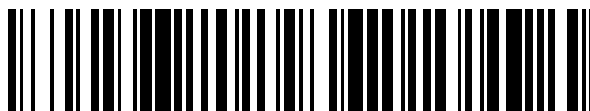


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 550 669**

51 Int. Cl.:

C11D 1/22 (2006.01)
B01F 17/12 (2006.01)
B01F 17/00 (2006.01)
C09K 8/584 (2006.01)
C07C 309/31 (2006.01)
C07C 309/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.06.2012 E 12730808 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.08.2015 EP 2726589**

54 Título: **Composiciones tensioactivas**

30 Prioridad:

28.06.2011 EP 11005239

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

11.11.2015

73 Titular/es:

SASOL GERMANY GMBH (100.0%)
Anckelmannsplatz 1
20537 Hamburg, DE

72 Inventor/es:

JAKOBS-SAUTER, BRITTA;
SCHROEDER, CLEMENS;
BREITZKE, BURKHARD;
SCHOENKAES, UDO;
GIUFFRIDA, GIUSEPPE;
MATHESON, LEE;
KINSLEY, KERMIT;
COX, MICHAEL;
RUSSEL, GEOFFREY LYNN y
WINDER, JOHN BARRY

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 550 669 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones tensioactivas

5 Antecedentes de la invención

Esta invención se refiere a composiciones tensioactivas mejoradas.

10 Los alquilbencenosulfonatos, los derivados sulfonados de los alquilbencenos, son tensioactivos conocidos usados comúnmente en una diversidad de aplicaciones en las que se requieren tensioactivos (detergentes, limpiadores de superficies duras, fluidos para sondeos, fluidos para herramientas de corte, etc.). Una molécula de alquilbenceno incluye una cadena de alquilo alifática acíclica, producida típicamente destilando una fracción de intervalo de ebullición de hidrocarburos de una materia prima a base de petróleo. Esta fracción de intervalo de ebullición contiene típicamente una mayor parte de hidrocarburos que tienen entre 10 y 13 átomos de carbono por molécula (hidrocarburos C10 - C13). Esta cadena de alquilo está típicamente deshidrogenada y alquilada con benceno para formar alquilbenceno, la parte hidrófoba de la molécula de alquilbencenosulfonato. La molécula de alquilbenceno está derivatizada adicionalmente, típicamente mediante sulfonación con trióxido de azufre, para producir el alquilbencenosulfonato, en el que el grupo sulfonato está unido a la parte del benceno del alquilbenceno, y es la parte hidrófila de la molécula tensioactiva.

20 Históricamente se usaban en detergentes los tensioactivos de alquilbencenosulfonato (ABS) altamente ramificados. Sin embargo, se halló que estos eran escasamente biodegradables y fueron sustituidos por alquilbencenosulfonatos lineales (ASL), que son fácilmente biodegradables. Mejoras adicionales de los ASL incluyen la producción de "ASL modificados", o "ASLM" (ASLM), que consisten en 2 modificaciones de la molécula de ASL: una concentración más alta del isómero 2-fenilo, que mejora la actividad superficial, y la introducción de una cantidad limitada de ramificaciones de metilo en la cadena de alquilo, que mejoran la solubilidad.

30 Aunque los alquilbencenosulfonatos normales son populares debido a su disponibilidad y excelentes atributos de coste/eficacia, tienen tendencia a interactuar con iones de aguas duras (iones calcio y magnesio), lo que reduce efectivamente su solubilidad, y por lo tanto su capacidad de actuar como agentes activos superficiales. Las temperaturas más frías exacerban este efecto. Incluso ASLM C10-13, aunque mejorado en términos de actividad superficial y solubilidad, está influido negativamente por los iones de la dureza del agua y/o temperaturas del agua más frías.

35 Se conocen composiciones tensioactivas que comprenden alquilarilsulfonatos, por ejemplo, a partir de los documentos EP 2233461 A1, GB 917432 A y GB 1068528 A de los que el documento EP 2233461 A1 divulga con mayor detalle alquilbencenosulfonatos altamente lineales que comprenden isómeros 2-fenilo. La presente invención difiere de la técnica anterior anteriormente mencionada al menos en que el contenido de los alquilbencenosulfonatos que comprenden 2-fenilo es de más del 40% en peso y está presente un alto grado de ramificaciones de metilo en la cadena de alquilo.

40 Con el fin de evaluar la efectividad de las composiciones tensioactivas o detergentes, sería, por lo tanto, importante medir diversos parámetros de eficacia tales como eficacia de detergencia intrínseca (capacidad limpiadora), tolerancia al Ca^{2+} (dureza del agua), actividad superficial, tolerancia a la sal (NaCl) y eficacia de detergencia en agua fría.

50 Un ensayo de detergencia intrínseca da una indicación de la capacidad limpiadora de un tensioactivo, y es por lo tanto, un ensayo de eficacia de detergencia. La medición de la tolerancia al Ca^{2+} / turbidez proporciona información sobre el nivel de tensioactivo soluble disponible para la actividad interfacial dependiendo de la dureza del agua. Con una dureza del agua creciente (cantidades crecientes de iones calcio) la solubilidad de los tensioactivos tipo ASL típicamente decrece; el tensioactivo comienza a precipitar y la solución se vuelve turbia.

55 Con el fin de evaluar la actividad interfacial de una composición tensioactiva, la tensión superficial de las composiciones tensioactivas puede determinarse dependiendo de la dureza del agua. Esta medición determina las condiciones óptimas de solubilidad para el tensioactivo dado con el fin de maximizar la actividad interfacial.

60 La medición de la tensión superficial dinámica es la determinación de la tensión superficial (o la actividad interfacial) dependiendo de la edad de la superficie. Especialmente para procesos dinámicos como el lavado y limpieza, las propiedades dinámicas de un tensioactivo son incluso más importantes que las estáticas.

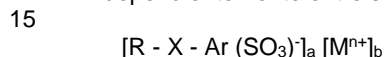
65 La tolerancia a la sal (NaCl) se determina midiendo la solubilidad del tensioactivo en soluciones de alta fuerza iónica. La medición de la transparencia de la solución da una indicación de la solubilidad del tensioactivo a una concentración de sal específica. Una alta tolerancia a la sal sería importante para aplicaciones técnicas en las que se encuentran altas cargas de sal. Los ejemplos incluyen recuperación mejorada de petróleo (RMP), polimerización de emulsiones o fluidos para el trabajado del metal.

Por último, sería también importante evaluar una eficacia de detergencia en agua fría de un tensioactivo determinando su capacidad para eliminar suciedad sólida en condiciones de agua fría.

5 Es un objeto de la presente invención proporcionar nuevas composiciones tensioactivas que, aparte de ser fácilmente biodegradables, solubles y tener buena actividad superficial, tienen tolerancia al agua dura significativamente mejorada, buenas propiedades de aplicación física (lavado) a una dureza del agua más alta y condiciones de baja temperatura, y tienen excelente tolerancia a la fuerza iónica.

Sumario de la invención

10 De acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición tensioactiva que comprende moléculas de alquilarilsulfonato en las que más del 30% en peso, preferentemente más del 40% en peso, lo más preferentemente más del 50% en peso, de las moléculas de alquilarilsulfonato de la composición tensioactiva son independientemente entre sí una o más especies (que son preferentemente mezclas) de la fórmula:



en la que:

20 X es una cadena de hidrocarbilo alifática acíclica lineal;
R está unido a un átomo de carbono no terminal de X y se selecciona de H, grupos alquilo C1, C2 y C3, o alternativamente de C1, C2 y C3;
X y R juntos tienen 10 átomos de carbono;
Ar es fenilo;
25 M es H⁺ u otro catión, típicamente un metal alcalino tal como Na⁺, u otros cationes, tales como Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, NH₄⁺, una (alcanol-)amina, tal como mono-isopropanol amina o u otros cationes que contienen nitrógeno, n se selecciona de 1, 2 y 3; y
a y b se seleccionan de modo que la molécula de alquilarilsulfonato es eléctricamente neutra
30 y en la que más del 20% en peso de las moléculas de alquilarilo de la composición tensioactiva tienen un R que es metilo.

Más del 40% en peso, más preferentemente más del 60% en peso y lo más preferentemente más del 70% en peso de las moléculas de alquilarilsulfonato de la composición tensioactiva tienen el grupo fenilo unido al átomo de carbono que está unido a cualquiera de los dos átomos de carbono terminales de X (la posición beta sobre la
35 cadena de hidrocarbilo X), es decir, en la posición 2-fenilo del isómero.

Preferentemente más del 50% en peso de las moléculas de alquilarilsulfonato de la composición tensioactiva incluyen un R que es metilo o etilo, lo más preferentemente metilo.

40 Los alquilarilsulfonatos son alquilbencenosulfonatos.

La composición tensioactiva puede comprender adicionalmente uno o más aditivos seleccionados del grupo que consiste en:

- 45 a. coadyuvantes tensioactivos
b. cargas
c. polímeros solubles en agua
d. enzimas
e. aditivos,
50 f. blanqueantes
g. ácidos
h. bases
i. fragancias y
j. otros agentes diseñados para ajustar el pH, características de viscosidad y solubilidad.
55

La composición tensioactiva puede comprender adicionalmente especies de alquilarilsulfonato o mezclas isoméricas de alquilarilsulfonato. La composición puede incluir una mezcla isomérica de moléculas que tienen una cadena de hidrocarburo alifática acíclica (hidrófoba) con de 9 a 14 átomos de carbono por molécula. Tales mezclas de alquilarilsulfonato "convencionales" típicamente comprenden una distribución de moléculas por número de átomos
60 de carbono en su cadena hidrófoba. Típicamente esta distribución incluye de 10 - 25% en peso de moléculas que tienen 10 átomos de carbono en la cadena hidrófoba. La composición puede también incluir una mezcla isomérica de moléculas que tienen el mismo número de átomos de carbono C11 a C14 en su cadena hidrófoba, es decir, una mezcla de moléculas que tienen 12 átomos de carbono en su cadena hidrófoba. Tales mezclas se producen comercialmente, por ejemplo, por oligomerización de buteno.
65

La composición tensioactiva puede comprender una proporción de especies de alquilarilsulfonato de acuerdo con la invención; y especies distintas a las moléculas de alquilarilsulfonato de más de 30:70, preferentemente más de 40:60, hasta una proporción de 50:50.

5 La invención también cubre el uso de las composiciones tensioactivas descritas anteriormente como tensioactivos en solución acuosa u oleosa.

La solución acuosa puede tener una alta concentración de Ca^{2+} o Mg^{2+} por encima de 50 ppm, por encima de 90 ppm, especialmente por encima de 135 ppm, por encima de 180 ppm, e incluso por encima de 300 ppm.

10 La solución acuosa puede tener una alta fuerza iónica; por ejemplo, una concentración de NaCl por encima del 3%, especialmente por encima del 4% e incluso por encima del 6%.

