

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 601 981**

51 Int. Cl.:

C07C 2/66 (2006.01)

C11D 1/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.10.2004 PCT/EP2004/012280**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.05.2005 WO05042448**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.10.2004 E 04791040 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.08.2016 EP 1682467**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de compuestos de alquilarilo y sus sulfonatos**

30 Prioridad:

29.10.2003 DE 10350333

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

16.02.2017

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**BOTTKE, NILS;
BENFER, REGINA;
BOSCH, MARCO;
NARBESHUBER, THOMAS;
STEINBRENNER, ULRICH y
STEPHAN, JÜRGEN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 601 981 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

Procedimiento para la preparación de compuestos de alquilarilo y sus sulfonatos

5 La presente invención se refiere a procedimientos para la preparación de compuestos de alquilarilo y sulfonatos de alquilarilo, a los alquilarilos y sulfonatos de alquilarilo que pueden obtenerse de acuerdo con estos procedimientos, al uso de éstos en calidad de tensioactivos, preferentemente en productos para lavandería y limpieza, y a detergentes para lavandería y limpieza que los contienen.

10 Los sulfonatos de alquilobenceno (ABS) se emplean desde hace mucho tiempo como tensioactivos en productos para lavandería y limpieza. Después de que al principio se usaron tales tensioactivos a base de sulfonatos de tetrapropileno-benceno, que sin embargo eran poco biodegradables, en lo sucesivo se produjeron y se utilizaron sulfonatos de alquilo o benceno (LAS) tan lineales como era posible. Los sulfonatos de alquilo o benceno lineales no presentan, sin embargo, perfiles de propiedades suficientes en todos los campos de aplicación.

15 Por ejemplo, sería ventajoso mejorar sus propiedades de lavado en frío o sus propiedades en agua dura. Igualmente deseable es la facilidad de formulación, dada por la viscosidad de los sulfonatos y su solubilidad. Estas propiedades mejoradas presentan compuestos muy poco ramificados o mezclas de compuestos muy poco ramificados con compuestos lineales, aunque en tal caso tiene que lograrse la medida correcta de ramificación y/o la medida correcta de mezcla. Ramificaciones demasiado grandes perjudican la biodegradabilidad de los productos. Productos demasiado lineales influyen negativamente la viscosidad y la solubilidad de los sulfonatos.

20 Además, la proporción de fenil-alcanos terminales (2-fenilalcanos y 3-fenilalcanos) a fenil-alcanos internos (4-, 5-, 6- etc. fenilalcanos) desempeña un papel para las propiedades del producto. Una fracción de 2-fenilo de aproximadamente 20 - 40 % y una fracción de 2- y 3-fenilo de aproximadamente 40 - 60 % pueden ser ventajosas respecto de la calidad del producto (solubilidad, viscosidad, propiedades de lavado, biodegradabilidad).

25 Para la preparación de alquilo-bencenos ligeramente ramificados (MLAB) se hace reaccionar, por ejemplo, una mezcla de olefinas ligeramente ramificadas con benceno en presencia de un catalizador de alquilación. La posición del grupo fenilo se determina en este caso por la selectividad de forma del catalizador. Las zeolitas del tipo de estructura de mordenita reaccionan con aproximadamente 85 % preferiblemente para proporcionar 2-fenilalquenos, se forma aproximadamente 15 % de 3-fenilalcano, véase Wang et al. Catal. Letters 2001, 76, 1-2.

Los tensioactivos con contenidos muy altos de 2- y 3-fenilo pueden presentar la desventaja esencial de que sufre la capacidad de procesamiento de los productos por un fuerte incremento de la viscosidad de los sulfonatos.

30 Además, puede producirse un comportamiento de solubilidad no óptimo. De esta manera, por ejemplo, el punto Krafft de una solución de LAS con fracciones muy altas o muy bajas de 2- y 3-fenilo es hasta en 10-20 °C superior que en el caso de la elección óptima de la fracción de 2- y 3-fenilo.

