



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C07C 2/66 (2006.01)  
C11D 1/02 (2006.01)  
C11D 1/22 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0133982  
(43) 공개일자 2006년12월27일

(21) 출원번호 10-2006-7010526

(22) 출원일자 2006년05월29일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2006년05월29일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2004/012280

(87) 국제공개번호 WO 2005/042448

국제출원일자 2004년10월29일

국제공개일자 2005년05월12일

(30) 우선권주장 103 50 333.1 2003년10월29일 독일(DE)

(71) 출원인 바스프 악티엔게젤샤프트  
독일 테-67056 루드빅샤펜

(72) 발명자 보트케 닐스  
독일 만하임 68165 베르더슈트라쎄 12  
벤퍼 레기나  
독일 알트립 67122 아카저엔백 23  
보쉬 마르코  
독일 만하임 68159 7 에7  
나르베슈버 토마스  
독일 만하임 68165 라마이슈트라쎄 18  
슈타인브레너 올리히  
독일 노이슈타트 67435 뮐러-투르가우-백 20  
슈테판 위르겐  
독일 만하임 68163 메어펠트슈트라쎄 61

(74) 대리인 강승욱  
김성기

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 알킬아릴 화합물 및 알킬아릴 설포네이트의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 알킬화 촉매의 존재하에 C<sub>10-14</sub>-모노올레핀 혼합물을 방향족 탄화수소와 반응시켜 알킬 방향족 화합물을 제조하고, 이어서 적절한 경우 생성되는 알킬아릴 화합물을 설포닐화 및 중화시키는 것에 의한 알킬아릴 화합물의 제조 방법으로서, C<sub>10-14</sub>-모노올레핀에서 평균적으로 메틸 분지의 0% 초과 100% 이하가 최장 탄소쇄에 존재하고 메틸 분지의 50% 미만인 최장 탄소쇄의 쇠 말단으로부터 계산하여 2-, 3- 및 4-위치에 있는 것인 방법에 관한 것이다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1.

알킬화 촉매의 존재하에 C<sub>10-14</sub>-모노올레핀 혼합물을 방향족 탄화수소와 반응시켜 알킬 방향족 화합물을 제조하고, 이어서 적절할 경우 생성되는 알킬아릴 화합물을 설폰화 및 중화시키는 것에 의한 알킬아릴 화합물의 제조 방법으로서, C<sub>10-14</sub>-모노올레핀에서 평균적으로 메틸 분지의 0% 초과 100% 이하가 최장 탄소쇄에 존재하고 메틸 분지의 50% 미만이 최장 탄소쇄의 쇠 말단으로부터 계산하여 2-, 3- 및 4-위치에 있는 것인 방법.

### 청구항 2.

제1항에 있어서, C<sub>10-14</sub>-모노올레핀에서 평균적으로 메틸 분지의 10~80%가 최장 탄소쇄에 존재하는 것인 방법.

### 청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 메틸 분지의 30% 미만이 최장 탄소쇄의 쇠 말단으로부터 계산하여 2-, 3- 및 4-위치에 있는 것인 방법.

### 청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 각 경우 C<sub>10-14</sub>-모노올레핀은 최대 2개의 메틸 분지를 갖는 것인 방법.

### 청구항 5.

제4항에 있어서, 각 경우 C<sub>10-14</sub>-모노올레핀은 최대 1개의 메틸 분지를 갖는 것인 방법.

### 청구항 6.

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 방향족 탄화수소는 벤젠인 방법.

### 청구항 7.

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 알킬화 촉매는 EPI, FER 구조형, MFI 또는 MEL 구조를 갖는 펜타실 및 포자사이트의 제올라이트로부터 선택되는 것인 방법.

### 청구항 8.

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 알킬화는 100~250℃ 범위의 온도에서 액상으로 수행하는 것인 방법.

### 청구항 9.

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 방법으로 얻을 수 있는 알킬아릴 화합물.

## 청구항 10.

계면활성제로서 제9항의 알킬아릴설포네이트의 용도.

## 청구항 11.

종래의 성분들 외에 제9항의 알킬아릴설포네이트를 포함하는 세탁용 세제 또는 세정용 조성물.