15 La solución acuosa puede estar a una temperatura de 5-65 °C, preferentemente 10-40 °C. Las composiciones tensioactivas descritas anteriormente encuentran una aplicación particular como detergente de lavandería, especialmente para eliminar suciedad sólida en condiciones de agua fría (10-40 °C).

20 De acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención, las composiciones tensioactivas podrían aplicarse, pero no están limitadas a su uso en aplicaciones en campos petrolíferos y aplicaciones de recuperación mejorada de petróleo (RMP), tales como tensioactivos RMP químicos, mejoradores de flujo, agentes humectantes, dispersantes, agentes emulsionantes, fluidos para sondeos, fluidos fracturantes, fluidos espaciadores, limpiadores de detrito de sondeos, limpieza de pozos, espumantes para fluidos para sondeo.

25 Aún otros ejemplos podrían incluir aplicaciones de trabajado de metal y uso como lubricante, tales como agentes dispersantes, agentes anti-óxido, lubricantes de refrigeración, agentes de neutralización, aceites básicos o sulfonatos superbasificados, tales como las sales de calcio.

30 Las aplicaciones pueden también incluir el uso en procesado textil, pinturas, tintas, recubrimientos y adhesivos, tales como para polimerización de emulsiones, dispersantes de pigmento y auxiliares de humectación, formulaciones para la protección de cosechas o cualquier otra aplicación en la que se deseen propiedades activas de superficie.

35 La invención también se refiere a una composición que comprende moléculas de alquilarilo en la que más del 30% en peso, preferentemente más del 40% en peso, lo más preferentemente más del 50% en peso de las moléculas de alquilarilo de la composición son independientes entre sí, de la fórmula (que son preferentemente mezclas):



en la que:

40 X es una cadena de hidrocarbilo alifática acíclica lineal
 R está unido a un átomo de carbono no terminal de X y se selecciona de H y grupos alquilo C1, C2 y C3 o alternativamente de C1, C2 y C3;
 X y R juntos tienen 10 átomos de carbono;
 Ar es fenilo;
 45 especialmente para su uso en la fabricación de una composición tensioactiva que contiene moléculas de alquilarilsulfonato, en la que más del 20% en peso de las moléculas de alquilarilo de la composición tensioactiva tienen un R que es metilo.

50 Más del 40% en peso, más preferentemente más del 60% en peso y lo más preferentemente más del 70% en peso de las moléculas de alquilarilo de la composición tienen el grupo fenilo unido al átomo de carbono que está unido a cualquiera de los dos átomos de carbono terminales de X (la posición alfa respecto a cualquier átomo de carbono terminal); esto se denomina típicamente como la posición "2-fenilo" del isómero.

55 Preferentemente más del 50% en peso de las moléculas de alquilarilo de la composición (la mezcla) tiene un R, que es metilo o etilo, lo más preferentemente metilo.

Las moléculas de alquilarilo son alquilbencenos.

Breve descripción de los dibujos

60 Las ventajas de la presente invención se harán evidentes para los expertos en la materia con referencia a las siguientes figuras, la descripción detallada de realizaciones específicas, así como a partir de los ejemplos dados posteriormente.

65 La **figura 1** es un gráfico que muestra la detergencia intrínseca de ASLM C10 en comparación con otras especies de ASL, a 40 °C;

- la **figura 2** es un gráfico que muestra la tolerancia al calcio de mezclas de ASLM C10 y ASL C1013 a 20 °C;
- la **figura 3** es un gráfico que muestra la tolerancia al calcio de mezclas de ASLM C10 y ASL C1013 a 20 °C;
- 5 la **figura 4** es un gráfico que muestra la tolerancia al calcio de mezclas de ASLM C10 y ASL C1013 a 40 °C;
- la **figura 5** es un gráfico que muestra curvas de tensión superficial dinámica para ASLM C10 en comparación con otras especies de ASL;
- 10 la **figura 6** es un gráfico que muestra valores de tensión superficial respecto a la edad de la superficie de mezclas de ASLM C10 y ASL C1013 a 25 °C y 90 ppm de Ca²⁺;
- la **figura 7** es un gráfico que muestra valores de tensión superficial respecto a la edad de la superficie de mezclas de ASLM C10 y ASL C1013 a 25 °C y 90 ppm de Ca²⁺;
- 15 la **figura 8** es un gráfico que muestra valores de tensión superficial respecto a la edad de la superficie de mezclas de ASLM C10 y C1013 ASL, a 25 °C y 180 ppm de Ca²⁺;
- la **figura 9** es un gráfico que muestra valores de tensión superficial respecto a la edad de la superficie de mezclas de ASLM C10 y ASL C1013 a 25 °C y 180 ppm de Ca²⁺;
- 20 la **figura 10** es un gráfico que muestra valores de tensión superficial respecto a la edad de la superficie de mezclas de ASLM C10 y ASL C1013 a 40 °C y 180 ppm de Ca²⁺;
- 25 la **figura 11** es un gráfico que muestra valores de tensión superficial respecto a la edad de la superficie de mezclas de ASLM C10 y ASL C1013 a 40 °C y 180 ppm de Ca²⁺;
- la **figura 12** es un gráfico que muestra la tolerancia a la sal de ASLM C10 en comparación con otras especies de ASL.
- 30 la **figura 13** es un gráfico que muestra el beneficio de añadir ASLM C10 y ASL C10 a un detergente de lavandería convencional, para eliminar suciedad sólida en condiciones de agua fría.

Descripción de las realizaciones preferidas

- 35 Esta invención se refiere a composiciones tensioactivas que comprenden alquilbencenosulfonato lineal (ASL), y en particular alquilbencenosulfonato modificado (ASLM) que es ASL que ha sido modificado por ramificaciones de metilo (típicamente 50+% = ramificación de mono-metilo) y una distribución alta de los isómeros de fenilo en la posición 2-fenilo del isómero (típicamente 80+% = 2-fenilo alto).
- 40 La preparación de ASLM requiere dos cosas aparte de lo que se usa típicamente para preparar ASL convencional, y estas son una fuente de parafina u olefina ramificada, y un catalizador de alquilación que proporcionará un alto contenido de isómero 2-fenilo. Se produce tradicionalmente ASL comercial extrayendo primero parafina lineal de keroseno, y deshidrogenando entonces la parafina para producir olefinas, que se alquilan entonces con benceno para producir alquilbenceno lineal (ABL), que después se sulfona con ácido sulfúrico fumante o una mezcla SO₃-aire para formar ASL. La parafina ramificada con metilo puede producirse isomerizando parafina lineal para formar parafina ramificada; o podrían dimerizarse olefinas de cadena más corta para formar olefina ramificada. Además, la parafina ramificada y/u olefina ramificada podrían extraerse selectivamente de corrientes de combustible.
- 45 Las composiciones tensioactivas de la presente invención se evaluaron específicamente con relación a diversos parámetros de eficacia, tales como eficacia de detergencia intrínseca (capacidad limpiadora), tolerancia al Ca²⁺ (dureza del agua), actividad superficial y tolerancia a la sal (NaCl). Además, la eficacia de las composiciones tensioactivas de la invención se determinó también para eliminación de suciedad con agua fría.
- 50 Con referencia a la figura 1, el ensayo de detergencia intrínseca a 40 °C muestra que el ASLM C10 de la invención, tiene eficacia más baja a concentraciones más bajas de Ca²⁺ (por debajo de 90 ppm), cuando se compara con otras muestras de tensioactivo, que son una muestra de ASL C1013, una muestra de ASLM C11 y una muestra de ASLM C1213. Sin embargo, el ASLM C10 muestra sorprendentemente una más alta eficacia creciente a concentraciones más altas de Ca²⁺ de por encima de 90 ppm, especialmente por encima de 135 ppm y hasta al menos 180 ppm.
- 55 La figura 2 muestra el efecto beneficioso de las ASLM C10 por encima de ASL comercial (Solfodac® AC-3-H) en soluciones que contienen concentraciones incrementadas de Ca²⁺ (dureza del agua incrementada). Además, esta figura muestra el efecto sinérgico de mezclar un 70% en peso y cantidades más altas de ASLM C10 con ASL comercial, para obtener el beneficio de una tolerancia al agua dura mejorada para el ASL comercial. Este efecto ya es visible a 150 ppm de Ca²⁺, especialmente por encima de 200 ppm de Ca²⁺ y hasta al menos 250 ppm de Ca²⁺.
- 60
- 65

La figura 3 muestra el efecto beneficioso del ASLM C10 cuando se mezcla con ASL C1013 ya cuando se añadió solo el 10% del ASLM C10 (en una solución que contenía aprox. 175 ppm de Ca^{2+}). La mezcla 50/50 muestra resultados muy similares a los resultados del ensayo del 100% de ASLM C10, y el efecto es significativo hasta al menos 350 ppm de Ca^{2+} . El ASL comercial C1013 comprende 10,5% en peso de moléculas C10, y esta figura, por lo tanto, también muestra el beneficio de una composición detergente que comprende alquilbencenosulfonato lineal (ASL), comprendiendo la molécula de ASL un grupo fenilo unido a una cadena de hidrocarburo; en la que más del 30% en peso, preferentemente más del 40% en peso, lo más preferentemente más del 50% en peso, de las moléculas de ASL tienen una cadena de hidrocarburo que es C10. Esta figura muestra adicionalmente el beneficio que puede obtenerse al mezclar ASLM C10 con ASL C1013 para incrementar el contenido en C10 de la composición detergente, y para obtener una tolerancia al agua dura mejorada para ASL. La figura 4 muestra una tendencia similar con los mismos ensayos realizados a una temperatura de 40 °C, más alta.

Otro aspecto importante, basado en los datos descritos anteriormente, es el potencial de utilizar una serie más amplia de sales de sulfonato, incluyendo sales de calcio y magnesio. La capacidad de mantenerse soluble a una dureza del agua alta se correlaciona con la capacidad de presentar el sulfonato como la sal de calcio y/o magnesio (u otros cationes similares) debido a que estas sales, en contraste con las sales de calcio y magnesio de ASL convencionales, son adecuadamente solubles en agua para su formulación y uso.

La figura 5 muestra que ASL C10 y particularmente ASLM C10 tiene mejores cualidades de tensión superficial a concentraciones más altas de Ca^{2+} que ASL C1013 y ASL comercial (Solfodac® AC-3-H). Este efecto ya es visible para ASLM C10 a concentraciones de Ca^{2+} de 50 ppm, y especialmente por encima de 150 ppm, cuando se compara con las otras especies de ASL.

La figura 6 muestra que mezclas de ASLM C10 y ASL comercial (Solfodac® AC-3-H) muestran valores de tensión superficial más bajos (s.t.) que Solfodac puro ya al 10% en peso de ASLM C10. Estos experimentos se llevaron a cabo a una concentración fija de Ca^{2+} de 90 ppm, y la tensión superficial se monitorizó con relación a la edad de la superficie. Además, las mezclas de ASLM C10 y ASL C1013 también muestran una buena mejora de la actividad superficial frente a la edad de la superficie al 50% en peso de ASLM C10 en la figura 7. Esto es especialmente cierto para superficies jóvenes (tiempos cortos). Este efecto se equilibra porque a tiempos más largos los materiales de cadena más larga también alcanzan bajas tensiones superficiales. Las figuras 6 y 7 muestran por ello un beneficio adicional relacionado con la actividad interfacial que puede obtenerse mezclando ASLM C10 con otras especies de ASL tal como ASL comercial y ASL C1013.