35 En el documento WO 03/029172 se describen procedimientos para la preparación de compuestos de alquilarilo en los cuales las mezclas de olefina de C₄ que provienen de corrientes de LPG, LNG o MTO se convierten en olefinas de C₁₀₋₁₂ mediante metátesis y dimerización que luego se emplean para la alquilación de hidrocarburos aromáticos. Mediante el procedimiento se obtienen compuestos de alquilarilo parcialmente ramificados los cuales deben tener propiedades ventajosas al emplearse como tensioactivos.

40 El documento DE-A-100 39 995 se refiere a procedimientos para la preparación de sulfonatos de alquilarilo que se obtienen mediante metátesis de dos etapas de olefinas de C₄ a olefinas de C₁₀₋₁₂, seguida por alquilación de compuestos aromáticos y sulfonación y neutralización subsiguientes. Como fuentes para las olefinas de C₄ se listan procedimientos de craqueo tales como craqueo de vapor o craqueo de FCC o la deshidrogenación de butanos o la dimerización de eteno. En los procedimientos mencionados de último, mediante métodos corrientes tales como extracción o hidrogenación selectiva pueden retirarse dienos, alquilos o eninos antes de la metátesis.

45 El documento DE-A-100 59 398 se refiere asimismo a un procedimiento para la preparación de sulfonatos de alquilarilo en el cual en el medio estadístico se hacen reaccionar olefinas de C₁₀₋₁₄, preponderantemente mono-ramificadas, con un hidrocarburo aromático en presencia de un catalizador de alquilación que contiene zeolita del tipo faujasita. Las olefinas de C₁₀₋₁₄ pueden obtenerse mediante metátesis, extracción, síntesis de Fischer-Tropsch, dimerización o isomerización.

Las olefinas empleadas hasta ahora para la alquilación tienen parcialmente un grado de ramificación demasiado alto o demasiado bajo, o bien dar lugar a una proporción no óptima de fenilo-alcanos terminales a internos.

50 Es objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento para la preparación de compuestos de alquilarilo y sulfonatos de alquilarilo que son ramificados al menos parcialmente y, por lo tanto, tienen propiedades ventajosas para el empleo en detergentes para lavandería y limpieza frente a los compuestos conocidos. Principalmente deben tener un perfil adecuado de propiedades de biodegradabilidad, insensibilidad frente a la

dureza del agua, solubilidad y viscosidad durante la producción y al usarse. Además, los sulfonatos de alquilo-arilo deben poder producirse de manera económica.

5 El objetivo se logra según la invención mediante un procedimiento para la preparación de compuestos de alquilarilo mediante la reacción de una mezcla de monoolefinas de C_{10-14} con un hidrocarburo aromático en presencia de un catalizador de alquilación para la formación de compuestos alquilo o aromáticos y dado el caso la sulfonación y neutralización subsiguientes de los compuestos de alquilarilo en los cuales en promedio en las mono-olefinas de C_{10-14} se encuentran más de 0 % y hasta 100 % de ramificaciones de metilo en la cadena de carbono más larga y menos de 10 % de las ramificaciones de metilo están presentes en la posición 2, 3 y 4, calculado partiendo desde los extremos de cadena de la cadena de carbono más larga y las monoolefinas de C_{10-14} tienen respectivamente a o
10 sumo una ramificación de metilo.

El procedimiento de la invención ofrece la ventaja esencial de que el empleo de la mezcla única de olefinas, después de la alquilación de un compuesto aromático, la sulfonación y la neutralización proporcionan un tensioactivo que se caracteriza por una combinación de propiedades de aplicación sobresalientes (solubilidad, viscosidad, estabilidad frente a la dureza del agua, propiedades de lavado, biodegradabilidad). Respecto de la biodegradabilidad de sulfonatos de alquilarilo, son particularmente ventajosos los compuestos que se adsorben menos fuerte en el lodo de clarificación que el LAS convencional.