### 명세서

#### 기술분야

본 발명은 알킬아릴 화합물 및 알킬아릴설포네이트의 제조 방법, 이러한 방법에 의하여 얻을 수 있는 알킬아릴 및 알킬아릴설포네이트, 바람직하게는 세탁용 세제 및 세정용 조성물에서 계면활성제로서 알킬아릴설포네이트의 용도 및 이를 포함하는 세탁용 세제 및 세정용 조성물에 관한 것이다.

#### 배경기술

세탁용 세제 및 세정용 조성물에서의 계면활성제로서 한동안 알킬벤젠설포네이트(ABS)가 사용되었다. 처음에는 테트라프로필렌벤젠설포네이트계 계면활성제가 사용되었으나, 생분해성이 양호하지 않아서 이후로는 실질적으로 선형인 알킬벤젠설포네이트(LAS)가 제조되어 사용되었다. 그러나, 선형 알킬벤젠설포네이트는 모든 적용 분야에서 적당한 특성 프로파일을 갖는 것은 아니다.

예컨대 경수 중에서의 특성 또는 낮은 세정 특성을 개선시키는 것이 유리할 것이다. 설포네이트 점도 및 용해도로부터 제조가 용이한 것이 바람직하다. 이들 개선된 특성은, 정확한 분지도 및/또는 정확한 혼합도가 필요하지만, 저분지도 화합물 또는 저분지도 화합물과 선형 화합물의 혼합물에 의하여 얻어진다. 지나치게 분지되어 있으면 제품의 생분해성이 손상된다. 지나치게 선형인 제품은 설포네이트의 용해도 및 점도에 좋지 않은 영향을 끼친다.

또한, 내부 페닐알칸(4-, 5-, 6- 페닐알칸 등)에 대한 페닐알칸(2-페닐알칸 및 3-페닐알칸) 말단기의 비는 제품 특성에 중요한 역할을 한다. 2-페닐의 분율이 약 20 내지 40%이고 2- 및 3-페닐의 분율이 약 40 내지 60%인 것이 생성물의 품질(용해도, 점도, 세탁 특성, 생분해성) 면에서 유리할 수 있다.

저분지도 알킬벤젠(MLAB)을 제조하기 위하여, 예컨대 저분지도 올레핀 혼합물을 알킬화 촉매의 존재하에 벤젠과 반응시킨다. 페닐기의 위치는 촉매의 선택 형상에 의하여 결정된다. 모데나이트 구조형의 제올라이트는 약 85%의 선도도로 반응하여 2-페닐알칸(약 15%의 3-페닐알칸이 형성됨)을 생성시킨다(Wang 등, *Catal. Letters* 2001, 76, 1-2 참조).

2- 및 3-페닐 함량이 매우 높은 계면활성제는, 설포네이트의 점도가 크게 증가되어 제품의 가공성이 떨어진다는 중요한 단점이 있을 수 있다.

게다가, 불완전한 용해 거동이 나타날 수 있다. 예컨대, 2- 및 3-페닐 분율이 매우 높거나 매우 낮은 LAS 용액의 Krafft 포인트는, 최적의 2- 및 3-페닐 분율이 선택될 때보다 10-20°C 높다.

WO 03/029172호에는, LPG, LNG 또는 MTO 스트림으로부터의 C<sub>4</sub> 올레핀 혼합물을 복분해 및 이량체화에 의하여 C<sub>10-12</sub>-올레핀으로 전환시킨 다음 방향족 탄화수소의 알킬화에 사용하는, 알킬아릴 화합물의 제조 방법이 개시되어 있다. 이 방법은 계면활성제로 사용될 때 유리한 특성을 갖는다고 하는 반분지형 알킬아릴 화합물을 제공한다.