Las figuras 8 - 11 confirman el beneficio relacionado con la actividad interfacial (tensión superficial más baja), monitorizada con relación a la edad de la superficie, a niveles de dureza del agua incluso más altos (180 ppm de Ca^{2+}), que puede obtenerse mezclando ASLM C10 con otras especies de ASL, tal como ASL comercial (Solfodac® AC-3-H) y ASL C1013. La figura 8 muestra un beneficio significativo ya desde la adición del 30% en peso de ASLM C10 a ASL comercial (Solfodac®), mientras que la figura 9 presenta una clara ventaja con la adición del 10% en peso de ASLM C10 a ASL C1013. La eficacia global fue algo mayor a 40 °C que a 25 °C, tal como se muestra en las figuras 10 y 11.

La figura 12 muestra que ASLM C10 está menos afectado por la alta carga de sal (NaCl), en comparación con ASL comercial (Solfodac® AC-3-H). Hubo una precipitación de ASL convencional (Solfodac®) que puede hallarse a aproximadamente el 3% de concentración de NaCl, mientras que el ASLM C10 no comenzó a precipitar antes de una carga de sal de casi el 5%. Las mezclas también mostraron mejor tolerancia a la sal que el ASL convencional.

La figura 13 muestra el beneficio de añadir ASLM C10 y ASL C10 a una mezcla de detergente de lavandería convencional (DET) para facilitar la detergencia en agua fría, en particular para eliminar suciedad sólida en condiciones de agua fría. Es claro que una mezcla comercial líder de detergente líquido de lavandería tiene una peor eficacia que una mezcla 1:1 de tal mezcla detergente y una composición tensioactiva de esta invención (ASLM C10). Se observó también una excelente eficacia de detergencia en agua fría para una mezcla 1:1 de tal detergente y la composición tensioactiva ASL C10 de esta invención. En contraste con estos resultados, una mezcla 1:1 de la mezcla comercial de detergente líquido de lavandería con una muestra de tensioactivo ASL C1114 (2-fenilo bajo) muestra una clara caída en la eficacia de detergencia en agua fría.

De acuerdo con la presente invención, por lo tanto, muy sorprendentemente se ha hallado que una composición de detergente o tensioactivo que comprende alquilbencenosulfonato lineal (ASL), que tiene un grupo fenilo unido a una cadena de hidrocarburo; en la que más del 30% en peso, preferentemente más del 40% en peso, lo más preferentemente más del 50% en peso de ASL tiene una cadena de hidrocarburo que es C9 y/o C10, lo más preferentemente C10, tiene:

- extraordinaria tolerancia al agua dura y correlacionado con ello
- buenas propiedades físicas y de aplicación (lavado) a cargas más altas de Ca^{2+} y temperatura de agua fría, junto con
- una excelente tolerancia a la fuerza iónica.

El ASL preferido tiene alto contenido de 2-fenilo, preferentemente es LAS modificado (ASLM) ramificado con monometilo. El isómero 2-fenilo para ASL es el menos soluble de los isómeros de fenilo de ASL, y se esperaría que una molécula que disminuye la solubilidad de un volumen de agua disminuyera el contenido soluble (Ksp) para la sal tensioactiva de calcio. Sin embargo, al contrario de esto, se ha mostrado que ASL en el intervalo C9 y/o C10, en particular con un contenido alto de 2-fenilo incrementa la tolerancia de calcio (sube la Ksp aparente) mientras reduce la solubilidad en volumen.

Uso y aplicación

El ASLM de la presente invención puede usarse como un tensioactivo aniónico y es adecuado, en particular, para detergentes y limpiadores, y para aplicaciones industriales y químico-técnicas.

El ASLM divulgado puede aplicarse en un amplio intervalo de formulaciones domésticas, industriales e institucionales (I&I). Ejemplos de aplicaciones incluyen limpiadores, líquidos para la limpieza a mano de vajilla, detergentes de lavandería, agentes de prelavado, productos de limpieza en seco, y productos de cuidado personal. Los productos de limpieza para consumo de acuerdo con la invención pueden tomar una diversidad de formas físicas incluyendo líquidos, geles, pastas, polvos, gránulos, pastillas, barras y bolsitas.

La presente invención proporciona igualmente formulaciones detergentes y limpiadoras que, así como los constituyentes habituales que contienen el ASLM de la presente invención en concentraciones de hasta el 50%, preferentemente del 0,1 al 25%, más preferentemente 0,1 a 15% en peso.

Además del ASLM de la presente invención, las composiciones y formulaciones de la presente invención pueden contener también otros tensioactivos aniónicos, no-iónicos o catiónicos, o mezclas de los mismos. Son tensioactivos habituales que pueden usarse con los alquilbencenosulfonatos modificados de esta invención, por ejemplo, los descritos por Kurt Kosswig en *Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A25 (1994), p. 747-818. Los tensioactivos típicamente están presentes en las composiciones y formulaciones a niveles del 1% al 60%.

Los tensioactivos aniónicos adecuados que pueden estar presentes incluyen sulfatos u otros tensioactivos de tipo sulfato. Los ejemplos de otros tensioactivos de tipo sulfonato incluyen alquilbencenosulfonatos lineales convencionales, es decir, ASL C10 a C13, ASLM C10 a C13, sulfonatos de parafina C13 a C17, sulfonatos de olefina, sulfosuccinatos de alquilo o alqueno, y sulfonatos de éster, es decir, sulfonatos de éster metílico, que tienen longitudes de cadena de 12 a 20 átomos de C. Los ejemplos de tensioactivos de tipo sulfato incluyen los monoésteres de ácido sulfúrico con alcoholes grasos de origen sintético y natural, tales como alcohol graso de coco, alcohol graso de sebo, alcohol oleico, alcoholes C8 a C18 de Ziegler, u oxoalcoholes C10 a C20. Podrían usarse también éter sulfatos de alcohol graso, tales como, lauril éter sulfato, éter sulfatos de alcohol C12-C13 y éter sulfatos de alcohol C12-C15.

Otros tensioactivos aniónicos adecuados son jabones, incluyendo jabones de ácido graso saturado, tales como jabones de ácido láurico con metal alcalino o alcanolamina, ácido mirístico, ácido palmítico y ácido esteárico. Se prefieren mezclas de jabones derivadas de ácidos grasos naturales, tales como ácidos grasos de coco, hueso de palma o sebo.

Los tensioactivos no-iónicos adecuados incluyen aductos de óxido de etileno y/u óxido de propileno con alquifenoles, oxoalcoholes o alcoholes naturales o de Ziegler, ácidos grasos, aminas grasas y amidas de ácido graso. Se prefieren particularmente los aductos de 3 a 15 mol de óxido de etileno con alcoholes grasos de coco y sebo, o con alcoholes sintéticos que tienen de 8 a 18 átomos de C. También pueden usarse aductos de alcohol-EO-PO ya en el mercado, que se venden con los nombres comerciales Biodac® y Marlox® (Sasol), Plurafac® (BASF), Dehypon® LS (Cognis), y otros proveedores. También pueden usarse tensioactivos del tipo que comprende alquilpoliglucósidos C8 a C18 y óxidos de amina.

También es posible además de eso usar en las formulaciones tensioactivos catiónicos y tensioactivos anfóteros, tales como anfolitos y betaínas.

Ingredientes comunes adicionales de detergentes y limpiadores incluyen aditivos, enzimas, polímeros, blanqueantes, activadores de blanqueamiento, cargas, portadores, auxiliares de procesado, perfumes, tintes, agentes de solubilización, y disolventes para formulaciones líquidas.

Los aditivos de detergente están incluidos preferentemente en las composiciones del presente documento en aditivos de formulaciones sólidas algunas veces sirven como adsorbentes para los tensioactivos. Los aditivos adecuados incluyen aditivos de silicato de metal alcalino, aditivos de aluminosilicato, tales como zeolitas, fosfatos, fosfonatos, policarboxilatos o citratos. Las composiciones de la invención pueden comprender del 0-70% de componentes aditivos. También pueden incluirse enzimas en las composiciones en concentraciones de hasta el 5% en peso, es decir, proteasas, amilasas, celulasas, y enzimas lipasas o mezclas de los mismos.

Además, en el campo de los detergentes y limpiadores los ASLM de la invención puede aplicarse en un amplio intervalo de aplicaciones adicionales, incluyendo procesado textil, procesado de metal, lubricantes de refrigeración, pinturas, productos químicos en campos petrolíferos, recuperación de aceite mejorada (RAM), formulaciones para la protección de cosechas, y procesado industrial.

La anterior descripción detallada de las figuras y las realizaciones específicas, junto con los ejemplos dados posteriormente, no se pretende que limiten el alcance más amplio de la invención. La invención es susceptible de diversas modificaciones, equivalentes y formas alternativas, que se encuentran dentro del espíritu y alcance de la presente invención, tal como se define por las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplos

Se prepararon muestras de tensioactivos alquilando con benceno olefinas lineales y con ramificaciones de metilo, mediante un catalizador CBV20A H-Mordenita. Estas muestras ABL y ABLM se sulfonaron con SO₃ usando una unidad de sulfonación de película fina. El producto de ácido sulfónico se neutralizó con hidróxido de sodio para conseguir un 30% de sulfonato de sodio activo.

Se usaron las siguientes muestras de tensioactivo:

- 1) ASLM C10 - con alto contenido de 2-fenilo, ramificado con mono-metilo.
- 2) ASL C10 - con alto contenido de 2-fenilo, altamente lineal.

Otras especies de ASL:

- 1) ASL C1013 - con alto contenido de 2-fenilo, lineal.
- 2) C1213 ASLM - con alto contenido de 2-fenilo, ramificado con mono-metilo.
- 3) C11 ASLM - con alto contenido de 2-fenilo, ramificado con mono-metilo.
- 4) Solfodac® AC-3-H- con bajo contenido de 2-fenilo, lineal [ASL C1013 comercialmente disponible].
- 5) ASL C1114 con bajo contenido de 2-fenilo - con bajo contenido de 2-fenilo, lineal.

La tabla 1 siguiente proporciona los detalles de las muestras usadas en los ensayos:

Las fuentes de parafina/ olefina usadas para preparar muestras de ASL / ASLM:

Olex: la materia prima original es keroseno de crudo de petróleo. Las características esenciales de las olefinas son la linealidad y olefinas internas.

Isalchem^(R) 123, *Isalchem*^(R) 11, *Isalchem*^(R) 10: La materia prima original es keroseno (crudo de petróleo), usado para preparar alcoholes ramificados (*Isalchem*), deshidratado para producir olefinas de metilo (80+% de ramificaciones metilo).