En el paso de alquilación hay una isomerización de esqueleto de la olefina, por ejemplo una migración del grupo alquilo. La estructura de ramificación de la mezcla de olefinas empleada se diferencia de aquella en la cadena lateral de los isómeros MLAB resultantes, es decir el tipo y la posición de las ramificaciones pueden modificarse durante la alquilación. Sin embargo, el grado de ramificación se mantiene sustancialmente.

De acuerdo con la invención se ha encontrado que para la preparación de alquilbencenos (MLAB) ligeramente ramificados es importante no solamente la fracción de olefina sencillamente ramificada con metilo, y con esto el grado de ramificación en la alquilación, sino también la posición de los grupos metilo. La ausencia sustancial, preferiblemente completa de ramificaciones de 2-, 3- y 4-metilo en la olefina de partida ha demostrado ser particularmente favorable para la calidad del producto del MLAB, y también para el tiempo de vida del catalizador de alquilación.

En este caso no es relevante dónde está el enlace doble en la olefina ya que éste se isomeriza en las condiciones de alquilación. En el contexto de esta solicitud, y apartándose de las reglas de la IUPAC, con "ramificación de metilo en la posición 2", por ejemplo, se pretende describir todos los alquenos que después de hidrogenación se convierten en alcanos que de acuerdo con las reglas de la IUPAC (referencia: por ejemplo "Hellwinkel") pertenecen a los 2-metil-alcanos. De esta manera, por ejemplo, 2-metilundec-2-eno se equipara a 10-metilundec-2-eno, pero también, por ejemplo, a 10-metilundec-4-eno. Algo análogo se aplica para las ramificaciones de metilo en la posición 3 y 4 a lo largo de o en la cadena de carbono más larga. En la reacción de metil-alcanos con benceno en presencia de un catalizador de alquilación ocurre solamente en una pequeña medida una reestructuración del esqueleto. De modo predominante se forman los alquilbencenos cuaternarios 2-metil-2-fenilalcano y 3-metil-3-fenilalcano.

Se sabe que las estructuras de este tipo tienen sólo una baja biodegradabilidad y por lo tanto su presencia disminuye la calidad del producto; cf. documentos WO 99/05244 y WO 02/092737.

El uso de 4-metil-alquenos (alquilenos con residuo alquílico en posición 4, considerado desde un extremo de la cadena más larga del carbono) en la alquilación conduce a una rápida desactivación del catalizador. Mediante la formación de 4-metil-4-fenil-alcanos voluminosos puede conducir a un bloqueo de los canales o a un cubrimiento de los centros activos del catalizador.

De acuerdo con la invención se ha encontrado que tanto en la reacción de 5-metilalquenos como también de 6-metilalquenos (o alquenos con residuos de metilo en posición 5 o 6, calculada desde los extremos de cadena de la cadena más larga del carbono) con benceno en presencia del mismo catalizador de alquilación se forman alquilbencenos que tienen de modo preponderante cadenas laterales ramificadas sencillamente con metilo. El tiempo de vida útil del catalizador es alto, la fracción del MLAB cuaternario es baja ya que por la migración de los grupos metilo resultan isómeros en los cuales se encuentra el grupo metilo en la posición 2, 3 o 4 de la cadena lateral.

De acuerdo con la invención se utilizan mezclas de monoolefinas de C_{10-14} . Éstas pueden ser mezclas de monoolefinas de C_{10} , C_{11} , C_{12} , C_{13} o C_{14} o también pueden ser mezclas de monoolefinas con diferente longitud de cadena. Por ejemplo también pueden emplearse monoolefinas de C_{10-12} con longitudes de cadena en este intervalo. Habitualmente cada una de las longitudes de cadena son respectivamente mezclas de olefinas ramificadas y no ramificadas y las olefinas ramificadas son, a su vez, olefinas ramificadas de manera diferente.

