagado por inmersión es ordinariamente suficiente para este fin. Entre las operaciones de enjuagado y después de ellas, el volumen del agua de enjuagado es ordinariamente retirado de los tejidos. Después de enjuagar éstos, pueden secarse por medios convencionales, empleando una secadora mecánica o simplemente colgándolos en una cuerda. Aunque el enjuagado y el secado son operaciones habituales y deseables, la ventaja importante de la invención se consigue en la operación de lavado.

Normalmente, los componentes detergentes orgánicos, los reforzadores y los ingredientes menores son incorporados en la composición antes de su conversión en forma de producto final, por ejemplo, granulos detergentes, escamas, etc., pero también pueden añadirse

individualmente en forma de partículas o como líquidos.

Todos los porcentajes, relaciones y partes aquí indicados son en peso, salvo indicación en contrario.

La práctica de la presente invención se expone en los siguientes ejemplos.

EJEMPLO I :

Se añadieron a gotas durante un período de 2 horas 79 gramos de dodeceno-1-óxido (0,41 moles) a una solución de 0,54 moles de metilsulfinil-carbanión (sal sódica) en 250 ml de dimetil sulfóxido a temperatura ambiente y se agitó la mezcla durante dos horas, en cuyo tiempo la reacción fué esencialmente completa. Luego se dejó reposar durante la noche la mezcla de reacción a temperatura ambiente, se añadieron 100 ml de agua y se extractó la mezcla varias veces con un total de 1 litro de acetato de etilo. El residuo que quedó tras la retirada del disolvente fué recristalizado una vez a partir de acetato de etilo y otra vez a partir de hexano para producir 72 gramos (64%) de sulfóxido 3-hidroxitridecil-metílico (punto de fusión: 64-71ºC). La sucesiva recristalización de una porción del producto a partir de tetracloruro de carbono, hexano, tetracloruro de carbono y hexano, produjo lo que se considera ser el par diastereoisómero de superior fusión (p.f.: 81-81,5ºC). El análisis calculado fué: C = 64,1%; H = 11,53%; y S = 12,21% y el análisis efectivo fue: C = 64,1; H = 11,12; y S = 12,1. Se observaron bandas de absorción infrarrojas a 3,05 (grupo hidroxilo), a 9,6-9,7 (grupo sulfóxido) y a 10,0-10,1

(probablemente enlace de hidrógeno entre el grupo hidroxilo y el grupo sulfóxido).

El sulfóxido 3-hidroxitridecil-metílico es un excelente surfactante detergente, por sí mismo o particularmente en composiciones como las anteriormente descritas.

Al repetirse la anterior reacción usando óxido etilénico, el producto fué sulfóxido 3-hidroxipropil-metílico en una producción del 51%. El sulfóxido 3-hidroxipropil-metílico puede emplearse como producto intermedio en la preparación de compuestos detergentes, por ejemplo.

Cuando se reacciona el dodecilsulfinil-carbanión con 4 moles de óxido etilénico por mol de carbanión y luego se hidroliza, el producto tiene aproximadamente la siguiente estructura media:

$$C_{12}H_{25}\text{-}SO\text{-}CH_2(CH_2CH_2O)_4H$$

Esta estructura es un agente de acción superficial.

EJEMPLO II :

Se añadieron a gotas 24,2 gramos (0,10 moles) de éter dodecil-glicidilo, con enfriamiento y agitación, a una solución de 0,11 moles de metilsulfinil-carbanión (sal sódica) en 100 ml de dimetil sulfóxido a una temperatura de 40ºC aproximadamente y se continuó la agitación durante 4 horas, en cuyo tiempo la reacción fué esencialmente completa. La mezcla de reacción se dejó reposar durante toda la noche a temperatura ambiente y luego se vertió en 250 ml de agua y esta mezcla fué extractada 3 veces con acetato de etilo. El acetato de etilo fué evaporado y se recristalizó el producto suce-

sivamente a partir de hexano, acetato de etilo y hexano para dar 21,2 gramos de producto (punto de fusión: 54-55,5ºC) y el residuo de los licores madres combinados fué recristalizado para dar 6,6 gramos más (punto de fusión: 49,5-50,5ºC). El producto era sulfóxido 3-hidroxi-4-dodeciloxibutil-metílico. El análisis infrarrojo mostró bandas de absorción a 3,0 micras, 8,95 micras y 9,8 micras, que son características del grupo hidroxilo, el enlace éter y el grupo sulfóxido, respectivamente.