Aug-Pacol 1014: parafina C10-14, extraída del keroseno, producida en Augusta, Italia.

Solfodac[®]AC-3-H: El nombre comercial de los derivados sulfonados de ABL producidos mediante tecnología UOP Detal, disponible de Terranova.

LC-Pacol 1213: parafina C10-14, extraída del keroseno, producido en Lake Charles, Estados Unidos

Tabla1

Muestra	ASL C1013	ASLM C1213	ASLM C11	ASLM C10	Solfodac® AC-3-H	ASL C10	ASL C1114 bajo cont. 2-fenilo
Peso molecular medio (como sal de Na)	342,2	355	334,2	320,3	aprox. 343	320	359,6
Longitud media de la cadena de carbonos	11,6	12,5	11	10	11,6	10	12,8
Contenido total de 2-fenilo (% en peso) RMN	71,2	84	84,6	84,9	aprox. 31	76,9	15,3
Contenido de C9 e inferior (% en peso)	0,16	0	0	0,13	0,3	0	0
Contenido de C10 (% en peso)	10,55	0	0,79	99,86	14	99,7	1,1
Contenido de C11 (% en peso)	37,28	0,69	99,09	0,01	34	0	2,8
Contenido de C12 (% en peso)	32,44	47,01	0,12	0	31	0,3	21,9
Contenido de C13 (% en peso)	19,28	52,31	0	0	20	0	60,5
Contenido de C14 y superior (% en peso)	0,08	0	0	0	0,5	0	13,7
% en peso medio ramificaciones/ABL o ABLM (por RMN)	18,0	116,0	105,0	90,0	9,8	10,6	No determinado
Ramificación de olefinas - mono-metilo (% en peso)	1,71	87,19	91,34	96,29	1,80	1,23	1,80
Catalizador de alquilación	CBV20A H-Mordenita	CBV20A H-Mordenita	CBV20A H-Mordenita	CBV20A H-Mordenita	UOP Detal	CBV20A H-Mordenita	HF
Fuente de parafina/olefina	Olex	Isalchem 123	Isalchem 11	Isalchem 10	Aug-Pacol 1014	1-Decene	LC-Pacol 1213

Metodología analítica:

Las muestras de alquilbenceno lineal (ABL) y alquilbenceno lineal modificado (ABLM) se analizaron usando los siguientes procedimientos analíticos:

5 a. GC capilar y GCMS capilar para determinar la longitud de la cadena carbonada, porcentajes en peso, y ramificación

10 Las muestras se analizaron por cromatografía de gases capilar con detección por ionización de llama (FID) o espectrometría de masas (MS). Las condiciones de GC se dan a continuación. El espectrómetro de masas era un Agilent MSD con impacto electrónico.

15 Columna: fase 15m x .25 mm x 0,25 u DB-1
 Inyector: 300°
 Detector: 320°
 Flujo en columna: 1,26 ml/min
 Proporción de separación: 100:1
 Rampa de columna: 70°, mantenimiento 1 min, 6 grad/min a 200°, luego 10 grad/min a 320°, mantenimiento 5 min
 20 Programa de presión: 1,26 ml/min por 23 min luego 10ml/min/min a 2,5 ml/min tamaño de inyección: 0,2 µl por tomamuestras automático

25 Los patrones de alquilbenceno lineal conocidos se examinaron por GC tanto con detección FID como MS. El orden de elución en GC, tiempo de retención, y espectro de masas se compararon entonces con los compuestos preparados en el presente documento. Los isómeros 2-fenilo tienen espectros de masas característicos con picos de peso molecular y 105 uma. De manera similar, los isómeros 3-fenilo tienen un pico en su espectro de masas a 119 uma. Las asignaciones de picos de los materiales preparados en el presente documento se hicieron basándose en su tiempo de retención y espectro de masas. Una cadena de alquilo ramificada con metilo eluye antes que el homólogo lineal correspondiente. Las cadenas alquílicas 2-metil-2-fenilo cuaternarias tienen espectros de masas con un pico de 119 uma, pero eluyen a un tiempo ligeramente distinto que el isómero 3-fenilo.

b. RMN ¹³C para determinar la ramificación y posición del fenilo en muestras de ABLM y ABL

35 Todas las muestras se analizaron por RMN ¹³C en RMN Bruker AVANCE 500 MHz usando un sensor de 5 mm de amplitud de banda. Los parámetros instrumentales importantes se muestran en la tabla 2.

40 Las muestras se prepararon combinando 4,5 gramos de producto con 0,05 gramos de patrón interno de p-dioxano (cada uno pesado hasta los 0,1 mg más próximos). Se transfirieron 0,3 ml de esta mezcla a un tubo de RMN y se disolvieron en 0,2 ml de un disolvente de fijación de cloruro de metileno deuterado. Se añadió acetilacetato de cromo como agente de relajación. Después de la adquisición los espectros se pusieron en fase manualmente, se corrigieron a la línea base y se integraron.

45 Los espectros se pusieron en fase manualmente y se corrigieron a la línea base. El grado de ramificación para cada muestra de ABLM se determinó normalizando todo el espectro RMN ¹³C a 100 (se excluyeron el disolvente y resonancias convencionales internas). Las resonancias de los metilos se identificaron usando experimentos DEPT135 y DEPT90 convencionales. El "porcentaje de carbonos de metilo" se convirtió a ramificaciones medias por molécula por multiplicación por el número medio de carbonos de la muestra (determinado por GC) y sustrayendo 2 (para contar con los metilos o ABL lineales).

Tabla 2 Adquisición de RMN ¹³C y parámetros de proceso

Parámetro de RMN	RMN ¹³ C
Secuencia del pulso de adquisición (PULPROG)	zgig30
Secuencia de pulso desacoplamiento (CPDPRG2)	Waltz16
Modo de adquisición (DIGMOD, AQ MOD)	Digital, qsim
Dominio de tiempo (TD)	64 K
Número de exploraciones (NS)	10 K
Número de exploraciones simuladas (DS)	4
Anchura del espectro (SWH)	23810 Hz
Tiempo de adquisición (AQ)	1,376 s

Retardo del reciclado (D1)	15 s
Ganancia del receptor (RG)	10 K
Anchura del pulso a 90°, Observar (P1)	10,25 μ s
Atenuación del transmisor, Observar (PL1)	7,0 dB
Anchura del pulso a 90°, Desacoplamiento (PCPD2)	100 μ s
Atenuación del transmisor, Desacoplamiento (PL12)	18,72 dB
Puntos del dominio de la frecuencia (SI)	64 K
Ensanchamiento de línea (LB)	1 Hz
Función de la ventana (WDW)	EM
Temperatura de la muestra	28 °C

ABLM cuaternario por RMN ^{13}C

5 Los espectros se pusieron en fase manualmente y se corrigieron a la línea base. El contenido total de ABLM cuaternario se determinó usando el carbono aromático del isómero 2-fenilo y el carbono bencílico los isómeros >2-fenilo. Los desplazamientos químicos respecto a TMS para cada resonancia se muestran en la tabla 3. Los carbonos cuaternarios se verificaron usando experimentos RMN ^{13}C DEPT135 y DEPT90 convencionales. Todos los valores integrales se asignaron respecto al patrón interno de p-dioxano al que se dio un valor arbitrario.

Tabla 3 Localizaciones de resonancia adecuadas para determinación cuaternaria ABLM

<u>Resonancia cuaternaria</u>	<u>Desplazamiento químico (ppm)</u>
1,4-dioxano	67,2
2-fenil (aromático)	149,8
>2-fenilo (bencílico)	40,5-41,5

10 La invención se describe y se ilustra con mayor detalle con referencia a los siguientes ensayos que ilustran las ventajas de ASLM C10 y ASL C10 sobre otras especies de ASL. Los ensayos se realizaron para determinar la eficacia de detergencia intrínseca, tolerancia al Ca^{2+} / turbidez, tensión superficial dinámica/ tolerancia al Ca^{2+} , tensión superficial / edad de la superficie y tolerancia a la sal (NaCl). Además, se compararon las capacidades de eliminación de suciedad en agua fría de las diversas muestras de tensioactivo.

15 1. Eficacia de detergencia intrínseca:

20 Se determinó la eficacia de detergencia intrínseca en laboratorio lavando máquinas a una temperatura de limpieza de 40 °C. Se aplicaron muestras de ensayo comerciales con un pigmento de suciedad sensible a tensioactivos sobre una tela de algodón. El cambio en la reflectividad después del lavado se usó para medir la limpieza. El incremento de blancura se determinó por medio de un reflectómetro. La eficacia limpiadora se expresa como % de blancura. La concentración de tensioactivo fue de 1000 ppm (reflejando el nivel normal de tensioactivo de las condiciones de lavado europeas).

25 El ensayo se llevó a cabo a 4 niveles de dureza: 0, 45, 90 y 180 ppm de Ca^{2+} de dureza. Para cada producto (ASL C1013, C10 ASLM, ASLM C11 y ASLM C1213), se llevaron a cabo mediciones de detergencia 6 veces y se calculó el valor medio. Los resultados se dan en la figura 1 junto con la desviación típica.

2. Tolerancia al Ca^{2+} / turbidez:

30 La tolerancia al ion calcio se determinó por la adición de CaCl_2 a una solución de tensioactivo con una medición de la transparencia de la solución a 20 °C: Se agitan 200 ml de una solución de tensioactivo transparente de 1,0 g/l a 150 rpm en un vaso de precipitados termostatzado. Se añadió una solución de CaCl_2 con 17800 ppm de Ca^{2+} (calculado como CaCO_3 equivalente) a una velocidad de 0,03 ml/min o 2,67 ppm de Ca^{2+} por minuto. La transparencia de la solución se determinó usando un fotoelectrodo Mettler DP550 y se registró automáticamente. La medición se continuó hasta una concentración final de Ca^{2+} de 350 ppm. Los experimentos se llevaron a cabo tanto a 25 °C como 40 °C.

La figura 2 compara la tolerancia al ion calcio de ASLM C10 con el ASL comercial (Solfodac® AC-3-H), así como mezclas al 70/30% en peso y 90/10% en peso de ASLM C10 con ASL comercial a 20 °C.

5 La figura 3 compara la tolerancia al agua dura de ASLM C10 con ASL C1013, y mezclas al 10/90% en peso, 30/70% en peso y 50/50% en peso de ASLM C10 y ASL C1013 a 20 °C. La figura 4 muestra los resultados obtenidos para los mismos experimentos, llevados a cabo a 40 °C.