De acuerdo con la invención, en promedio en las monoolefinas de C_{10-14} se encuentran más de 0 % y hasta 100 %, preferentemente 10 % a 80 %, particularmente preferible 10 % a 60 % de ramificaciones de metilo en la cadena más larga del hidrocarburo, y menos de 10 %, principalmente en menos de 5 % de las ramificaciones de metilo se

- encuentran en la posición 2, 3 y 4, calculada a partir de los extremos de cadena de la cadena de carbono más larga. La posición 2, 3 y 4 se refiere a la cadena de carbono más larga, independientemente de la posición del enlace doble dentro de la cadena de carbono. La expresión "en promedio" significa que, por ejemplo, en el caso de 100 % de ramificaciones de metilo estadísticamente cada cadena de olefina tiene una ramificación de metilo, en cuyo caso
- 5 en la práctica en la mezcla pueden estar presentes olefinas que no tienen ramificaciones de metilo o que tienen una, dos o más ramificaciones de metilo. Las monoolefinas de C_{10-14} tienen respectivamente máximo una ramificación de metilo.
- La fracción y la posición de las ramificaciones de metilo pueden determinarse mediante cromatografía de gases o mediante los procedimientos habituales.
- 10 La mezcla de olefinas puede provenir de una gran cantidad de fuentes y tratarse posteriormente de manera opcional mediante pasos adecuados, con el fin de mostrar el patrón de ramificación según la invención. Por ejemplo, a una mezcla pueden añadirse olefinas lineales o ramificadas de manera selectiva o puede realizarse una separación de determinadas olefinas de la mezcla.
- Por ejemplo, la olefina se obtiene
- 15 a1) preparando una mezcla de olefinas de C_4/C_5 ,
- b1) haciendo reaccionar la mezcla de olefina de C_4/C_5 obtenida de esta manera sobre un catalizador de metátesis para la producción de una mezcla de olefinas que contiene 2-penteno y/o 3-hexeno y/o 3-hepteno y separando dado el caso 2-penteno y/o 3-hexeno y/o 3-hepteno,
- 20 c1) dimerizando el 2-penteno y/o 3-hexeno obtenidos en la etapa b1) sobre un catalizador de dimerización para producir una mezcla que contiene olefinas de C_{10-14} y dado el caso separando las olefinas de C_{10-14} .
- Pueden obtenerse olefinas de C_4 de la mezcla de olefinas de C_4/C_5 deshidrogenando la fracción de C_4 de la corriente de LPG, LNG o MTO y retirando a continuación los dienos, alquinos y eninos dado el caso formados, en cuyo caso la fracción de C_4 de la corriente de LPG, LNG o MTO se separa después de la deshidrogenación y del retiro de dienos, alquinos y eninos de la corriente de LPG, LNG o MTO. La corriente de LNG puede convertirse en la
- 25 mezcla de C_4 por medio de un procedimiento de MTO.
- En la etapa c1) también pueden agregarse heptanos.
- La mezcla de olefinas también puede obtenerse
- a2) produciendo una mezcla de olefinas de C_{5-7} deshidrogenando alcanos de C_{5-7} dado el caso con isomerización anterior o posterior,
- 30 b2) dimerizando la mezcla de olefinas de C_{5-7} obtenida en la etapa a2) sobre un catalizador de dimerización para obtener una mezcla que contiene olefinas de C_{10-14} y separando dado el caso las olefinas de C_{10-14} .
- Compuestos aromáticos adecuados son benceno, tolueno, etilbenceno y los xilenos; se prefieren benceno, tolueno y etilbenceno; particularmente se prefiere benceno.
- 35 Catalizadores adecuados son zeolitas de los tipos estructurales EPI, FER, pentasilos con estructura de MFI o MEL, faujasitas tales como, por ejemplo, Y, LTL, MOR, BEA, GME, MAZ. Se prefieren LTL, FAU incluidos los tipos USY, BEA y MOR. Particularmente se prefiere MOR.
- Estas zeolitas se emplean preferiblemente en la forma de H y/o A1, aunque dependiendo de la producción todavía pueden estar presentes vestigios Na, K, Mg o Ca. Es posible un intercambio parcial o completo del aluminio de la red cristalina por B, Ga o Fe.
- 40 El catalizador puede usarse directamente como un polvo fino en suspensión; en el caso de las zeolitas, por ejemplo, los tamaños de partículas se encuentran entre 100 nm y unos pocos μm . Sin embargo, estos catalizadores la mayoría de las veces, conjuntamente con materiales aglutinantes, tienen la configuración de cuerpos moldeados de 0,1 - 5 mm de diámetro. Para el uso en lechos fijos se prefieren de 1 - 3 mm, en suspensión de 0,001 - 1 mm, en lechos fluidos de 0,1 - 3 mm. Como aglutinantes son adecuados particularmente arcillas, óxidos de aluminio tales
- 45 como puros, sirales y versales y geles de sílice. Además pueden adicionarse materiales de carga inertes tales como SiO_2 (por ejemplo Aerosil de Degussa).
- Como cuerpos moldeados son adecuados: tabletas, tiras extrudidas, anillos, tiras extrudidas con reborde, extrudidos de estrella o de ruedas de coche.