El sulfóxido 3-hidroxi-4-dodeciloxibutil-metílico es útil como surfactante detergente.

Cuando se empleó éter decil-glicidilo en la anterior reacción, se obtuvo una producción del 49% de sulfóxido 3-hidroxi-4-deciloxibutil-metílico, p.f. 44,5-46,5ºC. Análisis calculado para $C_{15}H_{32}O_3S$: C = 61,6; H = 11,0; S = 10,96. Observado: C = 60,9; H = 10,7; S = 10,8.

EJEMPLO III :

Se trató sulfóxido tridecil-metílico (12,3 gramos) en 100 ml de benceno con 33 ml de una solución al 15% de butil-litio en hexano. La mezcla fué agitada durante una hora y luego se burbujearon 2,5 gramos de óxido etilénico en la solución. Se dejó reposar la mezcla de reacción durante toda la noche y luego se le añadieron 10 ml de ácido clorhídrico diluído. El benceno fué evaporado, el residuo se disolvió en acetato de etilo y se lavó la solución con ácido clorhídrico, seguido de un lavado con agua. La capa disolvente fué secada sobre sulfato magnésico, se evaporó el disol-

vente y el residuo fué recristalizado a partir de hexano para producir 4,2 gramos (28%) de sulfóxido tridecil-3-hidroxipropílico, p.f. 73-74,5ºC. Análisis calculado para $C_{16}H_{34}O_2S$: C = 66,2%; H = 11,8%; S = 11,0%. Observado: C = 66,2%; H = 11,6%; S = 11,1%.

EJEMPLO IV :

Se preparó una solución de metanosulfenato potásico y metilsulfinil-carbanión potásico en solución de dimetil sulfóxido o tetrahidrofurano a partir de 3,9 gramos de potasio, 50 ml de dimetil sulfóxido y 100 ml de tetrahidrofurano. Luego se añadieron 6,8 gramos de bromuro t-butílico y al cabo de 5 minutos se agregaron 9,2 gramos de ácido dodecénico. Se agitó la mezcla durante 3 horas aproximadamente, se vertió en agua, se extractó con acetato de etilo, se secó sobre sulfato magnésico y se evaporó el disolvente. El residuo fué recristalizado a partir de hexano para producir 4,6 gramos de sulfóxido 2-hidroxidodecil-metílico, p.f. 75-70º. La estructura del producto fué establecida mediante espectros de absorción infrarroja y resonancia magnética nuclear.

Cuando se repite el anterior ejemplo sin el tratamiento con bromuro t-butílico para destruir el metilsulfinil-carbanión potásico, el producto es una mezcla de sulfóxido 3-hidroxitridecil-metílico y sulfóxido 2-hidroxidodecil-metílico en una relación molar de 1:1 aproximadamente.

Cuando en los anteriores ejemplos se emplean los siguientes grupos en lugar de los grupos metílicos y/o tridecílicos en las sales sódicas y/o potásicas de