DE-A-100 39 995호는  $C_4$  올레핀을  $C_{10-12}$ -올레핀으로 2단계 복분해한 다음 방향족 화합물을 알킬화하고 이어서 설폰화 및 중화하여 얻어지는 알킬아릴설포네이트의 제조 방법에 관한 것이다.  $C_4$  올레핀에 대하여 열거되는 공급원은 부탄의 증기분해 또는 FCC 분해 또는 탈수소화 또는 에텐의 이량체화와 같은 분해 공정이다. 상기 공정에서는, 추출 또는 선택적 수소화와 같은 통상의 방법에 의한 복분해 전에 디엔, 알킨 또는 에틴을 제거할 수 있다.

DE-A-100 59 398호도 역시, 통계 평균적으로 주로 일분지화된  $C_{10-14}$ -올레핀을 포자사이트형의 제올라이트를 함유하는 알킬화 촉매의 존재하에 방향족 탄화수소와 반응시키는 알킬아릴설포네이트의 제조 방법에 관한 것이다.  $C_{10-14}$ -올레핀은 복분해, 추출, 피셔-트로프쉬(Fischer-Tropsch) 합성, 이량체화 또는 이성체화에 의하여 얻을 수 있다.

지금까지 알킬화에 사용된 올레핀 중 일부는 너무 낮은 또는 너무 높은 분지도를 가지거나 또는 내부 페닐알칸에 대한 말단기의 비율이 불완전하다.

### 발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은, 적어도 부분적으로 분지되어서 공지된 화합물에 비하여 세탁용 세제 및 세정용 조성물에 사용하기 유리한 특성을 갖는 알킬아릴 화합물 및 알킬아릴설포네이트의 제조 방법을 제공하는 것이다. 이들은 제조 및 사용시에 특히 생분해성, 경수에 대한 비감작성, 용해도 및 점도의 특성 프로필이 적당하여야 한다. 또한, 알킬아릴설포네이트를 저비용으로 제조할 수 있어야 한다.

본 발명에 따르면, 이러한 목적은, 알킬화 촉매의 존재하에  $C_{10-14}$ -모노올레핀 혼합물을 방향족 탄화수소와 반응시켜 알킬 방향족 화합물을 제조하고, 이어서 적절할 경우 생성되는 알킬아릴 화합물을 설폰화 및 중화시키는 것에 의한 알킬아릴 화합물의 제조 방법에 의하여 달성되며, 여기서,  $C_{10-14}$ -모노올레핀에서 평균적으로 메틸 분지의 0% 초과 100% 이하가 최장 탄소쇄에 존재하고 메틸 분지의 50% 미만이 최장 탄소쇄의 쇠 말단으로부터 계산하여 2-, 3- 및 4-위치에 있다.

본 발명 방법은 방향족의 알킬화, 설폰화 및 중화 후 특유의 올레핀 혼합물을 사용하여 우수한 성능 특성(용해도, 점도, 경수에 대한 안정성, 세탁 특성, 생분해성)을 조합한 특성을 갖는 계면활성제를 얻는다는 중요한 이점을 제공한다. 알킬아릴설포네이트의 생분해성 면에서, 종래의 LAS보다 하수 슬러지에 대한 흡착성이 덜 강한 화합물이 특히 유리하다.

알킬화 단계에서, 올레핀의 골격 이성체화, 예컨대 알킬기의 이동이 일어난다. 사용되는 올레핀 혼합물의 분지 구조는 형성되는 MLAB 이성체의 부사슬에서와 상이하다. 즉, 분지의 유형 및 위치가 알킬화에서 변화될 수 있다. 그러나, 분지도는 매우 실질적으로 유지된다.

본 발명에 따르면, 저분지도 알킬벤젠(MLAB)의 제조의 경우 알킬화에서 단독으로 메틸-분지된 올레핀의 비율 및 따라서 분지도만이 중요한 것이 아니라 메틸기의 위치도 똑같이 중요하다. 출발 올레핀에서 2-, 3- 및 4-메틸 분지가 실질적으로 없는 것이, 바람직하게는 완전히 없는 것이 MLAB의 제품 품질 및 알킬화 촉매의 수명에도 특히 바람직한 것으로 밝혀졌다.