ES 2 601 981 T3

Los catalizadores tienen preferentemente superficies específicas de 30 a 2000 m²/g, preferiblemente de 100 a 700 m²/g. El volumen de los poros con diámetros de 2 - 20 nm normalmente es de 0,05 - 0,5 ml/g, preferiblemente de 0,01 a 0,1 ml/g, el de los poros es de 200 - 2000 nm, normalmente de 0,05 - 0,5 ml/g, preferiblemente de 0,05 a 0,3 ml/g.

- 5 Los catalizadores desactivados pueden reactivarse en la mayoría de casos, por ejemplo, quemándose en aire o en aire magro a 250 - 550 °C. Como alternativa es posible un tratamiento con compuestos que tienen acción oxidante a temperatura más baja, dado el caso incluso en la fase líquida; principalmente pueden mencionarse NO_x, H₂O₂ y los halógenos. La regeneración puede efectuarse directamente en el reactor de alquilación o externamente.

- 10 La alquilación tiene lugar preferiblemente en la fase líquida, es decir sin la fase gaseosa, lo cual puede lograrse mediante una presión apropiada del sistema. Las temperaturas de alquilación son preferiblemente de 100 a 250 °C, particularmente preferible de 120 a 220 °C, muy particularmente preferible de 130 a 220 °C, especialmente de 150 °C a 180 °C, por ejemplo de 160 °C.

- 15 Reactores adecuados son, por ejemplo, todos los sistemas con característica de tanque agitado, es decir tanques agitados, reactores de circuito, reactores con circulación externa, reactores de circuito de chorro así como lechos fluidos o móviles.

La invención también se refiere a compuestos de alquilarilo, principalmente sulfonatos de alquilbenceno que pueden obtenerse de acuerdo con el procedimiento de la invención. Los sulfonatos de alquilbenceno pueden emplearse preferentemente como tensioactivos, principalmente en productos detergentes para lavandería y limpieza.

- 20 La invención también se refiere a productos detergentes para lavandería y limpieza que contienen los sulfonatos de alquilbenceno de acuerdo con la invención, además de los ingredientes habituales. Para los ingredientes habituales y composiciones detergentes puede remitirse al documento WO 03/029172. Allí se listan los ingredientes habituales tales como blanqueadores, activadores de blanqueo, estabilizantes de blanqueo, formadores inorgánicos (sustancias de estructura), tensioactivos aniónicos, tensioactivos no iónicos, co-formadores orgánicos, inhibidores de gris y polímeros de liberación de suciedad, inhibidores de transferencia de color, enzimas, etc.