metilsulfinil-carbanión, ión metanosulfonato y tridecil-sulfinil-carbanión y/o cuando se utilizan los siguientes grupos totalmente o en parte en lugar de 1 y/o 2 átomos de hidrógeno en el carbanión, de manera que el número total de átomos de carbono en el compuesto resultante sulfinil-carbanión metálico alcalino sea inferior a 32, y de manera que no haya más de 2 grupos aromáticos presentes en la molécula, se consiguen sustancialmente los mismos resultados, en el sentido de que los correspondientes sulfinil-carbaniones metálicos alcalinos reaccionan con los compuestos epóxidos para producir los correspondientes compuestos sulfóxidos hidroxilos: metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, n-pentilo, isopentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, isooctilo, 2-etilhexilo,diisobutilo, n-nonilo, tripropileno, n-decilo, undecilo, n-dodecilo, tridecilo, n-tetradecilo, pentadecilo, n-hexadecilo, n-octadecilo,eicosilo, docosilo, vinilo, propenilo, octenilo, 10-undecenilo, 9-octadecenilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclohexilmetilo, metilciclohexilo, 2-ciclohexildodecilo, 12-ciclohexildodecilo, 4-dodecilciclohexilo, propinilo, fenilo, bifenilo, naftilo, bencilo, 2-fenil-dodecilo, 1-metil--2-feniletilo, 2-indenilo, naftilmetilo, 3,6,9,12,15-pentatiaheptacosanilo, 3,6,9,12,15-pentaoxaheptacosanilo, 3,6,9-tritiaheptacosanilo, 3,6,9-trioxaheptacosanilo, 2-dodeciloxietilo, 2-octadeciloxietilo, 2-metoxietilo, 2-etoxietilo, 2-hexiloxietilo, 2-octiloxietilo, 2--dodeciltioetilo, 2-octadeciltioetilo, 2-metiltioetilo, 2-etiltioetilo, 2-hexiltioetilo, 2-octiltioetilo, 11-metoxiundecilo, 11-metiltioundecilo, 11-etoxiundecilo, 9-

o 10-metoxioctadecilo, 9- o 10-etoxioctadecilo, 9- o 10--metiltiooctadecilo, 2-, 3-, o 4-metoxiciclohexilo, 3- o 4-metiltiociclohexilo, 3-ciclohexiloxidecilo, 2,5,8,11, 14-pentametil-3,6,9,12,15-pentaoxaheneicosanilo, 2-tetrahidrofuranilo, 2-tetrahidrotiofenilo, tetrahidro piranilo, 2-(tetrahidropiranil)-etilo, 2-(2-tetrahidrofuranil)--etilo, tetrahidrotiofuranilo, 3,6-dioxaheptilo, 3,6-ditiaheptilo, 3,6,9-triazaheneicosanilo, beta-aminoetilo, beta-aminopropilo, beta-metilaminoetilo, beta-metilaminopropilo, beta-dimetilaminoetilo, beta-dimetilaminopropilo, 5-amino-3-azapentilo, 5-dimetilamino-3-azapentilo, 5-dimetilamino-3-metazapentilo, 8-amino-3,6-diazaoctilo, 15-amino-3,6,9,12-tetrazapentadecilo, 4,6-dimetoxi-2-sim--triazinilo, 4,6-diamino-2-sim-triazinilo, 4-piperidilo, β-(N-piperidil)etilo, β-(N-piperazinil)etilo, β--(N-imidazolil)-etilo, β-(N-morfolino)-etilo, β-(N--oxazolil)-etilo, β-(N-pirrolidil)-etilo, 2-tiazolilo, β-(N-anilino)-etilo, β-N-anilinopropilo, β-N-piridiletilo, 1-metoxi-2-indanilo, β-N-naftilaminoetilo, 2-benzoxazolilo, 4,6-dianilino-2-sim-triazinilo y mezclas de ellos.

Cuando en los anteriores ejemplos se emplean las correspondientes sales potásicas y líticas de los carbaniones, totalmente o en parte, en lugar de las sales sódicas, se consiguen sustancialmente los mismos resultados, en el sentido de que la reacción con los compuestos epoxilos sigue esencialmente la misma trayectoria.

Cuando en los anteriores ejemplos, se emplean los siguientes compuestos epóxidos, totalmente o en par-

31 AGO

te, en lugar del óxido etilénico o del dodeceno-1-óxido o el éter dodecil-glicidilo, se consiguen sustancialmente los mismos resultados, en el sentido de que se producen los correspondientes alcóxidos y sulfóxidos hidroxilos: Oxido dodecilénico, óxido etilénico, óxido propilénico, éteres glicidilos octilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo y octadecilo; óxido hexadecilénico, óxido octadecilénico, óxidos butilénicos, diepóxido de butadieno, óxido de estireno, óxido ciclohexánico, óxido de p-metil-estireno o mezclas de dos o más de estos epóxidos.