3. Tensión superficial dinámica / tolerancia al Ca²⁺:

10 Se hizo circular continuamente una solución del tensioactivo de 500 ml de con una bomba de pulso libre (Ismatec BVP-2, cabezal de bomba 1409601) a través de una vasija y una célula de medición. La tensión superficial dinámica se midió con un Lauda MPT2 (tensiómetro de presión de burbuja) a una velocidad de flujo de aire constante de 20 mm³/s. La edad de la superficie real varía dependiendo de la tensión superficial pero está en el orden de magnitud de 0,1 s. La vasija se termostató y se agitó la solución a 300 rpm. Se añadió una solución de CaCl₂ con 17800 ppm
15 de Ca²⁺ (calculado como CaCO₃ equivalente) a la vasija a una velocidad de 0,075 ml/min o 2,67 ppm de Ca²⁺ por minuto. La medición se continuó hasta una concentración final de Ca²⁺ de 350 ppm.

La figura 5 muestra las cualidades de tensión superficial de ASL C10 y ASLM C10 a concentraciones de Ca²⁺ a 50 ppm, y por encima, comparadas con otras especies de ASL, específicamente ASL C1013 y Sulfodac® AC-3-H.

20 Las figuras 6 y 7 comparan la actividad interfacial (tensión superficial) con relación a la edad de la superficie, de las muestras de tensioactivo puro (ASLM C10, Sulfodac® y C1013 ASL) así como el comportamiento de mezclas de ASLM C10 y otras especies de ASL, a 25 °C y 90 ppm de Ca²⁺. Para ambos ejemplos la edad de la superficie se redujo paso a paso de 10 s hasta 0,01 s.

25 La figura 6 muestra mezclas al 10% en peso, 30% en peso y 50% en peso de ASLM C10 con ASL comercial (Solfodac® AC-3-H), comparadas con las muestras puras. La figura 7 presenta los resultados obtenidos para una mezcla al 50% en peso de ASLM C10 y C1013 ASL, comparados con las muestras puras.

30 4. Tensión superficial / edad de la superficie:

La tensión superficial dinámica de una solución de tensioactivo con una concentración de 1,0 g/l se midió con un tensiómetro de presión de burbuja Lauda MPT 2 a 25 °C y 40 °C. La concentración de Ca²⁺ se mantuvo constante a 180 ppm para todos los experimentos. Se redujo la edad de la superficie paso a paso de 10 s hasta 0,01 s para
35 todos los experimentos.

La figura 8 compara la actividad interfacial (tensión superficial) de mezclas de 10% en peso, 30% en peso y 50% en peso ASLM C10 con ASL comercial (Solfodac® AC-3-H) a 25 °C, así como para ASLM C10 puro y muestras de Sulfodac. También se evaluaron mezclas al 10% en peso y 50% en peso de ASLM C10 con ASL C1013, así como
40 ASLM C10 y ASL C1013 puros a 25 °C. Los resultados se muestran en la figura 9. Las figuras 10 y 11 muestran los resultados obtenidos cuando se repitieron los mismos experimentos a 40 °C.

5. Tolerancia a la sal (NaCl):

45 Se agitaron 200 ml de una solución transparente de un tensioactivo de 1,0g/l a 150 rpm en un vaso de precipitados termostató a 20 °C. Se añadió una solución al 25% de NaCl a una velocidad de dosificación de 1 ml/min. La transparencia de la solución se determinó usando un fotoelectrodo Mettler DP550. Los resultados para ASLM C10 se comparan con Solfodac® AC-3-H en la figura 12.

50 6. Eficacia de detergencia en agua fría: capacidad de eliminar suciedad sólida

Se usó una herramienta de inmersión en suciedad para medir la capacidad de diversas soluciones de tensioactivo para eliminar suciedad de manteca sólida de tejido de algodón impregnado de suciedad. El procedimiento consistió en las siguientes etapas:

- 55
- Se pesaron fragmentos de tejido de algodón redondos convencional de 30 mm (testigos), usados comúnmente para medir la humectación del algodón y entonces se sumergieron en manteca fundida, que añadieron aproximadamente 200 mg de suciedad de manteca fundida a cada testigo; los testigos se dejaron secar al aire y entonces se volvieron a pesar para determinar el peso de suciedad en cada testigo de tela.
 - 60 • Las soluciones de tensioactivo de ensayo se contuvieron en frascos de vidrio individuales de 250 ml de boca ancha, todos los frascos se colocaron en un baño de temperatura controlada ajustada a 16 °C.
 - 65 • Los testigos ensuciados se sujetaron por pinzas de cocodrilo de metal unidas a una gradilla diseñada para mover testigos dentro y fuera de las soluciones de ensayo, dirigidas por un motor basado en vacío.

- Todos los testigos se bajaron simultáneamente en sus respectivas soluciones de tensioactivo durante un periodo de 1 hora, y entonces se metieron dentro y fuera de las soluciones de ensayo 200 veces a una velocidad de 1 inmersión/1,5 segundos. Las soluciones de ensayo se sustituyeron entonces por agua destilada y los testigos se sumergieron de nuevo 200 veces, a una velocidad de 1 inmersión/1,5 segundos, para aclarar la solución de tensioactivo que queda de los testigos.

- Los testigos se secaron al aire durante 24 horas y se volvieron a pesar para determinar el cambio en peso que ocurrió como resultado de ser sumergidos en las soluciones de tensioactivo.

La capacidad de ASLM C10 de cadena corta para facilitar la detergencia en agua fría se examinó comparando su eficacia frente a “detergente de lavandería líquido de agua fría Tide™” disponible de Procter & Gamble, que es un detergente de lavandería líquido líder en Norteamérica que está diseñado (y anunciado) para una eficacia de detergencia en agua fría. Las soluciones de ensayo consistieron en lo siguiente:

- Solución de ensayo 1, etiquetada como "DET" consistía en un 0,1% de detergente de lavandería líquido activo (descrito anteriormente), diluido con agua destilada que contiene 0,01 molar de cloruro de sodio (para tamponar la fuerza iónica) y 50 mg de calcio (como CaCO₃, para representar la dureza del agua), y ajustado con hidróxido de sodio para alcanzar un pH igual a 8. La composición del detergente se examinó y determinó que tenía un contenido activo global de tensioactivo de 33,5%, que se usó para producir una solución activa al 0,1%.

- Solución de ensayo 2, etiquetada como "DET: ASL C1114 de bajo contenido de 2-fenilo" consistía en una mezcla 1:1 (0,05% en peso de cada ingrediente), en la que el ASL C1114 de bajo contenido de 2-fenilo representa el ASL C12-medio comercial convencional; la solución de ensayo se ajustó por fuerza iónica, dureza del agua y pH tal como se ha descrito anteriormente para la solución de ensayo 1.

- Solución de ensayo 3, etiquetada como "DET: ASLM C10" consistía en una mezcla 1:1 (0,05%, en peso de cada ingrediente), en la que el ASLM C10 consistía en un alquilbencenosulfonato hecho de un alquilbenceno C10 que tiene un contenido de isómero 2-fenilo mayor del 80%, y que tiene una ramificación mayor del 40% (en su mayor parte metilo) junto con la cadena de alquilo; la solución de ensayo se ajustó por fuerza iónica, dureza del agua y pH, tal como se ha descrito anteriormente para la solución de ensayo 1.

- Solución de ensayo 4, etiquetada como "DET: C10 ASL" consistía en una mezcla 1:1 (0,05%, en peso de cada ingrediente), en la que el ASL C10 consistía en un alquilbencenosulfonato hecho de un alquilbenceno C10 que tiene un contenido de isómero 2-fenilo de aproximadamente el 70%, y que tiene una cantidad insignificante de ramificaciones a lo largo de la cadena de alquilo; la solución de ensayo se ajustó por fuerza iónica, dureza del agua y pH tal como se ha descrito anteriormente para la solución de ensayo 1.

Las soluciones de ensayo se examinaron posteriormente tal como se ha descrito en el protocolo de ensayo, dado anteriormente. Los resultados se muestran en la figura 13.

7. Uso y aplicaciones

Se dan a continuación ejemplos de formulación típicos para usar el ASLM de esta invención en limpiadores (ejemplo 7.1), líquidos de limpieza (ejemplo 7.2), líquidos de lavandería (ejemplo 7.3), polvos de lavandería (ejemplo 7.4), fluidos para sondeos (ejemplo 7.5), fluidos fracturantes (ejemplo 7.6) y aplicaciones RAM (ejemplo 7.7).

Ejemplo 7.1: Limpiador

MLAS C10, sal de Na	3%
C13 alcohol etoxilato-9EO	4%
Butildiglicol	6%
Citrato de sodio deshidratado	2%
agua, aceite perfumante, colorante, conservante	hasta 100

Ejemplo 7.2: Líquido para lavado

MLAS C10, sal de Na	12%
Lauril éter sulfato de sodio, 70%	10%
Cocoamidopropilbetaína, 30%	6%

ES 2 550 669 T3

agua, aceite perfumante, colorante, cloruro de sodio, conservante	hasta 100
---	-----------

Ejemplo 7.3 Líquido de lavandería (HDL)

alcohol C1215 etoxilato-7EO	15%
MLAS C10, sal de Na	12%
Ácido graso de coco	5%
KOH acuoso al 50% a pH 8,5	
Citrato-Na	3%
Fosfonato-Na	1%
Cumenosulfonato de sodio 40%	4%
Propilenglicol	5%
agua, aceite perfumante, colorante, conservante	hasta 100

Ejemplo 7.4: Polvos de lavandería

5

Composición	A	B
Zeolita A	27%	-
Fosfato-Na (STPP)	-	20%
C10-C13 LAS, sal de Na	4%	8%
MLAS C10, sal de Na	4%	8%
Polvo de jabón (sal de Na, a base de sebo)	1%	3%
Alcohol C1214 etoxilato-7EO	4%	-
Policarboxilato	3%	-
Disilicato de sodio	5%	10%
Carbonato de sodio	-	15%
Citrato de sodio	2%	-
Percarbonato de sodio	18%	-
Tetraacetiletilendiamina (TAED)	4%	-
Carboximetilcelulosa	1%	1%
Enzimas	2%	-
Sulfato de sodio	hasta 100%	hasta 100%
Composición A: Formulación de polvo con aditivo de zeolita (libre de fosfato) Composición B: Formulación de polvo con aditivo de fosfato		

Ejemplo 7.5: Fluido para sondeo no acuoso de emulsión invertida 80/20 (densidad relativa 1,56)

Componente	Cantidad (% en peso)
Aceite de base sintético de fluido para sondeo	30%
Organoarcilla	1%

ES 2 550 669 T3

Caliza	1,5%
Emulsionante primario	1,5%
MLAS C10, sal de Na	1%
Salmuera al 25% de CaCl ₂	13,5%
Barita	51,5%

Ejemplo7.6: Fluido fracturante en suspensión activa al 45% de goma de guar

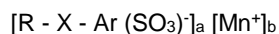
Componente	Cantidad (% en peso)
Aceite de base sintético	52%
MLAS C10, sal de Na	1%
Organoarcilla	2%
Goma de guar	45%

5 Ejemplo7.7: Composición para flujo de recuperación mejorada de petróleo de polímero tensioactivo alcalino

Componente	Cantidad (% en peso)
MLAS C10, sal de Na	0,10%
C6 Alcohol etoxilato - 3,5 EO	0,20%
NaOH al 50%	1,0%
Polímero de poli(acrilamida)	0,125%
Agua	hasta 100%

REIVINDICACIONES

1. Una composición tensioactiva que comprende moléculas de alquilarilsulfonato en la que más del 30% en peso de las moléculas de alquilarilsulfonato de la composición tensioactiva son independientemente entre sí una o más especies de la fórmula:



en la que:

X es una cadena de hidrocarbilo alifática acíclica lineal;
 R está unido a un átomo de carbono no terminal de X y se selecciona de H y grupos alquilo C1, C2 y C3;
 X y R juntos tienen 10 átomos de carbono;
 Ar es fenilo;
 M es un catión,
 n se selecciona de 1, 2 y 3; y
 a y b se seleccionan de modo que la molécula de alquilarilsulfonato es eléctricamente neutra,
 en la que más del 20% en peso de las moléculas de alquilarilsulfonato de la composición tensioactiva tienen un R que es metilo y
 en la que más del 40% en peso de las moléculas de alquilarilsulfonato de la composición tensioactiva tienen el grupo fenilo unido al átomo de carbono que está unido a cualquiera de los dos átomos de carbono terminales de X (la posición beta en la cadena de hidrocarbilo X).

