

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

solicitada en España a favor de SOCIETE NATIONALE DES
PETROLES D'AQUITAINE, de nacionalidad francesa, domiciliada
en Tour Aquitaine, 92 - Courbevoie, Francia, por "Procedi-
miento de preparación y uso de sulfóxidos orgánicos", con
prioridad de la solicitud francesa 73 37867 de fecha 24 oc-
tubre 1973. - - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un nuevo proce-
dimiento para la producción de sulfóxidos orgánicos, en par-
ticular alifáticos; la misma se refiere también a unas apli-
caciones nuevas de estas substancias y, más especialmente,
5. a su utilización como agentes espesantes de diversas compo-
siciones, y particularmente de composiciones cosméticas. -

Diferentes sulfóxidos son empleados cada vez más
en el momento actual, en particular como solventes, como
10. productos intermedios para la preparación de otros compues-
tos, como adyuvantes de baños detergentes o de emulsiones
de polimerización, etc. Su fabricación presenta pues gran

- interés para la industria. El procedimiento más corriente, conocido, está basado en la oxidación de los sulfuros correspondientes por el agua oxigenada; esta operación se efectúa en un medio de ácido acético y conduce a buenos rendimientos. Sin embargo, la separación del sulfóxido del medio de reacción presenta dificultades que resultan particularmente molestas cuando el sulfóxido es miscible en agua. En efecto, cuando el sulfóxido a preparar es líquido, se está obligado a extraerlo del medio de reacción por destilación, que hace bajar el rendimiento, a menudo por debajo del 70%; además, la destilación arrastra siempre impurezas, en particular del agua y del sulfuro, con el producto destilado, este último no es pues rigurosamente puro. Por otra parte, cuando el sulfóxido es sólido, es muy difícil hacerlo cristalizar, puesto que pocos solventes permiten el desplazamiento de tales sulfóxidos del medio acuoso de su preparación; es precisa pues una gran cantidad de solvente, y el rendimiento de extracción no es satisfactorio. Así, por ejemplo, en el caso del sulfóxido de di(hidroxi-2-etilo) preparado por la oxidación con agua oxigenada del tiodiglicol, el rendimiento no es más que del 70% y el producto se obtiene en forma de una pasta que es preciso secar largo tiempo al vacío. Estos inconvenientes hacen difícil la industrialización de la fabricación de ciertos sulfóxidos, más particularmente de los que son solubles en agua. - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

La presente invención aporta un perfeccionamiento

a la preparación de todas clases de sulfóxidos orgánicos, entre otros los sulfóxidos alifáticos e hidroxialifáticos. La invención permite aplicar el método conocido de oxidación de sulfuros con agua oxigenada, con rendimientos muy incrementados y una pureza muy mejorada de los productos obtenidos. - - - - -

10. El nuevo procedimiento según la invención, que consiste en transformar el sulfuro orgánico en el sulfóxido correspondiente por tratamiento del sulfuro con agua oxigenada, está caracterizado porque la reacción de oxidación con agua oxigenada se efectúa en el seno de un solvente susceptible de dar una mezcla azeotrópica con el agua. - - - -

15. Según la invención, acabada la oxidación, se hace hervir el medio de reacción de manera que destile el azeotrópo, hasta eliminación completa del agua. Según su solubilidad en el solvente utilizado, el sulfóxido formado permanece en solución en el exceso de este último o bien precipita o se decanta; es fácil, a continuación, recuperar el sulfóxido por precipitación, cristalización, decantación, etc., después de la eliminación de la totalidad o de una parte del solvente restante. - - - - -

25. Pueden ser empleados diversos solventes según la invención, a condición de que disuelvan el sulfuro a oxidar. Entre los solventes más corrientes figuran hidrocarburos, eventualmente halogenados, en particular benceno, to-

lueno, hexano, heptano, dicloroetano, cloropropeno, acetato de propilo, acetato de isobutilo, etc., cuyos azeotrópos con el agua contienen entre 5 y 20% de esta última, en peso. - - - - -