Cuando en los anteriores ejemplos, se emplean los siguientes disolventes, totalmente o en parte, en lugar del dimetil sulfóxido, se obtienen resultados sustancialmente equivalentes, en el sentido de que ocurren las mismas reacciones: Benceno, 1,2-dimetoxi-etano,hexano, éter de petróleo, xilenos, éter difenilo, tetrahidrofurano, butilamino, N,N-dimetil formamida o éter dietilen-glicol-dimetílico (diglima), disolventes "Stoddard", tolueno, piridina, éter dietílico, éter dibutílico, anisol, N-metil butilamina, etilén diamina anhidra, morfolina, amoníaco líquido anhidro y mezclas de ellos.

EJEMPLOS V a VIII :

En los siguientes ejemplos, se determinó la eficacia en cuanto a detergentes de los surfactantes detergentes de esta invención, lavando trozos ensuciados de modo natural, de tela impresa y desencolada, durante 10 minutos, en una solución acuosa del detergente a evaluar, bajo las siguientes condiciones:

1. Temperatura del agua, 54,4ºC.

2. Dureza del agua, 7 gramos.
3. Concentración de surfactante detergente, 0,02% en peso.
4. Concentración en reforzador de tripolifosfato sódico, 0,05% en peso.
5. pH del agua, 10.

Se empleó una máquina en miniatura (el Tergotometer) provista de agitación alternativa normal (el ensayo con el Tergotometer se describe en "Detergency Evaluation and Texting", de J.C. Harris, Interscience Publishers, Inc., 1954, página 60).

Después de lavar, enjuagar y secar, se determinó la cantidad de suciedad lípica que quedó en el trozo de tela mediante extracción con disolvente orgánico. Mediante comparación con determinaciones similares de la cantidad de suciedad líquida en trozos de tela análogamente ensuciados y lavados bajo las mismas condiciones con sulfato alquílico de sebo sódico, puede determinarse la eficacia relativa del surfactante detergente. Los resultados indicados son en porcentajes en peso de suciedad lípida retirada de la tela por el disolvente orgánico, más o menos que la cantidad retirada por el disolvente orgánico de tela limpiada en el sulfato alquílico de sebo sódico. Por consiguiente, los números negativos representan una mejor limpieza que el surfactante de referencia y los números positivos representan una limpieza más deficiente que con el surfactante de referencia. El sulfonato tetrapropilen-bencénico, surfactante detergente comercial standard, se incluye para mostrar la eficacia de los compuestos de la invención

respecto a los productos comerciales.

Los resultados de los ensayos se resumen seguidamente:

Ejemplo	Surfactante detergente	Resultado del ensayo
V	Sulfóxido 3-hidroxitridecil--metílico	-13
VI	Sulfóxido 3-hidroxipentadecil--metílico	+14
VII	Sulfóxido 3-hidroxi-4-dodecoxi--butil-metílico	+14
VIII	Sulfóxido 3-hidroxi-4-decoxi--butil-metílico	+3
	Sulfonato sódico-tetrapropilen--bencénico	+30

El surfactante detergente del ejemplo V es un detergente excepcionalmente eficiente. Los surfactantes detergentes de los Ejemplos VI, VII y VIII, son materiales detergentes muy buenos y son sustancialmente mejores que el surfactante comercial standard.

EJEMPLOS IX A XI :

Se evaluó la detergencia de las siguientes composiciones lavando camisas blancas ensuciadas de modo natural. Las camisas fueron usadas por sujetos varones bajo condiciones ordinarias durante 2 días laborables normales. El grado con que la composición detergente que contiene un compuesto detergente a ensayar limpia los cuellos y puños de las camisas ensuciadas, respecto al grado de limpieza de una composición similar que contiene un compuesto detergente standard, se considera como medida de eficacia detergente del compuesto de ensayo.

La solución de lavado empleada en el ensayo contiene un 0,3% de agente de acción superficial orgánica y un 0,06% de tripolifosfato sódico. No se emplearon fluorescedores, blanqueadores ni agentes anti-redepósito. El pH de la solución de lavado es de 10 y se emplea agua de una dureza de 1,85 gramos por litro. Se utiliza una lavadora de tipo agitador.