이러한 맥락에서, 이중 결합은 알킬화 조건하에 이성체화되므로 이중 결합이 올레핀의 어디에 있는지는 중요하지 않다. 본 출원의 맥락에서 그리고 IUPAC 규칙으로부터 출발하여, 예컨대 "2-위치에서의 메틸 분지"는 예컨대 수소화 후에 IUPAC 규칙(예컨대, "Hellwinkel" 참조)에 따라 2-메틸알칸에 속하는 알칸으로 전환되는 모든 알켄을 의미하는 것으로 의도된다. 예컨대, 2-메틸헥-2-엔은 10-메틸헥-2-엔과 동등하나, 예컨대 10-메틸헥-4-엔과도 동등하다. 최장 탄소쇄를 따라 또는 최장 탄소쇄의 3- 및 4-위치의 메틸 분지에도 동일하게 적용된다. 알킬화 촉매 존재하에 메틸알칸과 벤젠의 반응의 경우, 골격 재배열만이 미약한 정도로 일어난다. 4차 알킬벤젠, 2-메틸-2-페닐알칸 및 3-메틸-3-페닐알칸이 주로 형성된다.

이러한 유형의 구조는 생분해성이 빈약하므로 이러한 구조가 존재하면 제품의 품질이 떨어진다는 것은 공지이다(WO 99/05244호 및 WO 02/092737호 참조).

알킬화에 4-메틸알켄(최장 탄소쇄의 한쪽 말단으로부터 4-위치에 알킬 라디칼을 갖는 알켄)을 사용하면 촉매의 비활성화가 빨라진다. 부피가 큰 4-메틸-4-페닐알칸의 형성은 촉매의 활성 중심의 범위 또는 채널의 차단을 유도할 수 있다.

본 발명에 따르면, 동일한 알킬화 촉매의 존재하에 5-메틸알켄 및 6-메틸알켄(즉, 최장 탄소쇄의 한쪽 말단으로부터 5- 또는 6-위치에 메틸 라디칼을 갖는 알켄)과 벤젠의 반응 둘다로부터 주로 단독으로 메틸-분지된 부사슬을 갖는 알킬벤젠이 형성되는 것이 발견되었다. 메틸기의 이동으로 메틸기가 부사슬의 2-, 3- 또는 4-위치에 있는 이성체가 형성되지만, 촉매의 수명은 길고, 4차 MLAB의 분율은 낮다.

본 발명에 따르면, C<sub>10-14</sub>-모노올레핀 혼합물이 사용된다. 이들은 C<sub>10</sub><sup>-</sup>, C<sub>11</sub><sup>-</sup>, C<sub>12</sub><sup>-</sup>, C<sub>13</sub><sup>-</sup> 또는 C<sub>14</sub>-모노올레핀의 혼합물 또는 쇠 길이가 상이한 모노올레핀의 혼합물일 수 있다. 예컨대, 이러한 범위의 쇠 길이를 갖는 C<sub>10-12</sub>-모노올레핀을 사용할 수 있다. 일반적으로, 쇠 길이 각각은 분지형 및 비분지형 올레핀의 혼합물이며 분지형 올레핀은 다르게 분지된 올레핀이다.

본 발명에 따르면, C<sub>10-14</sub>-모노올레핀에서 평균적으로 메틸 분지의 0% 초과 100% 이하, 바람직하게는 10% 내지 80%, 더 바람직하게는 10% 내지 60%가 최장 탄소쇄에 존재하며, 메틸 분지의 50% 미만, 바람직하게는 30% 미만, 더 바람직하게는 10% 미만, 특히 5% 미만이 최장 탄소쇄의 쇠 말단에서부터 2-, 3- 및 4-위치에 존재한다. 2-, 3- 및 4-위치는 탄소쇄내 이중 결합의 위치와 관계 없이 최장 탄소쇄와 관계가 있다. "평균적으로"란 용어는 예컨대 100% 메틸 분지의 경우, 메틸 분지가 없거나, 1 또는 2 이상의 메틸 분지를 갖는 올레핀이 실제로 혼합물 중에 존재할 수는 있으나, 각 올레핀쇄가 통계적으로 하나의 메틸 분지를 갖는 것을 의미한다. 각 경우 C<sub>10-14</sub>-모노올레핀은 바람직하게는 최대 2개의 메틸 분지, 특히 최대 하나의 메틸 분지를 가진다.