2. La composición tensioactiva de acuerdo con la reivindicación 1, en la que más del 40% en peso, preferentemente más del 50% en peso, de las moléculas de alquilarilsulfonato de la composición tensioactiva son especies de la fórmula tal como se ha descrito en la reivindicación 1.

3. La composición tensioactiva de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, que además comprende uno o más aditivos seleccionados del grupo que consiste en:

- a. coadyuvantes tensioactivos
- b. polímeros solubles en agua
- c. enzimas
- d. aditivos
- e. blanqueantes
- f. ácidos
- g. bases y
- h. fragancias.

4. La composición tensioactiva de acuerdo con la reivindicación 3, que comprende otras especies de alquilarilsulfonato, especies o mezclas isoméricas de especies de alquilarilsulfonato, por ejemplo una mezcla isomérica de moléculas que tienen una cadena de hidrocarbilo alifática acíclica (hidrófoba) con de 9 a 14 átomos de carbono por molécula, o que tienen el mismo número de átomos de carbono C11 a C14 en su cadena hidrófoba.

5. La composición tensioactiva de acuerdo con la reivindicación 4, que comprende especies de alquilarilsulfonato como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, y otras especies de alquilarilsulfonato en una proporción mayor que 30:70, preferentemente mayor que 30:70 y hasta una proporción de 50:50.

6. El uso de una composición tensioactiva como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, como un tensioactivo en una solución acuosa.

7. El uso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la solución acuosa tiene una alta concentración de Ca^{2+} o Mg^{2+} por encima de 50 ppm (basado en peso/peso).

8. El uso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la solución acuosa tiene una concentración de NaCl por encima del 3% en peso.

9. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en el que la solución acuosa está a una temperatura de 5 a 65 °C.

10. Uso de una composición tensioactiva como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, como un detergente de lavandería, especialmente un detergente de lavandería para eliminar suciedad sólida en condiciones de agua fría de 10 a 40 °C.

11. Uso de una composición tensioactiva como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en un campo petrolífero y aplicación de recuperación mejorada de petróleo (RMP), seleccionada del grupo que consiste en

un tensioactivo RAM, mejorador de reflujo, agente humectante, dispersante, agente emulsionante, fluido de perforación, fluido fracturante, fluido espaciador, limpiador de detrito de sondeos, limpiador de pozos y espumante para fluidos para sondeo.

5 12. Uso de una composición tensioactiva como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en aplicaciones de trabajado del metal, seleccionada del grupo que consiste en un agente dispersante, agente anti-oxidado, lubricante de refrigeración, agente neutralizante, aceite básico o sulfonato superbásico, tal como sales de calcio.

10 13. Uso de una composición tensioactiva como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en procesado textil, pinturas, tintas, recubrimientos y adhesivos, polimerización de emulsiones, dispersantes de pigmento y auxiliares de humectación, y formulaciones para la protección de cosechas.

15 14. Una composición que comprende moléculas de alquilarilo en la que más del 30% en peso de las moléculas de alquilarilo de la composición son de la fórmula:



en la que:

20 X es una cadena de hidrocarbilo alifática acíclica lineal
R está unido a un átomo de carbono no terminal de X y se selecciona de H y grupos alquilo C1, C2 y C3;
X y R juntos tienen 10 átomos de carbono o ambos;
Ar es fenilo;
25 en la que más del 20% en peso de las moléculas de alquilarilo de la composición tensioactiva tienen un R que es metilo y
en la que más del 40% en peso de las moléculas de alquilarilo de la composición tensioactiva tienen el grupo fenilo unido al átomo de carbono que está unido a cualquiera de los dos átomos de carbono terminales de X (la posición beta en la cadena de hidrocarbilo X).

30 15. La composición de acuerdo con la reivindicación 14, que comprende moléculas de alquilarilo en la que más del 40% en peso, preferentemente más del 50% en peso, de las moléculas de alquilarilo de la composición son de la fórmula tal como se ha descrito en la reivindicación 14.