Luego se tradujo la eficacia limpiadora relativa de cada composición detergente de limpieza a una escala de 1 a 10, en la que el 1 representa un estado sucio, el 5 un estado aceptable y el 10 un estado limpio, representando los números restantes valores intermedios de estas condiciones.

Ejemplo.	Surfactante detergente.	Temperatura	Grados de limpieza
IX	Sulfóxido 3-hidroxitridecil--metílico	26,7ºC	7,1
X	Sulfóxido 4-decoxi-3-hidroxi--butil-metílico	26,7ºC	8,1
XI	Sulfóxido 4-dodecoxi-3-hidroxi--butil-metílico	26,7ºC	6,7
	Sulfonato sódico-tetrapropileno--benceníco	60ºC	5,0

Como puede verse por los datos anteriores, los surfactantes detergentes de los ejemplos IX a XI, son muy buenos detergentes a 26,7ºC. De hecho, producen mejores resultados cuando se usan a 26,7ºC que el detergente standard cuando se usa a 60ºC.

Cuando en los anteriores ejemplos, se emplean pirofosfatos, diaminotetraacetatos etilénicos, triacetatos N-(2-hidroxietil)-etilenodiaminos, triacetatos

nitrilos, N-(2-hidroxietil)-nitrilodiacetatos, fitatos, etano-1-hidroxi-1,1-difosfonatos, difosfonatos metilénicos, difosfonatos etilidénicos, difosfonatos isopropilidénicos, difosfonatos bencilmetilidénicos, difosfonatos clorometilidénicos y mezclas de ellos, en forma de sus sales sódicas, potásicas, trietanolamónicas, dietanolamónicas y monoetanolamónicas y mezclas de ellas, totalmente o en parte, por ejemplo, una sustitución del 50%, en lugar del reforzador de tripolifosfato sódico, se obtienen resultados sustancialmente equivalentes, en el sentido de que por cada sustitución de reforzador los agentes detergentes usados en el procedimiento de esta invención son eficaces agentes limpiadores a temperaturas convencionales y a temperaturas de agua fría de 26,7ºC aproximadamente y los agentes reforzadores de detergencia anteriormente indicados, ejercen su función reforzadora con tales agentes detergentes. La sorprendente superioridad en agua fría de estas combinaciones de agentes detergentes y reforzadores se observa en una base relativa en la gama de temperaturas del agua fría comprendida entre 15,6 y 32,2ºC aproximadamente.

EJEMPLO XII :

Los siguientes materiales detergentes sulfóxidos fueron ensayados en cuanto a suavidad, de la siguiente manera. Se sumergieron cerdos de guinea en soluciones de los materiales detergentes y se graduaron las pieles de tales cerdos sobre una escala de 1 a 10, en la que el 10 representa ningún efecto y el 1 representa un efecto muy áspero. Los resultados fueron los

siguientes:

Compuesto	Grado medio
Sulfóxido 4-decoxi-3-hidroxi-butil-metílico	7.0
Sulfóxido 4-octoxi-3-hidroxi-butil-metílico	10.0
Sulfóxido 3-hidroxi-undecil-metílico	8.0
Sulfóxido 3-hidroxi-pentadecil-metílico	9.6
Sulfóxido 3-hidroxi-tridecil-metílico	8.3
Sulfonato sódico-tetrapropileno-bencénico	Aprox. 3

Como puede verse por los datos anteriores, los materiales detergentes de esta invención, son especialmente suaves, así como eficaces.

EJEMPLO XIII :

Se prepararon composiciones que contenían un 0 %, 10 %, 15 %, y 20 % de (A) 3-hidroxitridecil-metilo sulfóxido y (B) 3-hidroxi-4-dodecoxibutil-metilo sulfoxido y el resto esencialmente jabón sódico de ácidos grasos derivados de sebo (80%) y aceite de coco (20%). Estas composiciones se prepararon en forma de barras de tocador.