메틸 분지의 분율 및 위치는 기체 크로마토그래피 및 통상의 방법으로 결정할 수 있다.

올레핀 혼합물은 다양한 공급원에서 유래할 수 있으며, 적절할 경우 본 발명 분지 패턴을 얻기 위하여 적당한 단계들에 의하여 후처리될 수 있다. 예컨대, 선형 또는 선택적 분지형 올레핀을 혼합물에 첨가하거나 혼합물로부터 일정 올레핀을 제거할 수 있다.

예컨대, 올레핀은

a1) C<sub>4</sub>/C<sub>5</sub>-올레핀 혼합물을 제조하는 단계,

b1) 이러한 방식으로 얻어진 C<sub>4</sub>/C<sub>5</sub>-올레핀 혼합물을 복분해 촉매 상에서 전환하여 2-펜텐 및/또는 3-헥센 및/또는 3-헵텐을 포함하는 올레핀 혼합물을 제조하고, 적절할 경우 2-펜텐 및/또는 3-헥센 및/또는 3-헵텐을 제거하는 단계,

c1) 단계 b1)에서 얻어진 2-펜텐 및/또는 3-헥센 및/또는 3-헵텐을 이량체화 촉매 상에서 이량체화하여 C<sub>10-14</sub>-모노올레핀을 포함하는 혼합물을 얻고 적절할 경우 C<sub>10-14</sub>-모노올레핀을 제거하는 단계

에 의하여 얻어진다.

단계 a1)에서, C<sub>4</sub>/C<sub>5</sub>-올레핀 혼합물의 C<sub>4</sub>-올레핀은 LPG, LNG 또는 MTO 스트림의 C<sub>4</sub> 분율을 탈수소화한 다음 이어서 형성된 임의의 디엔, 알킨 및 에닌을 제거함으로써 얻을 수 있고, LPG, LNG 또는 MTO 스트림의 C<sub>4</sub> 분율은 탈수소화 및 디엔, 알킨 및 에닌의 제거 전 또는 후에 LPG, LNG 또는 MTO로부터 제거될 수 있다. LNG 스트림은 MTO 공정을 통하여 C<sub>4</sub>-올레핀 혼합물로 전환될 수 있다.

단계 c1)에서, 헵텐도 또한 혼합될 수 있다.

올레핀 혼합물은 또한

a2) 적절할 경우 업스트림 또는 다운스트림 이성체화로 C<sub>5-7</sub>-알칸을 탈수소화하여 C<sub>5-7</sub>-올레핀 혼합물을 제조하는 단계,

b2) 단계 a2)에서 얻어진 C<sub>5-7</sub>-올레핀 혼합물을 이량체화 촉매 상에서 이량체화하여 C<sub>10-14</sub>-올레핀을 포함하는 혼합물을 얻고 적절할 경우 C<sub>10-14</sub>-올레핀을 제거하는 단계

에 의하여 얻을 수 있다.

적당한 방향족은 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠 및 크실렌이고, 벤젠, 톨루엔 및 에틸벤젠이 바람직하고, 벤젠이 특히 바람직하다.

적당한 촉매는 EPI, FER 구조 유형, MFI 또는 MEL 구조를 갖는 펜타실, 포자사이트, 예컨대 Y, LTL, MOR, BEA, GME, MAZ의 제올라이트이다. LTL, USY 유형을 포함하는 FAU, BEA 및 MOR이 바람직하다. MOR이 특히 바람직하다.

제조에 따라 미량의 Na, K, Mg 또는 Ca가 존재할 수 있으나, 이들 제올라이트는 바람직하게는 H 및/또는 Al 형태로 사용된다. B, Ga 또는 Fe에 대하여 격자 알루미늄의 부분 교환 또는 완전 교환이 가능하다.