- 25 Un producto detergente de lavandería en forma de polvo o de gránulos de acuerdo con la invención puede tener, por ejemplo, la siguiente composición:

- 0,5 al 50 % en peso, preferentemente 5 al 30 % en peso, de al menos un tensioactivos aniónicos y/o no iónico,

- 0,5 al 60 % en peso, preferentemente 15 al 40 % en peso, de al menos un formador inorgánico,

- 0 al 20 % en peso, preferentemente 0,5 al 8 % en peso, de al menos un co-formador orgánico,

- 30 - 2 al 35 % en peso, preferentemente 5 al 30 % en peso, de un blanqueador inorgánico,

- 0,1 al 20 % en peso, preferentemente 0,5 al 10 % en peso, de un activador de blanqueo, dado el caso en mezcla con otros activadores de blanqueo,

- 0 al 1 % en peso, preferentemente hasta máximo el 0,5 % en peso, de un catalizador de blanqueo,

- 0 al 5 % en peso, preferentemente 0 al 2,5 %, de un inhibidor polimérico de transferencia de color,

- 35 - 0 al 1,5 % en peso, preferentemente 0,1 al 1,0 % en peso, de proteasa,

- 0 al 1,5 % en peso, preferentemente 0,1 al 1,0 % en peso, de lipasa,

- 0 al 1,5 % en peso, preferentemente 0,2 al 1,0 % en peso de un polímero de liberación de suciedad, hasta el 100 % de otros materiales adyuvantes y secundarios y agua.

- 40 Los formadores inorgánicos preferentemente empleados en productos detergentes son carbonato de sodio, hidrocarbonato de sodio, zeolita A y P así como silicatos de Na amorfos y cristalinos.

Los co-formadores orgánicos empleados preferentemente en productos detergentes de lavandería son copolímeros de ácido acrílico/ácido maleico, terpolímeros de ácido acrílico/ácido maleico/éster de vinilo y ácido cítrico.

Los blanqueadores inorgánicos empleados preferentemente en productos detergentes de lavandería son perborato de sodio y carbonato de sodio-perhidrato.

- 45 Los tensioactivos aniónicos empleados preferentemente en productos detergentes de lavandería son los sulfonatos de alquilbenceno (LAS), sulfatos de alcohol graso y jabones.

Los tensioactivos no iónicos empleados preferentemente en productos detergentes de lavandería son oxoalcoholes etoxilados de C₁₁ a C₁₇ con 3-13 unidades de óxido de etileno, alcoholes grasos etoxilados de C₁₀ a C₁₆ con 3-13 unidades de óxido de etileno así como adicionalmente alcoholes grasos u oxoalcoholes etoxilados o alcoxilados con 1-4 unidades de óxido de propileno o de óxido de butileno.

5 Las enzimas empleadas preferentemente en productos detergentes de lavandería son proteasas, lipasas y celulasas. De las enzimas comerciales habituales al producto detergente de lavandería por lo regular se adicionan cantidades de 0,05 al 2,0 % en peso, preferentemente 0,2 al 1,5 % en peso, de la enzima formulada. Son proteasas adecuadas, por ejemplo, Savinasa, Desazym y Esperasa (fabricante Novo Nordisk). Una lipasa adecuada es, por ejemplo, Lipolasa (fabricante Novo Nordisk). Una celulasa adecuada es, por ejemplo, Celluzym (fabricante
10 Novo Nordisk).

Los inhibidores de gris y los polímeros de liberación de suciedad, empleados preferiblemente en productos detergentes de lavandería, son polímeros de injerto de acetato de vinilo sobre poli(óxido de etileno) con una masa molar de 2.500-8.000 en una relación de peso de 1,2:1 a 3,0:1, poli(tereftalato de etileno)/tereftalato de óxido de etileno con una masa molar de 3.000 a 25.000 a partir de poli(óxidos de etileno) con masa molar de 750 a 5.000 con
15 ácido tereftálico y óxido de etileno y una proporción molar de poli (tereftalato de etileno) a poli (tereftalato de oxietileno) de 8:1 a 1:1 así como policondensados de bloques de acuerdo con el documento DE-A-44 03 866.

Los inhibidores de transferencia de color empleados preferentemente en productos detergentes de lavandería son copolímeros solubles de vinilpirrolidona y vinilimidazol que tienen masas molares por encima de 25.000 así como polímeros reticulados en forma de partículas finas a base de vinilimidazol.