Se ensayaron estas composiciones en cuanto a formación de granos y formación de anillos en la bañera. En primer lugar, las barras fueron frotadas con las manos del experimentador durante unos 10 segundos y luego se frotaron las manos entre sí durante unos 20 segundos para formar la espuma, Seguidamente se enjuagaron las manos en un 3,7 litros de agua que tenía una dureza de 14 granos y una temperatura de 37,8ºC aproximadamente en un fregadero oscuro que tenía pequeñas losetas fijadas y parcialmente sumergidas en el agua. Este procedi-

31 AGO.

miento se repitió luego y al cabo de unos minutos se observó el agua para determinar la cantidad de grupos presentes y después de una suave agitación se retiró el agua del fregadero y se observó la cantidad de depósito sobre las losetas. La cantidad de grumos visibles en el lugar y la cantidad de depósito sobre las losetas cuando se usó el jabón puro, recibió el grado de 3. Unos grados superiores representan menos grumos y depósitos (anillo). Los resultados del ensayo de las anteriores composiciones fueron como sigue:

Sulfóxido		A	A	A	B	B	B
% de sulfóxido	0	10	15	20	10	15	20
Grados de grupos/anillos	3/3	3½/4½	6/6	7½/7	3/4	5½/6	7/7

Las composiciones que contenían jabón y los compuestos sulfóxidos de esta invención, fueron claramente superiores en cuanto a propiedades de formación de grupos y anillos en la bañera, respecto a las composiciones que solo contenían jabón. Esto demuestra que los compuestos sulfóxidos de esta invención poseen claramente excelentes cualidades dispersantes de los grumos.

EJEMPLO XIV :

Se evaluó el rendimiento en cuanto a limpieza de superficies duras del $C_{10}H_{21}OCH_2CHOHCH_2CH_2SOCH_3$ con paneles de ensayo de linoleum y losetas ensuciados de modo artificial y natural, usando una máquina determinadora de capacidad de lavado Gardner-Straightline. Este sulfóxido fué comparado con dietanolamida de coco en formulaciones modelos que constaban de un 5% de surfactante, un 12% de pirofosfato tetrapotásico, un 9% de toluenosulfonato potásico y un 74% de agua. La for-

mulación modelo se empleó luego como solución en agua al 1,5%. En este ensayo, el sulfóxido limpió notablemente mejor que la dietanolamida de coco, que a su vez limpia notablemente mejor que el tetrapropilen-benceno--sulfonato sódico, que es el patrón standard.

EJEMPLO XV :

Las siguientes composiciones son detergentes típicos de esta invención:

Sólidas	7%	3-hidroxitridecil-metilo sulfóxido
	50%	Tripolifosfato sódico
	5%	Xileno-sulfonato sódico
	7%	Silicato sódico ($Na_2O:SiO_2$ = 1:2,5)
	0,16%	Tinte fluorescente
	0,2 %	Perfume
	0,02%	Benzotriazol
	20,62%	Sulfato sódico
	10%	Agua y cantidades menores de diversos materiales.
Líquidas	12%	3-hidroxialquil*metilo sulfóxido
	20%	Pirofosfato tetrapotásico
	3.8%	Silicato sódico ($Na_2O:SiO_2$ = 1:1,6)
	8.5%	Tolueno-sulfonato potásico
	0,3%	Carboximetil-hidroxi-etil-celulosa sódica
	0,12%	Tinte fluorescente
	0,15%	Perfume
	0,02%	Benzotriazol
	55,11%	Agua

* Alquilo referido al grupo derivado del corte medio de alcohol graso de coco. (2% C_{10}; 66% C_{12}; 23% C_{14}; 9% C_{16}).