5. El nuevo principio según la invención permite influir sobre la operación de separación final del sulfóxido fabricado, por la elección del solvente con tendencia azeotrópica. Se puede, en efecto, escoger un solvente que disuelva a la vez el sulfuro de partida y el sulfóxido formado o bien solamente el sulfuro y no el sulfóxido; un ejemplo interesante de este último caso está proporcionado por el heptano que, en frío, disuelve bien los sulfuros, pero no los sulfóxidos, lo que facilita la precipitación de estos últimos al final de la operación. - - - - -

10. En el nuevo procedimiento según la invención, no hay lugar a emplear grandes cantidades de ácido acético, como se hacía en la técnica anterior: es suficiente utilizar una pequeña proporción, catalítica, de este ácido, que puede incluso ser suprimida completamente y remplazada por otro ácido orgánico, susceptible de dar un perácido bajo la acción del agua oxigenada. - - - - -

15. Desde luego, el solvente orgánico, que ha servido para arrastrar el agua en forma de azeótropo, puede ser recuperado después de su destilación y separación de la capa acuosa; la economía del nuevo procedimiento no está de modo

25.

alguno gravada por el empleo de solvente. - - - - -

Como se ha indicado más arriba, una aplicación importante, nueva, de ciertos sulfóxidos es su utilización como agente espesantes de diversas composiciones, en particular, de las composiciones a base de aceites, de pinturas, de cosméticos; en este último campo, el sulfóxido juega una función espesante en formulaciones a base de tensioactivos tanto aniónicos como catiónicos, no iónico o anfótero. - -

5.

10.

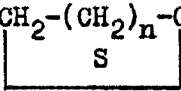
Aunque un gran número de sulfóxidos convienen para estas diversas aplicaciones, los sulfóxidos alifáticos, que comprenden dos alquilos semejantes o diferentes, con C_1 a C_{18} , son particularmente útiles; los alquilos pueden llevar grupos hidroxilos, o bien formar un ciclo polimetilénico. - - - - -

15.

20.

Así, el sulfuro utilizable para la realización del procedimiento de la invención, responde a la fórmula general R^1-S-R^2 donde R^1 y R^2 , semejantes o diferentes, son generalmente alquilos o hidroxialquilos que contienen 1 a 18 átomos de carbono. Más especialmente uno de los dos grupos R^1 y R^2 , o los dos, son alquilos o hidroxialquilos con C_1 a C_4 . En la preparación de sulfóxidos particularmente útiles, se emplean sulfuros cuyo radical R^1 es un alquilo o hidroxialquilo que contiene de 1 a 3 átomos de carbono, mientras que R^2 contiene de C_6 a C_{12} . - - - - -

Otra forma de sulfóxidos se preparan a partir de sulfuros de fórmula $\text{CH}_2-\text{(CH}_2\text{)}_n-\text{CH}_2$, siendo n 0 o un número entero de 1 a 4, más especialmente 1 ó 2. - - - - -



5. Un modo operatorio particular, ventajoso para la realización de la invención, consiste en: disolver 1 mol de un sulfuro de dialquilo, definido más arriba, en aproximadamente 700 a 1400 ml de heptano; adicionar a la solución obtenida una cantidad catalítica de ácido, por ejemplo 5 a 20 ml de ácido acético puro o/y 5 a 20 ml de una solución N/10 de ácido perclórico, así como aproximadamente 1 mol de H_2O_2 ; calentar la mezcla hasta que la temperatura de ebullición de la mezcla azeotrópica heptano-agua se alcance; dejar destilar esta mezcla azeotrópica; y seguidamente separar el sulfóxido así formado del heptano seco restante. - - - - -

10. El agua oxigenada se toma preferentemente en forma de su solución comercial que contiene aproximadamente 30 a 35% de H_2O_2 . - - - - -

15. La invención se ilustra por los ejemplos no limitativos que siguen y muestra la preparación de 10 sulfóxidos diferentes, así como algunas aplicaciones de éstos. - -