20 Los productos detergentes de lavandería en forma de polvo o de gránulos según la invención pueden contener hasta 60 % en peso de reguladores inorgánicos. Para este propósito habitualmente se utiliza sulfato de sodio. Los productos detergentes de la invención por lo general son pobres en reguladores y contienen sólo hasta 20 % en peso, particularmente preferible solamente hasta 8 % en peso de reguladores.

25 Los productos detergentes de la invención pueden tener densidades aparentes diferentes en el intervalo de 300 a 1.200, principalmente 500 a 950g/l. Los detergentes de lavandería compactos modernos tienen por lo regular densidades aparentes altas y presentan una estructura granulada.

La invención se ilustra con mayor detalle por medio de los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo 1:

30 Un reactor tubular dispuesto en un horno de aire forzado fue cargado con 32 g de gravilla de catalizador (60 % de H-mordenita con SiO₂:Al₂O₃ = 24,5 -conformado con 40 % de Pural SB de Condea) de tamaño de grano 0,7 - 1,0 mm y fue activado durante 6 h a 500 °C. Luego fue enfriado e inundado con un suministro de benceno: 5-metilundeceno (4:1 molar), cargado con 0.44 g/g_{cat}h y fue establecida una corriente de circulación de 10 veces más alta. Finalmente, fue calentado el reactor a 160 °C (líquido monofásico, 30 bar de presión hidráulica), y el contenido
35 de reactivos y de productos en la corriente de efluente fue detectado mediante cromatografía de gases con resolución en tiempo. La mezcla de alquil-arilo de C₁₈ fue purificada mediante destilación y analizada por medio de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas y RMN de ¹H/¹³C. Después de 86 horas fue observada una reducción en la conversión de dodeceno hasta menos de 95 %.

Ejemplo 2 (comparación):

40 En el aparato del ejemplo 1 se hizo reaccionar en condiciones análogas un suministro de benceno: 4-metilundeceno (4:1 molar). Ya después de 30 horas fue observada una reducción de la conversión de dodeceno por debajo del 95 %.

Ejemplo 3:

45 En una autoclave se hicieron reaccionar diferentes metilundecenos, tal como se indican a continuación, con benceno en una proporción molar de 1:10 sobre un catalizador de mordenita (5 % en peso) a diferentes temperaturas. Los resultados se recopilan en las tablas siguientes:

Conversión de 2-metilundeceno (Comparación):		
Temperatura de reacción	Productos de reacción	
	2-m-2-p	3-m-3-p
100 °C	100 %	<1 %

Conversión de 2-metilundeceno (Comparación):

Temperatura de reacción	Productos de reacción	
120 °C	94,9 %	<1 %
140 °C	88,7 %	<1 %
160 °C	86,9 %	<1 %
180 °C	77,8 %	<1 %
200 °C	42,5 %	<1 %

Conversión de 3-metilundeceno (Comparación):

Temperatura de reacción	Productos de reacción		
	2-m-2-p	3-m-2-p	3-m-3-p
100°C	13,6 %	47,4 %	15,6 %
120 °C	16,1 %	50,4 %	12,7 %
140°C	14,4 %	46,6 %	8,9 %
160 °C	13,8 %	44,0 %	6,3 %
180 °C	19,3 %	39,8 %	8,0 %
200 °C	21,9 %	27,4 %	4,7 %

Conversión de 5-metilundeceno:

Temperatura de reacción	Productos de reacción		
	5/7-m-2-p	2-m-2-p	3-m-3-p
100°C	47,9 %	1,6 %	<1 %
120 °C	50,0 %	2,2 %	<1 %
140°C	47,6 %	3,2 %	<1 %
160 °C	47,5 %	2,1 %	<1 %
180 °C	30,3 %	2,9 %	<1 %
200 °C	23,3 %	2,0 %	<1 %

Conversión de 6-metilundeceno:

Temperatura de reacción	Productos de reacción		
	6-m-2-p	2-m-2-p	3-m-3-p
160 °C	48,0	1,8 %	<1 %
180 °C	40,7	3,2 %	<1 %

- 5 En las abreviaturas para los productos, m significa metilo y p significa fenilundecano. 2-m-2-p significa, de esta manera, 2-metil-2-fenilundecano.