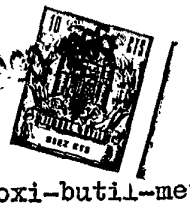
31 AGO

Líquidas	22%	4-decoxi-3-hidroxi-butil-metilo sulfóxido
	19%	Pirofosfato tetrapotásico
	3,8%	Silicato sódico ($Na_2O:SiO_2$ = 1:1,6)
	8,5%	Tolueno-sulfonato potásico
	0,3%	Carboxi-metil-hidroxi-etil-celulosa sódica
	0,2%	Perfume
	0,02%	Benzotriazol
	43,18%	Agua y cantidades menores de materiales diversos.
Líquidas	12%	4-alcoxi*-3-hidroxi-butil-metilo-sulfóxido
	19%	Pirofosfato tetrapotásico
	3,8%	Silicato sódico ($Na_2O:SiO_2$ = 1:1,6)
	8,5%	Tolueno-sulfonato potásico
	0,3%	Carboxi-metil-celulosa sódica
	0,2%	Perfume
	56,20%	Agua.

* Alcoxilo referido al grupo obtenido de alcohol graso de sebo (66% C_{18}, 30% C_{16}, 4% C_{14}, y otros).

Sólidas	17%	3-hidroxialquil*-metilo sulfóxido
	50%	Tripolifosfato sódico
	6%	Silicato sódico ($Na_2O:SiO_2$ = 1:2,5)
	2%	Tolueno sulfonato sódico
	0,3%	Carboxi-metil-celulosa sódica
	13%	Sulfato sódico
	0,16%	Tinte fluorescente
	8%	Agua

		Resto	Materiales diversos
			* Alquilo referido al grupo obtenido de alcohol graso de sebo (66% C_{18}, 30% C_{16}, 4% C_{14} y otros).
5.	Sólidas	10%	4-alcoxi*-3-hidroxi-butil-metilo-sulfóxido
		60%	Pirofosfato sódico
		6%	Silicato sódico ($Na_2O:SiO_2$ = 1:2,5)
		2%	Tolueno-sulfonato sódico
10.		0,3%	Carboxi-metil-celulosa sódica
		11,3%	Agua
		Resto	Materiales diversos (fluorescedores, perfume, agentes antideslustrantes, sulfato sódico, etc.)
15.			* Alcoxilo referido al grupo obtenido de alcohol graso de sebo (66% C_{18}, 30% C_{16}, 4% C_{14} y otros).
	Sólidas	35%	3-hidroxialquil*-metilo sulfóxido
		15%	Tripolifosfato sódico
20.		10%	Etano-1-hidroxi-1,1-difosfonato
		10%	Nitrilo-triacetato sódico
		6%	Silicato sódico ($Na_2O:SiO_2$ = 1:2,5)
		2%	Tolueno-sulfonato sódico
		0,3%	Carboxi-metil-celulosa sódica
25.		10%	Sulfato sódico
		11%	Agua
		Resto	Materiales diversos
			* Alquilo referido al grupo derivado del corte medio de alcohol graso de
30.			coco (2% C_{10}; 66% C_{12}, 23% C_{14}, 9% C_{16}).



Sólidas	17%	4-alcoxi*-3-hidroxi-butil-metilo sulfóxido
	45%	Tripolifosfato sódico
	6%	Silicato sódico ($Na_2O:SiO_2$ = 1:2,5)
	0,3%	Carboxi-metil-celulosa sódica
	28%	Sulfato sódico
	3,5%	Agua
	Resto	Materiales diversos

* Alcoxi referido al grupo derivado del corte medio de alcohol graso de coco (2% C_{10}, 66% C_{12}, 23% C_{14}, 9% C_{16}).

Líquidas	12%	3-hidroxitridecil-metilo sulfóxido
	19%	Nitrilo-triacetato sódico
	3,8%	Silicato sódico ($Na_2O:SiO_2$ = 1:1,6)
	0,3%	Carboxi-metil-celulosa sódica
	63%	Agua
	Resto	Materiales diversos