촉매는 현탁액 중 미분으로서 직접 사용할 수 있으며, 제올라이트의 경우 이들의 입도는 예컨대 100 nm 내지 수  $\mu\text{m}$ 이다. 그러나, 이들 촉매는 통상적으로 결합제 재료와 함께 성형되어 직경 0.1-5 mm의 성형체를 생성시킨다. 고정상에서 사용될 경우에는 현탁액 중에서 1-3 mm, 0.001-1 mm가 바람직하고, 유동상의 경우에는 0.1-3 mm가 바람직하다. 특히 적당한 결합제는 진흙, 알루미늄, 예컨대 푸랄(Pural), 시랄(Siral) 및 베르살(Versal) 및 실리카 겔이다. 또한,  $\text{SiO}_2$ 와 같은 비활성 충전제(예컨대, Degussa사 제품인 Aerosil)를 첨가할 수 있다.

적당한 성형체는 정제, 압출물, 링, 리본형 압출물, 별 또는 차바퀴형 압출물이다.

촉매의 비표면적은 30 내지 2000  $\text{m}^2/\text{g}$ , 바람직하게는 100 내지 700  $\text{m}^2/\text{g}$ 이다. 직경이 2-20 nm인 공극의 부피는 일반적으로 0.05-0.5 ml/g, 바람직하게는 0.01-0.1 ml/g이고, 200-2000 nm의 공극의 부피는 일반적으로 0.05-0.5 ml/g, 바람직하게는 0.05-0.3 ml/g이다.

비활성화된 촉매는 대부분의 경우 250-550°C에서 공기 또는 희박 공기에서 연소시켜 활성화시킬 수 있다. 대안적으로, 비교적 저온에서 임의로 액상의 산화 활성을 갖는 화합물로 처리하는 것도 가능하며, 특히  $\text{NO}_x$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  및 할로젠을 언급할 수 있다. 알킬화 반응기에서 직접 또는 외부에서 재생시킬 수 있다.

알킬화는 액상으로, 즉 기상 없이 수행하는 것이 바람직한데, 이것은 적절한 증기압에 의하여 달성될 수 있다. 알킬화 온도는 바람직하게는 100-250°C, 더 바람직하게는 120-220°C, 훨씬 더 바람직하게는 130-220°C, 특히 150-180°C, 예컨대 160°C이다.

적당한 반응기는 예컨대 교반 탱크 특성을 갖는, 즉 교반 탱크, 루프 반응기, 외부 순환을 구비한 반응기, 제트 루프 반응기 및 유동상 또는 이동상을 구비하는 시스템 모두가 적당하다.

본 발명은 또한 본 발명 방법으로 얻을 수 있는 알킬아릴 화합물, 특히 알킬벤젠설포네이트에 관한 것이다. 알킬벤젠설포네이트는 특히 세탁용 세제 및 세정용 조성물에서 계면활성제로서 바람직하게 사용될 수 있다.

본 발명은 또한 종래의 성분 외에 본 발명 알킬벤젠설포네이트를 포함하는 세탁용 세제 및 세정용 조성물에 관한 것이다. 종래의 성분 및 세탁용 세제 조성물에 대해서는, WO 03/029172호를 참조할 수 있다. 표백제, 표백 활성화제, 표백 안정화제, 무기 빌더(빌더 물질), 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 유기 공빌더, 노화 억제제 및 토양 방출 중합체, 색전이 억제제, 효소 등과 같은 종래의 성분들이 거론된다.

본 발명의 일반적인 분말형 또는 과립형 중질(heavy-duty) 세탁용 세제는 예컨대 하기와 같은 조성을 가질 수 있다:

- 0.5 내지 50 중량%, 바람직하게는 5 내지 30 중량%의 하나 이상의 음이온성 및/또는 비이온성 계면활성제,
- 0.5 내지 60 중량%, 바람직하게는 15 내지 40 중량%의 하나 이상의 무기 빌더,
- 0 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 8 중량%의 하나 이상의 유기 공빌더,
- 2 내지 35 중량%, 바람직하게는 5 내지 30 중량%의 무기 표백제,

- 적절할 경우 추가의 표백 활성화제와 혼합된, 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 10 중량%의 표백 활성화제,
  - 0 내지 1 중량%, 바람직하게는 최대 0.5 중량% 이하의 표백제 촉매,
  - 0 내지 5 중량%, 바람직하게는 0 내지 2.5 중량%의 중합체 색전이 억제제-
  - 0 내지 1.5 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1.0 중량%의 프로테아제,
  - 0 내지 1.5 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1.0 중량%의 리파제,
  - 0 내지 1.5 중량%, 바람직하게는 0.2 내지 1.0 중량%의 토양 방출 중합체,
- 및 100%까지 종래의 보조제 및 물.