Ejemplo 4 (comparación):

En el documento WO 01/05733 A1 (UOP) la composición de una olefina después de isomerización/deshidrogenación se indica tal como sigue:

Olefina	Contenido
Olefinas ligeras	0,64 %
Olefinas lineales	30,11 %
6-metilundeceno	7,66 %
5-metilundeceno	15,33 %
4-metilundeceno	11,82 %
3-metilundeceno	12,95 %
2-metilundeceno	8,87 %
Otras olefinas ramificadas	9,05 %
Isómeros superiores	3,53 %
Suma	99,96 %

ES 2 601 981 T3

Una mezcla de esta olefina con benceno (93,3 % de benceno, 6,7 % de olefina, proporción molar de benceno: olefina aproximadamente de 30:1) se hizo reaccionar en presencia de 75 mL (53,0 g) de mordenita con un LHSV de 2.0 h^{-1} (carga de 0,15 g de olefina/g de cat) a $125 \text{ }^\circ\text{C}$ y 35 bar.

5 La selectividad de 2-fenilo en el producto fue determinada con 82,0 %, la fracción de 2-metil-2-fenilundecano con 6,98 % y la fracción de cuartos superiores con 1,9 %.

Ejemplo 5:

En las condiciones indicadas en el ejemplo 4 se empleó una olefina de la cadena de hidroformilación-condensación aldólica-hidrogenación-deshidrogenación de olefina o de acuerdo con el ejemplo 3 del documento WO 03/029172.

<u>Olefina</u>	<u>Contenido</u>
Olefinas lineales	14,0 %
5-metilundeceno	35,0 %
4-etildeceno	32,5 %
Olefinas ramificadas superiores	17,0 %
Isómeros superiores	1,4 %
Suma	99,9 %

10

La selectividad de 2-fenilo en el producto fue determinada con 82,4 %, la fracción de 2-metil-2-fenilundecano con 2,33 % y la fracción de cuartos superiores con 0,8 %.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación de compuestos de alquilarilo mediante reacción de una mezcla de monoolefinas de C₁₀₋₁₄ con un hidrocarburo aromático en presencia de un catalizador de alquilación para la formación de compuestos alquilo-aromáticos y dado el caso sulfonación y neutralización subsiguientes de los compuestos de alquilarilo obtenidos, caracterizado porque en promedio en las monoolefinas de C₁₀₋₁₄ están presentes más del 0 % y hasta el 100 % de las ramificaciones de metilo en la cadena de carbono más larga y menos del 10 % de las ramificaciones de metilo se encuentran presentes en las posiciones 2, 3 y 4, calculado desde los extremos de cadena de la cadena de carbono más larga, y las monoolefinas de C₁₀₋₁₄ tienen en cada caso máximo una ramificación de metilo.
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque en promedio en las olefinas de C₁₀₋₁₄ del 10 al 80 % de las ramificaciones de metilo se encuentran presentes en la cadena de carbono más larga.
3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el hidrocarburo aromático es benceno.
- 15 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el catalizador de alquilación se selecciona de zeolitas de los tipos de estructura EPI, FER, pentasilos con estructura de MFI o de MEL o faujasitas.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la alquilación se realiza en la fase líquida a una temperatura en el intervalo de 100 a 250 °C.
- 20 6. Compuestos de alquilarilo que pueden obtenerse de acuerdo con el procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5.
7. Uso de sulfonatos de alquilarilo según la reivindicación 6 como tensioactivos.
8. Productos detergentes de lavandería o de limpieza que contienen sulfonatos de alquilarilo según la reivindicación 6, además de los ingredientes habituales.