EJEMPLOS 1 a 10

A 1 mol de sulfuro orgánico, cuya composición está indicada en la tabla adjunta para cada ejemplo, se adicio

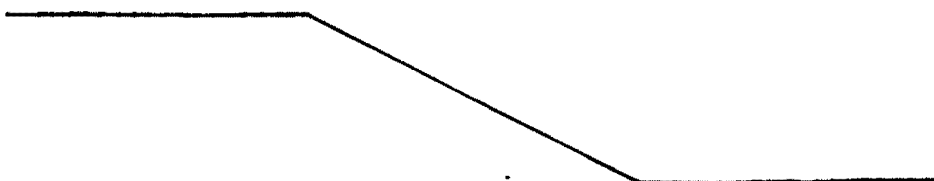
nan 10 ml de ácido acético, 10 ml de una solución acuosa M/10 de ácido perclórico y 700 ml de heptano; a la solución de sulfuro, así obtenida, se adicionan 100 ml de agua oxigenada de 110 volúmenes. - - - - -

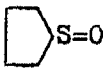
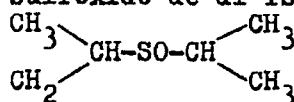
5. La mezcla se calienta ligeramente para iniciar la reacción, después de lo cual se eleva la temperatura de forma que se haga destilar el azeotrópo heptano-agua (79,2°C). - - - - -

10. Cuando la totalidad del agua está eliminada, se enfría la mezcla y se procede a la separación del sulfóxido producido. En los ejemplos 1 a 4, siendo el sulfóxido formado líquido, se decanta del restante del medio de reacción; se obtiene así un producto muy limpio, que, por rectificación ulterior, da sulfóxido rigurosamente puro. - - - - -

15. Los sulfóxidos de los ejemplos 5 a 7 son sólidos: precipitan en el medio de reacción, después de la destilación del azeotrópo, y es suficiente separarlos por filtración o centrifugación, y secarlos. Los productos obtenidos son muy limpios y no contienen sulfonas. - - - - -

20. La tabla resume estas preparaciones. - - - - -



Ej. N°	Sulfuro de partida	Producto obtenido	Estado	Rendimiento
1	de tetrametileno	Tetrametileno sulfóxido 	líquido	96.-
2	de metilo e hidroxí-2-etilo	Sulfóxido de metilo y de hidroxí-2-etilo $\text{CH}_3\text{SOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$	"	92,5
3	de dipropilo	Sulfóxido de dipropilo $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	"	98.-
4	de di-isopropilo	Sulfóxido de di-isopropilo 	"	98.-
5	de metilo y decilo	Sulfóxido de metilo y de decilo $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SOCH}_3$	sólido	92.-
6	de hidroxí-2-etilo y decilo	Sulfóxido de hidroxí-2-etilo y de decilo	"	97.-
7	de di(hidroxí-2-etilo)	Sulfóxido de bis-(hidroxí-2-etilo) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	"	100.-
8	de dietilo	Sulfóxido de dietilo	líquido	81.-
9	de dimetilo	Sulfóxido de dimetilo	"	87.-
10	de hidroxí-2-etilo y heptilo	Sulfóxido de hidroxí-2-etilo y de heptilo	sólido	87.-

Los sulfóxidos, preparados como se ha indicado más arriba, son de una excelente pureza, no contienen sulfuro u otras substancias irritantes; están generalmente exentos de sulfonas; gracias a estas cualidades, así como a

5. ciertas propiedades inesperadas, convienen para la prepara-

ción de diversas composiciones, en particular cosméticas. Se ha constatado, en efecto, en el marco de la presente invención, que la adición de sulfóxidos alifáticos a unas preparaciones, tales como champús, baños de espuma, cremas de afeitar y emulsiones cosméticas, por ejemplo cremas y leche, se traduce en un aumento muy marcado de la viscosidad. Los sulfóxidos son pues aplicados, según la invención, como espesantes de las diversas composiciones cosméticas; el espesado es -como se sabe- muy deseable para la presentación de este tipo de productos. - - - - -