세탁용 세제에 바람직하게 사용되는 무기 빌더는 탄산나트륨, 탄산수소나트륨, 제올라이트 A 및 P, 및 무정질 및 정질 규산나트륨이다.

세탁용 세제에 바람직하게 사용되는 유기 공빌더는 아크릴산/말레산 공중합체, 아크릴산/말레산/비닐 에스테르 삼원공중합체 및 시트르산이다.

세탁용 세제에 바람직하게 사용되는 무기 표백제는 과붕산나트륨 및 탄산나트륨 과산화물이다.

세탁용 세제에 바람직하게 사용되는 음이온성 계면활성제는 본 발명의 선형 및 저분지도의 알킬벤젠설포네이트(LAS), 지방 알콜 설페이트 및 비누이다.

세탁용 세제에 바람직하게 사용되는 비이온성 계면활성제는 3 내지 13개의 에틸렌 옥사이드 단위를 갖는 C<sub>11</sub>-C<sub>17</sub> 옥소 알콜 에톡실레이트, 3 내지 13개의 에틸렌 옥사이드 단위를 갖는 C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> 지방 알콜 에톡실레이트, 및 1 내지 4개의 프로필렌 옥사이드 또는 부틸렌 옥사이드 단위로 더 알콕시화된 에톡실화된 지방 또는 옥소 알콜이다.

세탁용 세제에 바람직하게 사용되는 효소는 프로테아제, 리파제 및 셀룰라제이다. 시판되는 효소는 일반적으로 제조된 효소의 0.05 내지 2.0 중량%, 바람직하게는 0.2 내지 1.5 중량%의 양으로 세탁용 세제에 첨가된다. 적당한 프로테아제는 예컨대, Savinase, Desazym 및 Esperase (제조원: Novo Nordisk)이다. 적당한 리파제는 예컨대 Lipolase (제조원: Novo Nordisk)이다. 적당한 셀룰라제는 예컨대 Celluzym (제조원: Novo Nordisk)이다.

세탁용 세제에 바람직하게 사용되는 노화 억제제 및 토양 방출 중합체는 중량비가 1.2:1 내지 3.0:1인 물질량 2500-8000의 폴리에틸렌 옥사이드상 비닐 아세테이트의 그래프트 공중합체, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 대 폴리옥시에틸렌 테레프탈레이트의 몰비가 8:1 내지 1:1이고 테레프탈산 및 에틸렌 옥사이드와 물질량 750 내지 5000의 폴리에틸렌 옥사이드로 구성된 물질량 3000 내지 25,000의 폴리에틸렌 테레프탈레이트/옥시에틸렌 테레프탈레이트, 및 DE-A-44 03 866호에 따른 블록 중축합물이다.

세탁용 세제에 바람직하게 사용되는 색전이 억제제는 비닐이미다졸을 주성분으로 하는 미분된 가교결합 중합체 및 물질량이 25,000 이상인 가용성 비닐피롤리돈 및 비닐이미다졸 공중합체이다.

본 발명의 분말형 또는 과립형 세탁용 세제는 60 중량% 이하의 무기 증량제를 함유할 수 있다. 이러한 목적으로 황산나트륨을 사용하는 것이 통상적이다. 그러나, 본 발명의 세탁용 세제는 증량제가 낮은 것이 바람직하며 20 중량% 이하, 더 바람직하게는 8 중량% 이하의 증량제만을 함유한다.

본 발명의 세탁용 세제는 300 내지 1200 g/l, 특히 500 내지 950 g/l 범위의 가변 벌크 밀도를 가질 수 있다. 현대의 콤팩트형 세탁용 세제는 일반적으로 벌크 밀도가 높으며, 과립형 구조를 보인다.

본 발명은 이하의 실시예를 참조로 상세히 예시된다.