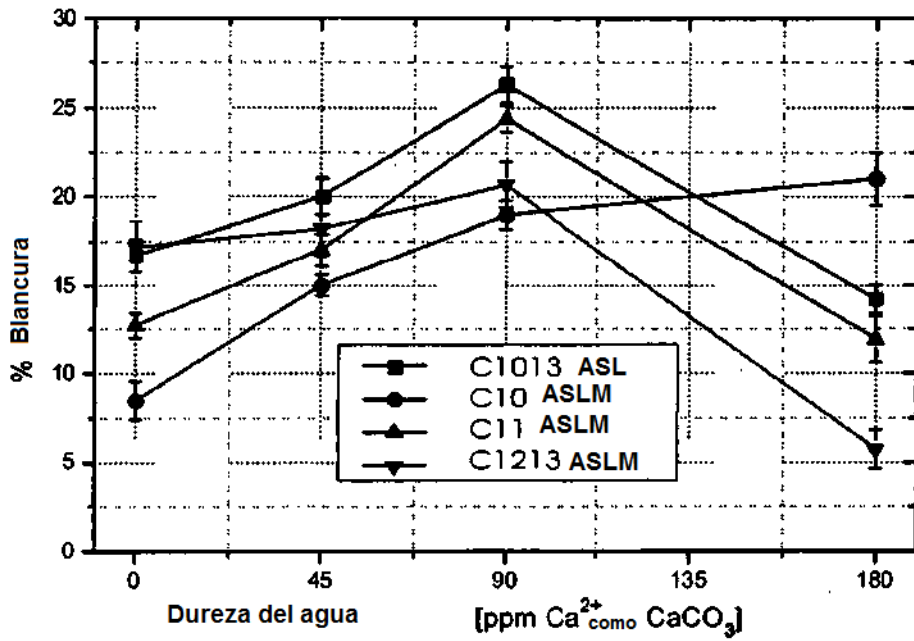


Fig. 1

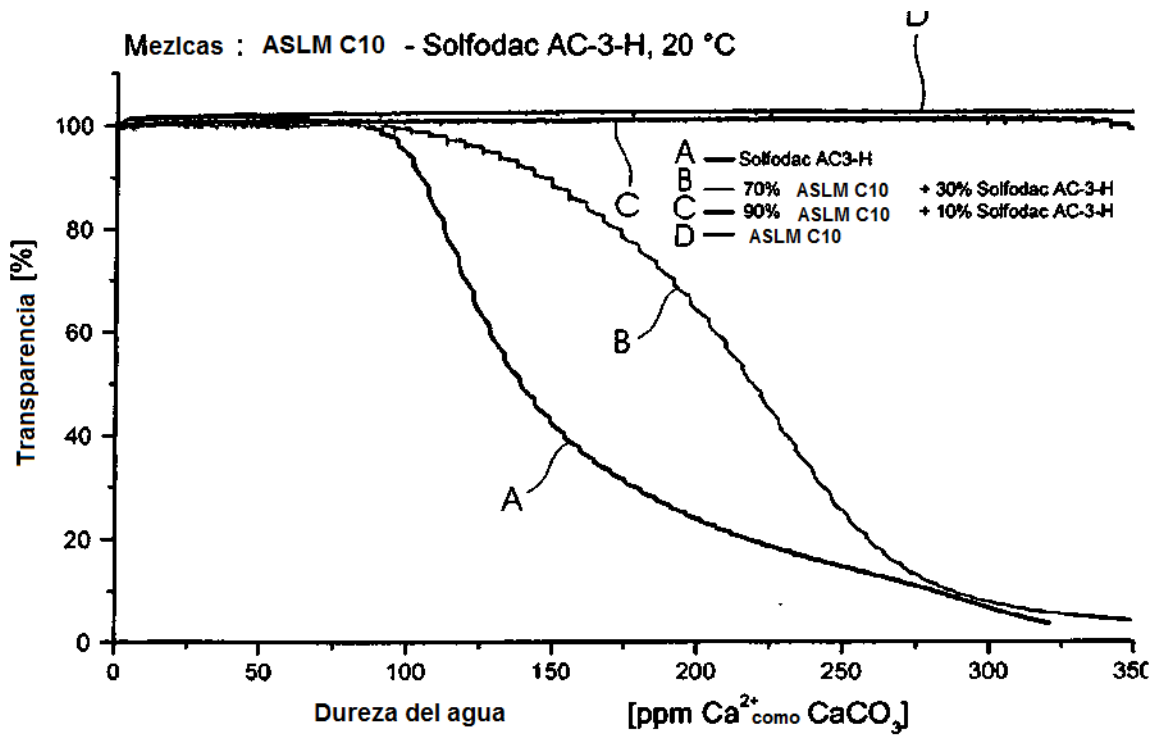


Fig. 2

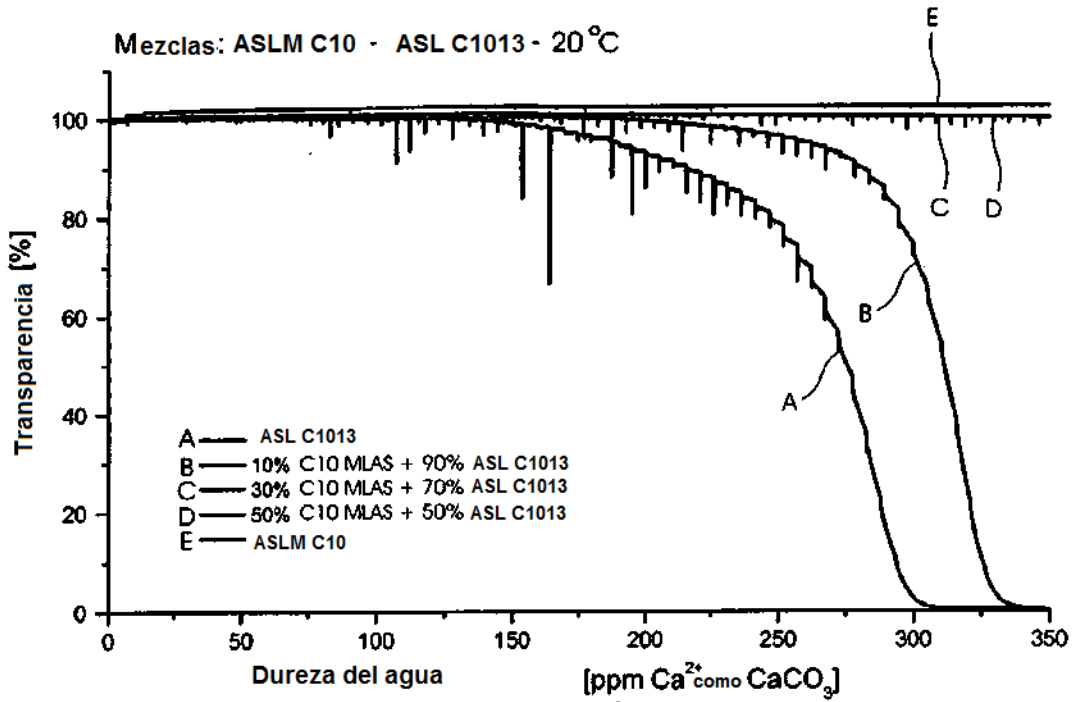


Fig. 3

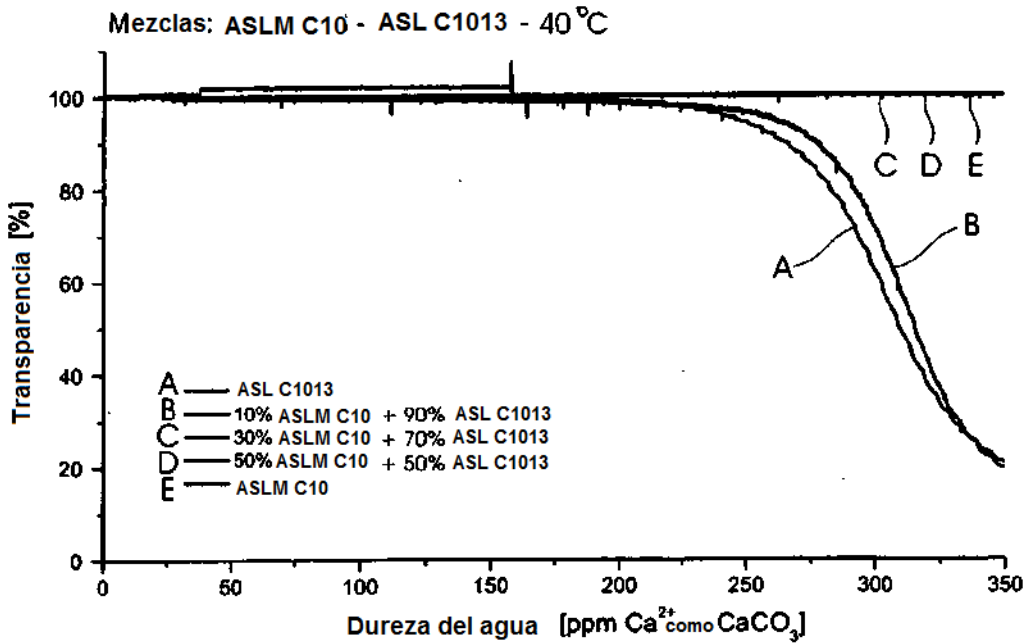


Fig. 4

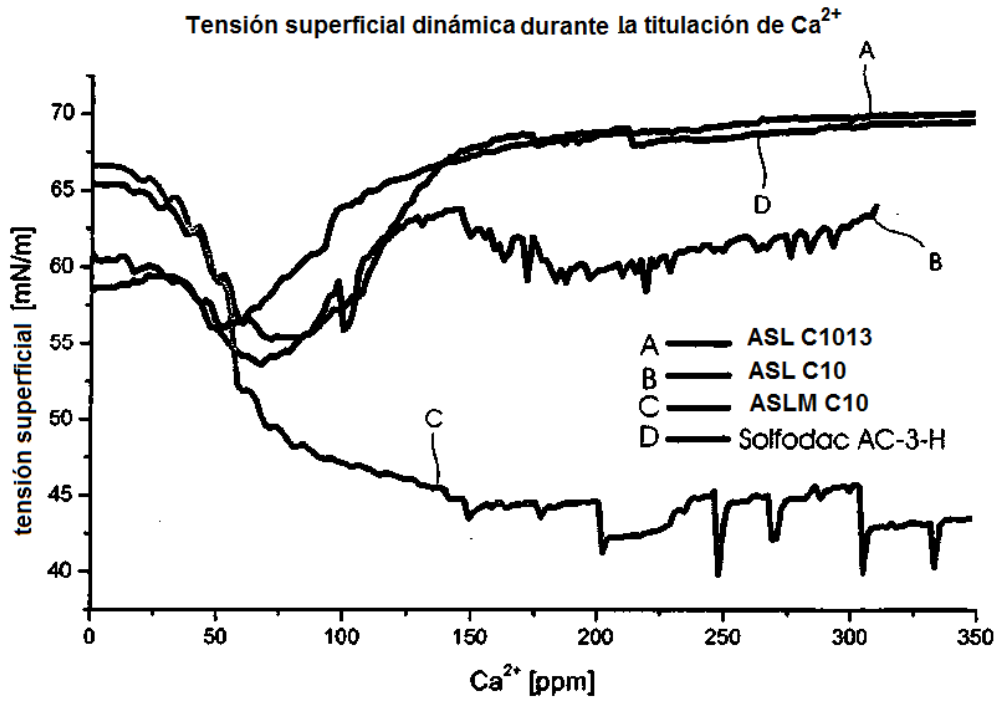


Fig. 5

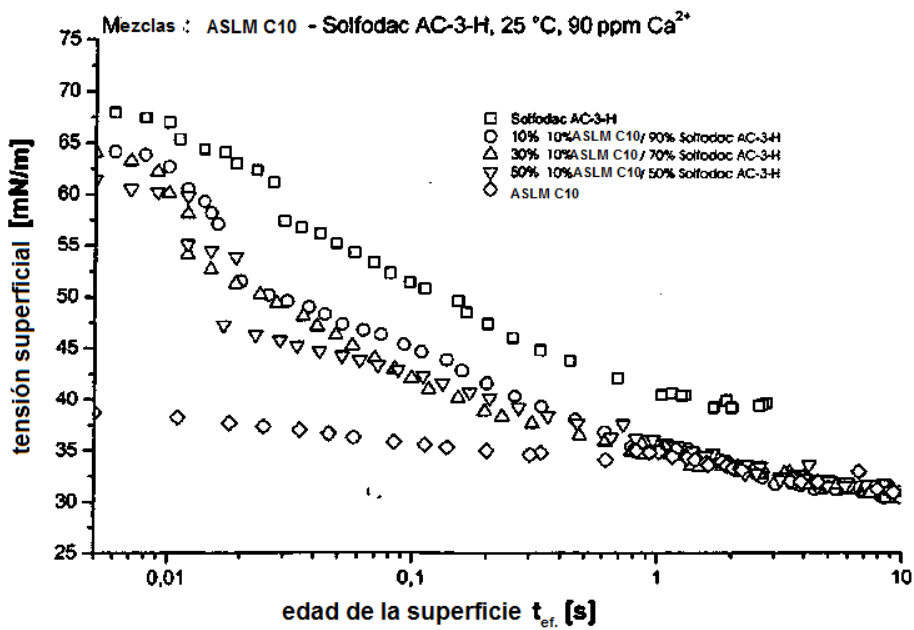


Fig. 6

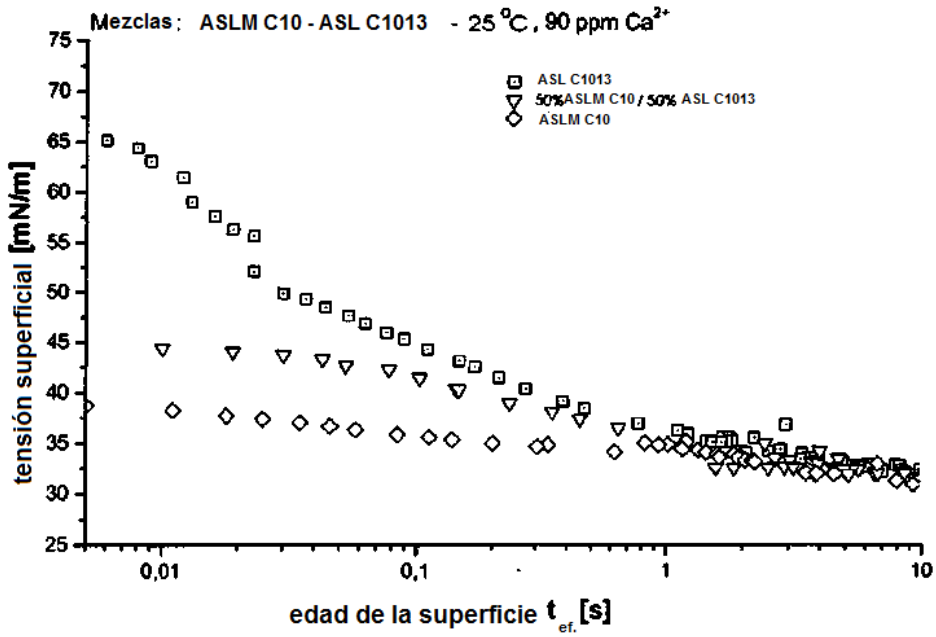