La propiedad destacable, antes indicada, de aumentar la viscosidad, está ilustrada por el ejemplo siguiente, en el cual se ha ensayado un champú clásico a base de lauril-éter-sulfato de sodio (LESS) a aproximadamente 30% en peso en el agua. Este champú ha sido experimentado desde el punto de vista de su viscosidad con su adyuvante habitual, reforzador de espumado de tipo alcanolamida al 1%; 3% y 5% en peso; por otra parte, se ha examinado el mismo champú sin ningún adyuvante, y finalmente han sido efectuadas medidas de viscosidad en composiciones similares de LESS que contienen 1%, 3% y 5% de ciertos sulfóxidos, sin ningún otro adyuvante. - - - - -

Los resultados de estos ensayos están reunidos en la tabla siguiente. - - - - -

Adyuvante	0%	1%	3%	5%
	<u>Viscosidad en centipoises</u>			
Ninguno	1,962	-	-	-
Alcanol-amida del comercio	-	1,767	2,090	3,558
Sulfóxido de metilo y de dodecilo	-	2,307	5,785	>1 000
Sulfóxido de hidroxí-2-etilo y de dodecilo	-	1,981	3,540	480
Sulfóxido de metilo y de decilo	-	1,785	2,796	54,27

Se puede ver, a partir de los datos de la tabla precedente, que el incremento de la viscosidad resulta muy sensible a partir de un contenido en sulfóxido de aproximadamente 3% y que es considerable para un contenido de 5%.

5. EJEMPLO 11

Preparación de un espumante de baja viscosidad

La composición está formada por los constituyentes siguientes, en las proporciones ponderales indicadas a continuación: - - - - -

- 10. 35 partes de monosulfosuccinato de alcohol laurico oxietilado,
- 15 " de amidas de ácidos grasos de alquilbetaína,
- 25 " de solución acuosa al 28% de lauril-éter-sulfato de sodio,

3 partes de poliéter-glicol,
2 " de sulfóxido de metilo y de decilo
agua - complemento hasta 100 partes.

5. Esta composición difiere de los productos análogos, conocidos, en que el sulfóxido de metilo y decilo reemplaza la alcanolamida habitualmente empleada. - - - - -

El pH de la composición es de 6,6, la viscosidad de aproximadamente 1000 cp y el contenido en materia activa aproximadamente 26% en peso. - - - - -

10. En una variante de la composición anterior, la alquilbetaína usual está reemplazada por el (dodecil-hidroxi-etil)-sulfonio-1-sulfo-3 propano que mejora el poder espumante. - - - - -

EJEMPLO 12

15. Espumante de gran viscosidad

La composición comprende: - - - - -

70 partes en peso de amidas de ácidos grasos de alquilbetaína
3 " de alcohol con C₁₂-C₁₄ trioxietilado
20. 3 " de sulfóxido de metilo y de dodecilo
agua - cantidad suficiente para 100 partes.

Esta composición presenta un pH de 6,8 aproximada

mente y una viscosidad del orden de 6000 cp. - - - - -

5. En una variante, las amidas de ácidos grasos de alquilbetaína, empleadas según la técnica anterior, son reemplazadas por (dodecil-hidroxietyl)-sulfonio-1-sulfo-3 propano, lo que se traduce en un incremento muy marcado del poder espumante. - - - - -

EJEMPLO 13

10. A una pintura blanca, gliceroftálica, cuyos pigmentos están completamente depositados después de 2 meses de almacenado, se adiciona 1,6% de sulfóxido de propilo y de dodecilo. Después de homogeneización de la pintura, se la deja a la temperatura ambiente, en una caja cerrada herméticamente. No hay prácticamente sedimentación después de 7 meses. - - - - -

15. EJEMPLO 14

20. Tres composiciones de champú se han preparado con 10 partes en peso de agente detergente catiónico, el meto-sulfato de tetradecil dimetil sulfonio, por 87 partes de agua. A dos de entre ellas se adicionan 3 partes en peso de un sulfóxido orgánico como reforzador. Después de homogeneización de cada una de las 3 composiciones, se efectúan las determinaciones de espumado y de humectación después de dilución con 1 g de materia activa por litro de agua; la vis-

cosidad es medida en las composiciones no diluidas. Los resultados están reunidos en la tabla siguiente. - - - - -

COMPOSICION

	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>
	<u>sin re-</u>	<u>decil-metil-</u>	<u>dodecil-hidroxi-</u>
	<u>forzador</u>	<u>sulfóxido</u>	<u>etil-sulfóxido</u>
Altura de espuma en mm:			
después de 30 sec. ...	185	193	187
" 1 mm ...	165	191	187
" 3 mm ...	164	191	186
" 5 mm ...	162	189	186
Tiempo de mojado en segundos ...	860	386	660
Viscosidad en cen tipoises a 25°C ...	1,56	149	518

5. Estos resultados muestran que la adición de sulfóxidos aumenta el volumen de la espuma, acelera la humectación y hace incrementar considerablemente la viscosidad de la composición. - - - - -

EJEMPLO 15

10. Composiciones similares a las del ejemplo 14, se preparan con el detergente anfótero, conocido bajo la denominación comercial "Amphotensid B4" (aminoalquilbetafina de ácido graso). - - - - -

Se observan entonces los resultados siguientes. -

COMPOSICION

	<u>IV</u> <u>sin re-</u> <u>forzador</u>	<u>V</u> <u>decil-metil-</u> <u>sulfóxido</u>	<u>VI</u> <u>dodecil-metil-</u> <u>sulfóxido</u>
Altura de espuma en mm:			
después de 30 sec.	... 120	... 165	... 146
" 1 mm	... 120	... 165	... 146
" 3 mm	... 120	... 165	... 144
" 5 mm	... 115	... 165	... 141
Tiempo de mojado en segundos	... 921	201	174
Viscosidad en cen- tipoises a 25°C	... 0,88	1,86	3,75

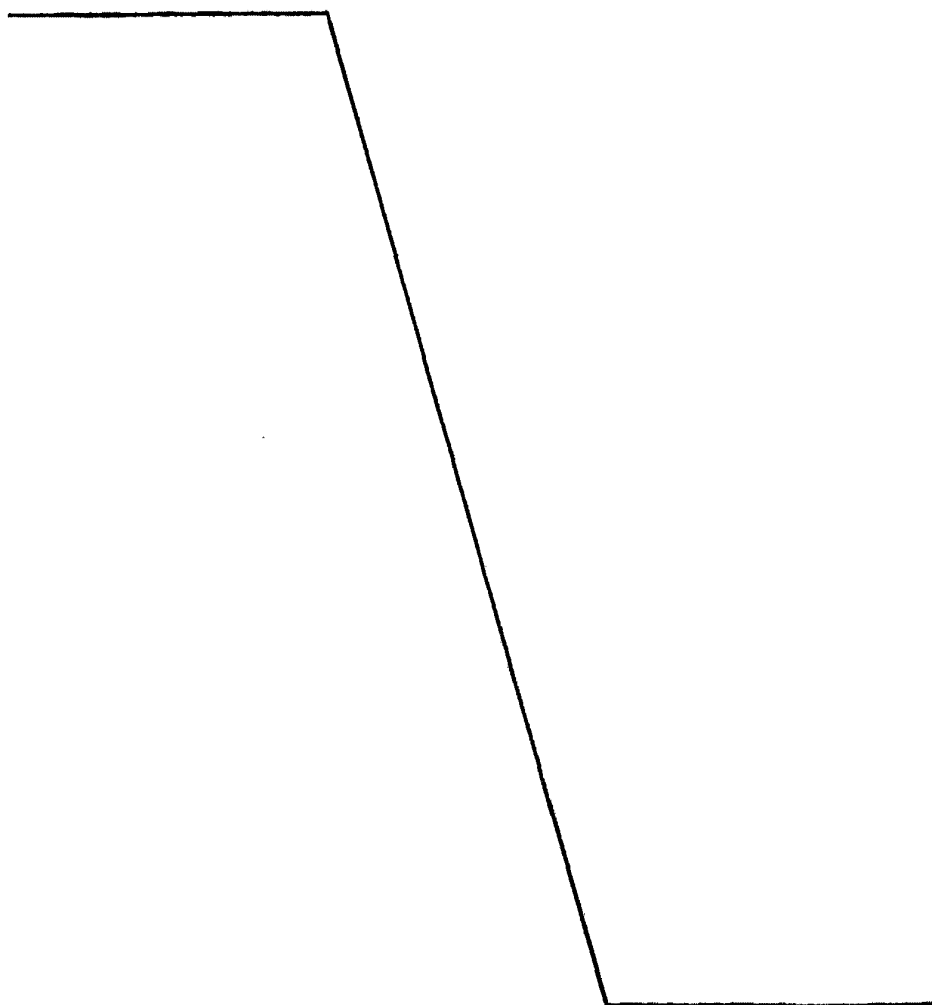
5. Se constata que, con el detergente anfótero, la adición de sulfóxido mejora fuertemente el poder espumante y la velocidad de humectación. La viscosidad está también aumentada, aunque en una relación menor que en el ejemplo 14. - - - - -

10. Aunque diversos dialquilsulfóxidos y/o hidroxidialquilsulfóxidos pueden ser empleados, según la invención, para la mejora de las composiciones cosméticas, son particularmente apropiados los de la fórmula - - - - -



que comprende como R^1 unos alquilos o hidroxialquilos inferiores, es decir con C_1 a C_4 , mientras que R^2 es un alquilo más pesado, con 6 a 18 átomos de carbono y preferentemente con C_3 a C_{12} . - - - - -

5. A los efectos consiguientes se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las reivindicaciones que siguen. - - - - -



REIVINDICACIONES

5. 1.- Procedimiento de preparación y uso de sulfóxidos orgánicos, por oxidación de los sulfuros correspondientes por medio de agua oxigenada en el seno de un solvente orgánico, caracterizado porque el solvente se elige entre aquéllos que son susceptibles de formar con el agua una mezcla azeotrópica, siendo eliminada esta mezcla por destilación del medio de reacción después de la oxidación. - - - -

10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho solvente orgánico se elige entre los que disuelven el sulfuro de partida, pero que disuelven poco o nada el sulfóxido a preparar. - - - - -

15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque dicho solvente es un hidrocarburo eventualmente substituido o un éster, y en particular benceno, tolueno, hexano, heptano, dicloroetano, cloropropeno, acetato de propilo o acetato de isobutilo, preferentemente heptano. - - - - -

20. 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la cantidad de solvente orgánico está en exceso con respecto a la que es eliminada bajo la forma de azeotrópo, siendo precipitado el sulfóxido formado, cristalizado o decantado de esta cantidad excedente de solvente. - - - - -

5. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, para el espesamiento de composiciones, con sulfóxidos orgánicos suficientemente puros, uno o varios de estos sulfóxidos se incorporan a composiciones de aceites, de pinturas o de cosméticos, como espesantes. - -

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque dicha composición es un champú, un baño de espuma, una crema de afeitar, una crema o una leche cosmética. - - - - -

10. 7.- Procedimiento según la reivindicación 5 ó 6, caracterizado porque la proporción de sulfóxidos es de 1 a 5% aproximadamente en peso. - - - - -

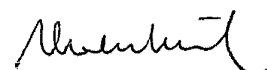
15. 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado porque el sulfóxido es alifático, siendo sus dos alquilos, iguales o diferentes, de C₁ a C₁₈, eventualmente portadores de grupos hidroxilos, o bien formando un ciclo polimetilénico. - - - - -

9.- "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION Y USO DE SULFÓXIDOS ORGANICOS". - - - - -

20. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de dieciocho hojas, foliadas y

mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID, 24 OCT. 1974
P.A. M. CURELL SUÑOL



maf.