**실시예**

실시예 1:

공기 강제 주입식 오븐에 배치된 관형 반응기에 32 g의 입도 0.7-1.0 mm의 촉매 조각(Condea사의 40% Pural SB로 성형된  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=24.5$ 인 60%의 H-모데나이트)을 채우고 500°C에서 6시간 동안 활성화하였다. 이후 오븐을 냉각하고 벤젠:5-메틸운데센 (몰로 4:1)의 공급물로 범람시키고 0.44 g/g<sub>cat</sub>·h로 충전하고 순환 스트림의 유속을 10배 높게 설정하였다. 최종적으로, 반응기를 160°C로 가열하고(단일상 액체, 30 bar의 수압) 유출물 스트림 중 반응물 및 생성물의 함량을 시간 분해 GC로 검출하였다. 생성되는 C<sub>18</sub>-알킬아릴 혼합물을 증류로 정제하고 기체 크로마토그래피-질량 스펙트럼 분석 커풀링 및 <sup>1</sup>H/<sup>13</sup>C NMR을 이용하여 분석하였다. 86 시간 후, 95% 이하의 도데센 전환 감소가 관찰되었다.

실시예 2 (비교):

실시예 1의 장치에서, 벤젠:4-메틸운데센(몰로 4:1) 공급기를 유사한 조건하에 전환시켰다. 95% 이하 도데센 전환의 감소가 30분후로 이르게 관찰되었다.

실시예 3:

오토클레이브에서, 아래 개시한 바와 같은 상이한 메틸운데센을 상이한 온도에서 모데나이트 촉매(5 중량%) 상에서 1:10의 몰비로 벤젠과 반응시켰다. 결과는 이하의 표에 요약하였다:

2-메틸운데센의 전환 (비교):

반응 온도	반응 생성물	
	2-m-2-p	3-m-3-p
100°C	100%	< 1%
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%

3-메틸운데센의 전환 (비교):

반응 온도	반응 생성물		
	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%

5-메틸운데센의 전환:

반응 온도	반응 생성물		
	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%

6-메틸운데센의 전환:

반응 온도	반응 생성물		
	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%

생성물 약어 중에서, m은 메틸이고 p는 페닐운데칸이다. 따라서, 2-m-2-p는 2-메틸-2-페닐운데칸이다.

실시예 4 (비교):

WO 01/05733 A1 (UOP)호에서, 이성체화/탈수소화로부터의 올레핀의 조성은 구체적으로 하기와 같다.

올레핀	함량
경질 올레핀	0.64%
선형 올레핀	30.11%
6-메틸운데센	7.66%
5-메틸운데센	15.33%
4-메틸운데센	11.82%
3-메틸운데센	12.95%
2-메틸운데센	8.87%
다른 분지형 올레핀	9.05%
고급 이성체	3.53%
합계	99.96%

이러한 올레핀과 벤젠의 혼합물(벤젠 93.3%, 올레핀 6.7%, 벤젠:올레핀의 몰비 약 30:1)을 2.0 h<sup>-1</sup>의 LHSV(촉매 1 g당 올레핀 0.15 g의 시간당 공간 속도)에서 75 ml(53.0 g)의 모데나이트의 존재하에 125°C 35 bar에서 전환시켰다.

생성물에서 2-페닐 선택도는 82.0%로 측정되었고, 2-메틸-2-페닐운데칸의 분율은 6.98%, 더 높은 쿼트의 분율은 1.9% 였다.

실시예 5:

상기 실시예 4에 구체화한 조건하에서, WO 03/029172호의 실시예 3에 따른 또는 올레핀 히드로포밀화-알돌 축합-수소화-탈수소화 사슬로부터의 올레핀을 사용하였다.

올레핀	함량
선형 올레핀	14.0%
5-메틸운데센	35.0%
4-메틸데센	32.5%
더욱 고도로 분지된 올레핀	17.0%
고급 이성체	1.4%
합계	99.9%

생성물에서 2-페닐 선택도는 82.4%로 측정되었고, 2-메틸-2-페닐운데칸의 분율은 2.33%, 더 높은 쿼트의 분율은 0.8% 였다.