Fig. 7

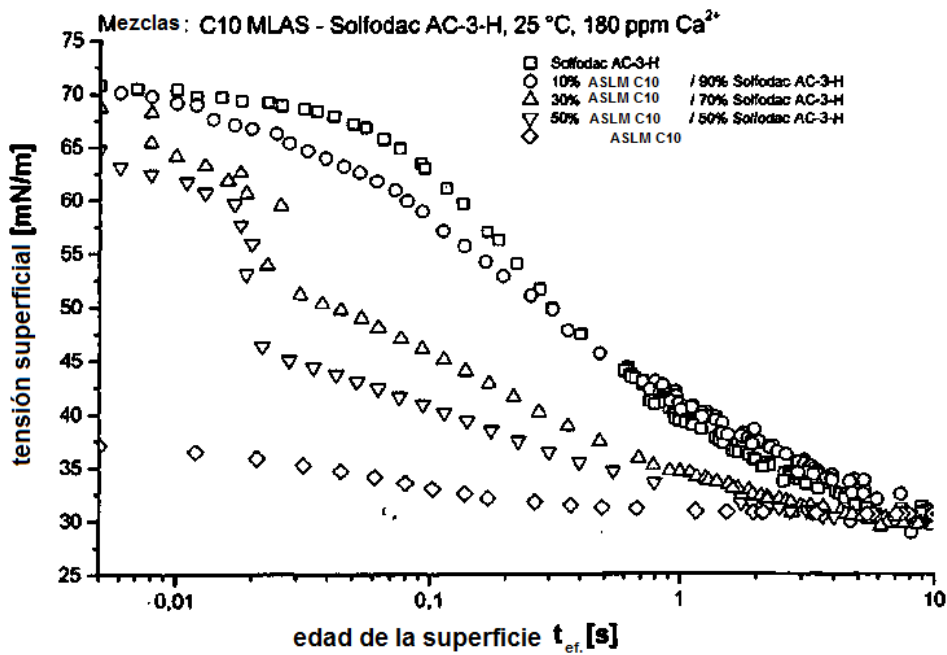


Fig. 8

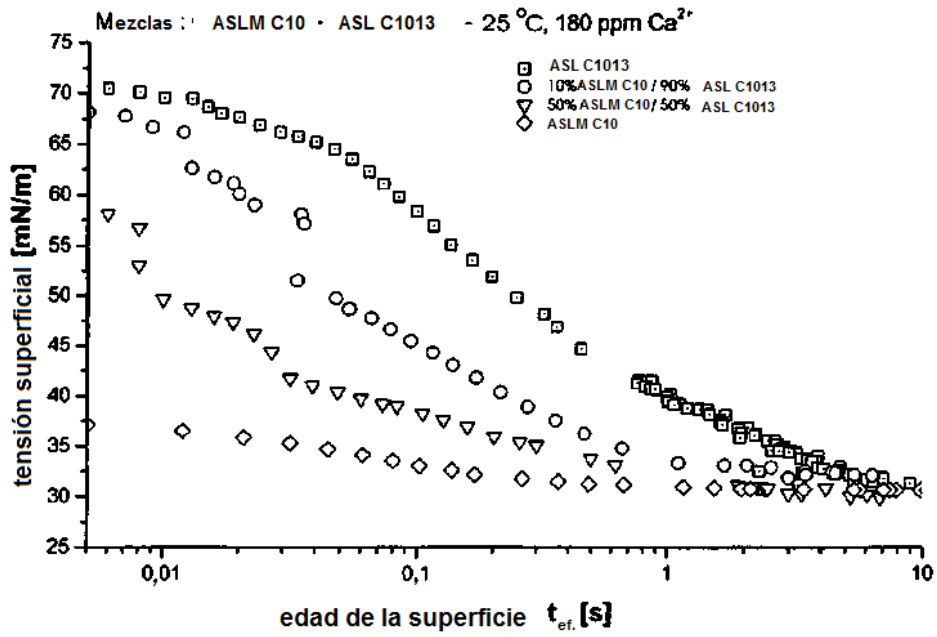


Fig. 9

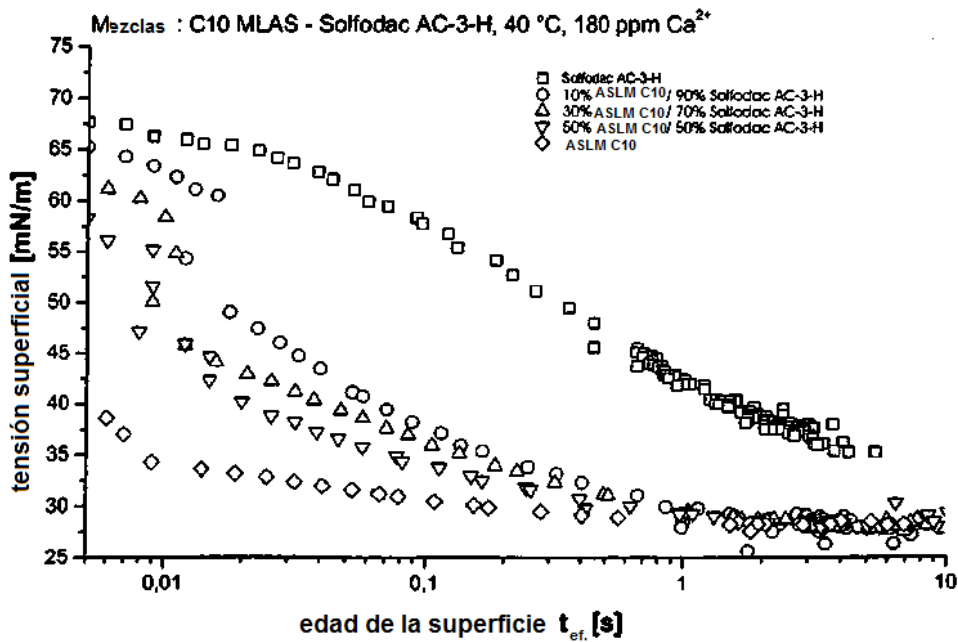


Fig. 10

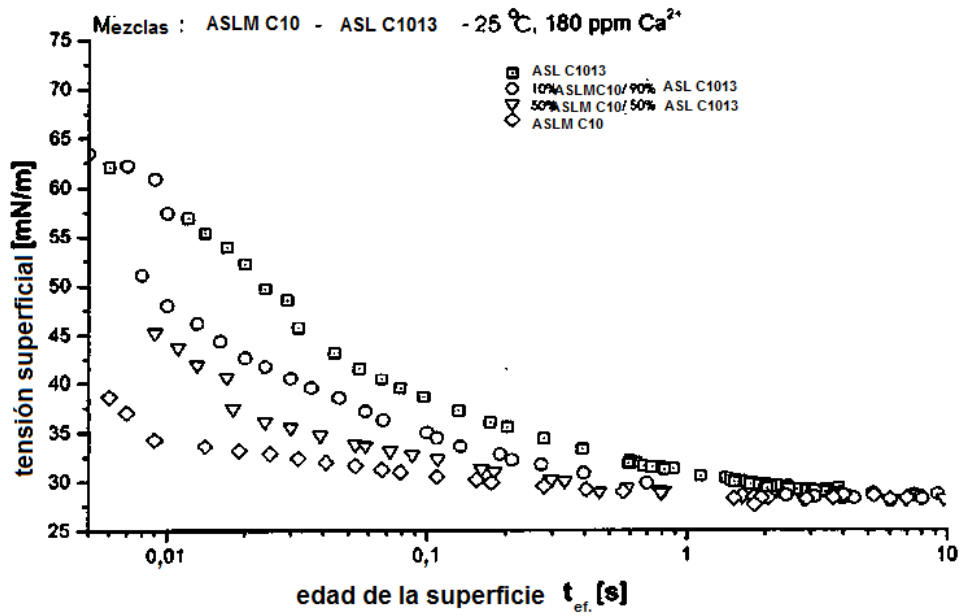


Fig. 11

Tolerancia a la sal de ASL(M)

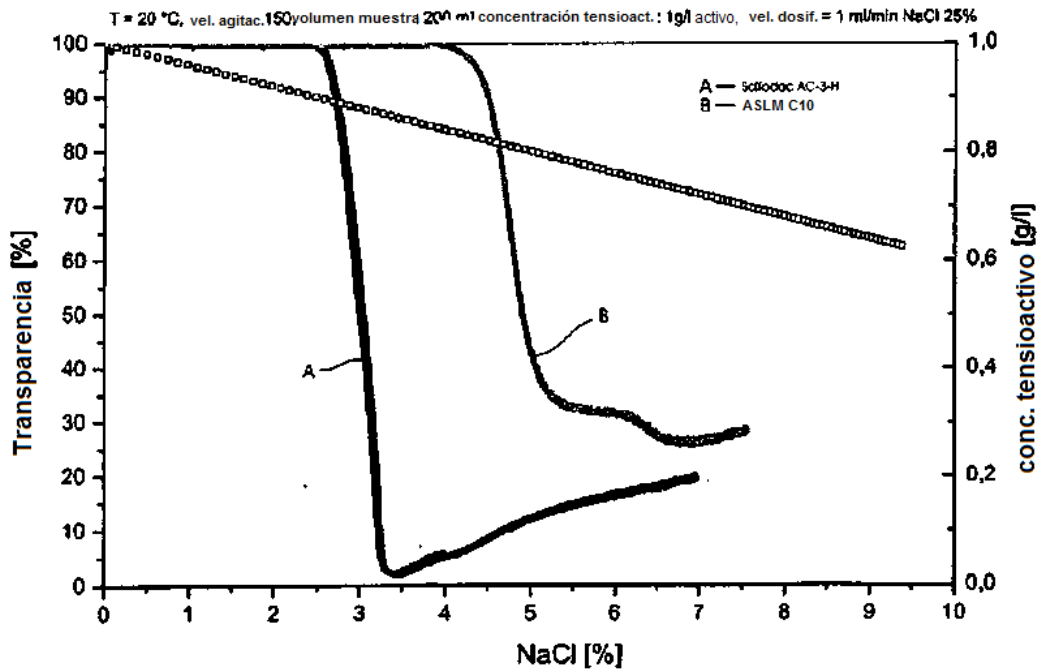


Fig. 12

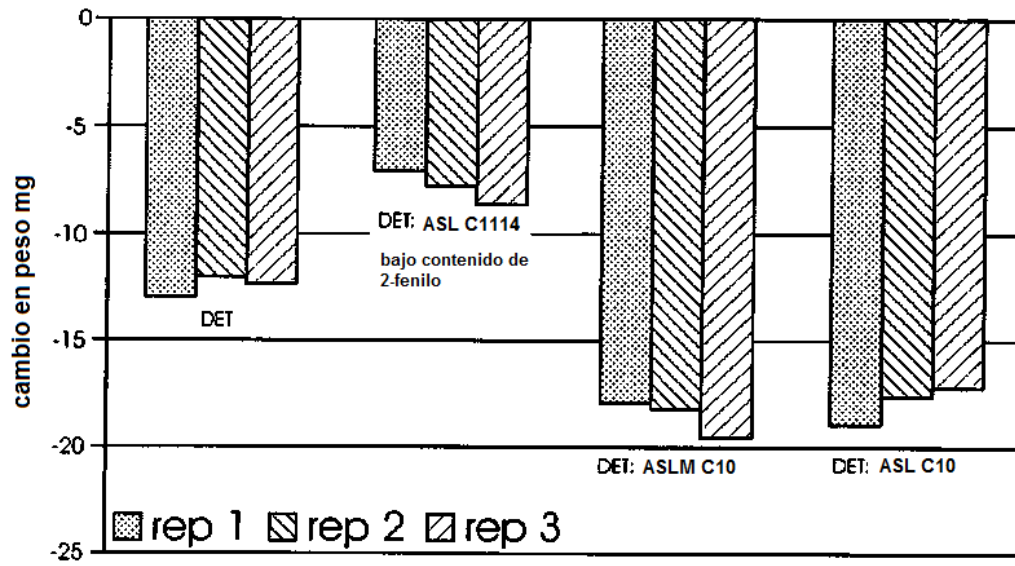


Fig. 13