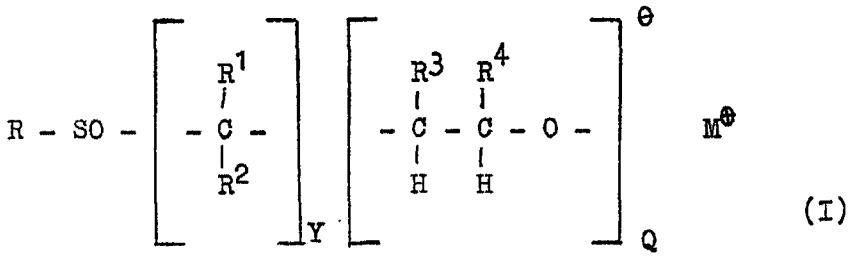
Cuando en los ejemplos anteriores se utilizan los reforzadores antes citados para sus sustitución en los ejemplos IX y XI, en ambos ejemplos, se obtienen resultados sustancialmente equivalentes, en el sentido de que las composiciones resultantes detergentes son eficaces agentes limpiadores a temperaturas convencionales y a temperaturas de agua fría a 26,7ºC aproximadamente, proporcionando los agentes reforzadores de detergencia antes mencionados su función reforzadora en tales composiciones detergentes.

- N O T A -

Descrita suficientemente la naturaleza del

invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ALCOXIDERIVADOS"; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para la preparación de alcoxiderivados, de fórmula general (I):

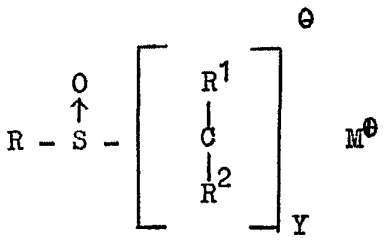


(I)

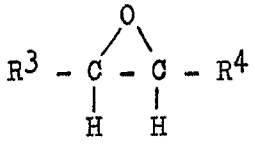
en la que R es un grupo hidrocarburo que contiene de 1 a 30 átomos de carbono aproximadamente, estando ligado al átomo de azufre del grupo sulfóxido mediante un enlace simple covalente entre carbono y azufre, R^1 y R^2 se seleccionan entre el grupo consistente en hidrógeno y grupos hidrocarburos que contienen de 1 a 30 átomos de carbono aproximadamente, sosteniendo cada R, R^1 y R^2 de 0 a 10 enlaces aproximadamente, seleccionados entre el grupo consistente en enlaces éteres, tioéteres e iminos, y de 0 a 5 grupos aminos aproximadamente, cada uno de ellos seleccionado entre el grupo consistente en aminas primarias, secundarias y terciarias, y no son más reactivos con una base fuerte que un átomo de hidró

31 AGO 1960

geno ligado a un átomo de carbono saturado, adyacente al grupo sulfónico, y R^3 y R^4 se seleccionan, cada una de ellas, entre el grupo consistente en hidrógeno, grupos hidrocarburos arilos, grupos hidrocarburos alquilarilos, grupos hidrocarburos alquilos y grupos hidrocarburos de ciclo-alifáticos, conteniendo dichos grupos de 1 a 30 átomos de carbono aproximadamente y de 0 a 10 enlaces aproximadamente, seleccionados entre el grupo consistente en enlaces éteres y tioéteres, y no más de 2 de los grupos hidrocarburos del compuesto contienen grupos arilos, y en la que Q es un número entero de 1 a 50 aproximadamente, y en la que Y toma los valores 0 y 1, representando M un metal alcalino, tal como sodio o potasio, caracterizado porque se hacen reaccionar (A) sales de sulfinil-carbaniones def fórmula general:



en la que R, R^1, R^2, Y y M tienen el significado indicado anteriormente. (B) con un compuesto de fórmula:



en la que R^3 y R^4 tienen el significado anteriormente indicado, efectuándose la reacción a una temperatura de 0 a 100ºC aproximadamente.

2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se hace reaccionar un compuesto de fórmula general I con un compuesto que contenga un hidrógeno activo para dar el correspondiente sulfóxido hidroxilo.

3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, en el que R^4 tiene la fórmula:

$$R^5 - O - CH_2 -$$

y en el que R^5 es un grupo hidrocarburo alquilo que contiene de 6 a 18 átomos de carbono aproximadamente.

4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se acoplan de 1 a 50 moles del compuesto (B), por cada mol del compuesto (A).

5ª.-"Procedimiento para la preparación de alcoxiderivados"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de cuarenta y seis hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 31 AGO 1966

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY,