

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. Mai 2005 (12.05.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/042448 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07C 2/66**,
C11D 1/22

(74) **Anwalt: ISENBRUCK, Günter**; Isenbruck, Bösl,
Hörschler, Wichmann, Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12,
68165 Mannheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/012280

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. Oktober 2004 (29.10.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 50 333.1 29. Oktober 2003 (29.10.2003) DE

(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): BOTTKE, Nils**
[DE/DE]; Werderstr. 12, 68165 Mannheim (DE). **BEN-
FER, Regina** [DE/DE]; Akazienweg 23, 67122 Altrip
(DE). **BOSCH, Marco** [DE/DE]; E 7, 7, 68159 Mannheim
(DE). **NARBESHUBER, Thomas** [DE/DE]; Lameystr.
18, 68165 Mannheim (DE). **STEINBRENNER, Ulrich**
[DE/DE]; Müller-Thurgau-Weg 20, 67435 Neustadt (DE).
STEPHAN, Jürgen [DE/DE]; Meerfeldstr. 61, 68163
Mannheim (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.*

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING ALKYLARYL COMPOUNDS AND ALKYLARYL SULPHONATES

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALKYLARYLVERBINDUNGEN UND SULFONATEN DAVON

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing alkylaryl compounds, by reacting a C₁₀₋₁₄ monoolefin mixture with an aromatic hydrocarbon, in the presence of an alkylation catalyst to give alkylaromatic compounds and, optionally, by subsequent sulphonation and neutralisation of the obtained alkylaryl compounds. Said method is characterised in that, on average, in said C₁₀₋₁₄ monoolefins, more than 0% and up to 100% of methyl branches are located in the longest carbon chain and less than 50% of the methyl branches are located at the 2-, 3- and 4-position, counting from the ends of the longest carbon chain.

(57) **Zusammenfassung:** In einem Verfahren zur Herstellung von Alkylarylverbindungen durch Umsetzung eines C₁₀₋₁₄-Monoolefin-Gemisches mit einem aromatischen Kohlenwasserstoff in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators zur Bildung von alkylaromatischen Verbindungen und gegebenenfalls nachfolgende Sulfonierung und Neutralisation der erhaltenen Alkylarylverbindungen, liegen im Mittel in den C₁₀₋₁₄-Monoolefinen mehr als 0 % und bis zu 100 % Methylverzweigungen in der längsten Kohlenstoffkette vorliegen und weniger als 50 % der Methylverzweigungen in 2-, 3- und 4-Position, berechnet von den Kettenenden der längsten Kohlenstoffkette ausgehend, vor.



WO 2005/042448 A1

Verfahren zur Herstellung von Alkylarylverbindungen und Sulfonaten davon

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von Alkylarylverbindungen und Alkylarylsulfonaten, nach diesen Verfahren erhältliche Alkylaryle und Alkylarylsulfonate, die Verwendung letzterer als Tenside, vorzugsweise in Wasch- und Reinigungsmitteln, und diese enthaltende Wasch- und Reinigungsmittel.
- 10 Alkylbenzolsulfonate (ABS) werden seit langer Zeit als Tenside in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt. Nachdem zunächst derartige Tenside auf Basis von Tetrapropylbenzolsulfonat eingesetzt wurden, die jedoch schlecht biologisch abbaubar waren, wurden in der Folgezeit möglichst lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS) hergestellt und verwendet. Lineare Alkylbenzolsulfonate weisen jedoch nicht in allen Anwendungsbereichen ausreichende
- 15 Eigenschaftsprofile auf.

So wäre es zum Beispiel vorteilhaft, ihre Kaltwascheigenschaften oder ihre Eigenschaften in hartem Wasser zu verbessern. Ebenso wünschenswert ist die leichte Formulierbarkeit, gegeben durch die Viskosität der Sulfonate und deren Löslichkeit. Diese verbesserten Eigenschaften zeigen geringfügig verzweigte Verbindungen bzw. Mischungen von geringfügig verzweigten Verbindungen mit linearen Verbindungen, wobei man jedoch das richtige Maß an Verzweigung und/oder das richtige Maß an Mischung erzielen muss. Zu starke Verzweigungen benachteiligen die biologische Abbaubarkeit der Produkte. Zu lineare Produkte beeinflussen die Viskosität und die Löslichkeit der Sulfonate negativ.

25 Darüber hinaus spielt das Verhältnis von terminalen Phenylalkanen (2-Phenylalkane und 3-Phenylalkane) zu internen Phenylalkanen (4-, 5-, 6- etc. Phenylalkane) eine Rolle für die Produkteigenschaften. Ein 2-Phenylanteil von etwa 20 - 40 % und ein 2- und 3-Phenylanteil von etwa 40 - 60 % können hinsichtlich der Produktqualität (Löslichkeit, Viskosität, Wascheigenschaften, biologische Abbaubarkeit) vorteilhaft sein.

30

Zur Herstellung von leichtverzweigten Alkylbenzolen (MLAB) wird beispielsweise ein leichtverzweigtes Olefin-Gemisch in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators mit Benzol umgesetzt. Die Lage der Phenylgruppe wird dabei durch die Formselektivität des Katalysators bestimmt. Zeolithe des Strukturtyps Mordenit reagieren mit ca. 85 % bevorzugt zu 2-Phenylalkenen, 3-Phenylalkan wird zu ca. 15 % gebildet, siehe Wang et al. *Catal. Letters* 2001, 76, 1-2.

35

Tenside mit sehr hohen 2- und 3-Phenylgehalten können den wesentlichen Nachteil aufweisen, dass die Verarbeitbarkeit der Produkte durch einen starken Anstieg der Viskosität der Sulfonate leidet.

- 5 Darüber hinaus kann sich ein nicht-optimales Löslichkeitsverhalten ergeben. So ist z.B. der Krafft-Punkt einer Lösung von LAS mit sehr hohen oder sehr niedrigen 2- und 3-Phenylanteilen um bis zu 10-20 °C höher als bei optimaler Wahl des 2- und 3-Phenylanteils.

10 In der WO 03/029172 sind Verfahren zur Herstellung von Alkylarylverbindungen beschrieben, bei denen aus LPG-, LNG- oder MTO-Strömen stammende C₄-Olefin-Gemische durch Metathese und Dimerisierung in C₁₀₋₁₂-Olefine überführt werden, die sodann zur Alkylierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen eingesetzt werden. Durch das Verfahren werden teilverzweigte Alkylarylverbindungen erhalten, die beim Einsatz als Tenside vorteilhafte Eigenschaften aufweisen sollen.

15 Die DE-A-100 39 995 betrifft Verfahren zur Herstellung von Alkylarylsulfonaten, die durch eine zweistufige Metathese von C₄-Olefinen zu C₁₀₋₁₂-Olefinen, nachfolgend Alkylierung von aromatischen Verbindungen damit und abschließende Sulfonierung und Neutralisation erhalten werden. Als Quellen für die C₄-Olefine werden Crack-Prozesse wie Steam-
20 Cracking oder FCC-Cracking oder die Dehydrierung von Butanen oder die Dimerisierung von Ethen aufgeführt. In den letztgenannten Verfahren können Diene, Alkine oder Enine vor der Metathese mit gängigen Methoden wie Extraktion oder Selektivhydrierung entfernt werden.

25 Die DE-A-100 59 398 betrifft ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von Alkylarylsulfonaten, wobei im statistischen Mittel vorwiegend einfach verzweigte C₁₀₋₁₄-Olefine mit einem aromatischen Kohlenwasserstoff in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators, der Zeolithe des Typs Faujasit enthält, umgesetzt werden. Die C₁₀₋₁₄-Olefine können durch Methathese, Extraktion, Fischer-Tropsch-Synthese, Dimerisierung oder Isomerisierung erhalten werden.

30 Die bislang zur Alkylierung eingesetzten Olefine weisen teilweise einen zu hohen oder zu niedrigen Verzweigungsgrad auf bzw. ergeben ein nicht optimales Verhältnis terminaler zu interner Phenylalkane.

35 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Alkylarylverbindungen und Alkylarylsulfonaten, die zumindest teilweise verzweigt sind und damit für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln gegenüber den bekannten Ver-

bindungen vorteilhafte Eigenschaften aufweisen. Sie sollen insbesondere ein geeignetes Eigenschaftsprofil aus biologischer Abbaubarkeit, Unempfindlichkeit gegen Wasserhärte, Löslichkeit und Viskosität bei der Herstellung und beim Einsatz aufweisen. Zudem sollen die Alkylarylsulfonate kostengünstig herstellbar sein.

5

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Alkylarylverbindungen durch Umsetzung eines C₁₀₋₁₄-Monoolefin-Gemisches mit einem aromatischen Kohlenwasserstoff in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators zur Bildung von alkylaromatischen Verbindungen und gegebenenfalls nachfolgende Sulfonierung und Neutralisation der erhaltenen Alkylarylverbindungen, bei denen im Mittel in den C₁₀₋₁₄-Monoolefinen mehr als 0 % und bis zu 100 % Methylverzweigungen in der längsten Kohlenstoffkette vorliegen und weniger als 50 % der Methylverzweigungen in 2-, 3- und 4-Position, berechnet von den Kettenenden der längsten Kohlenstoffkette ausgehend, vorliegen.

15

Das erfindungsgemäße Verfahren bietet den wesentlichen Vorteil, dass der Einsatz des einzigartigen Olefingemisches nach Alkylierung eines Aromaten, Sulfonierung und Neutralisation ein Tensid liefert, das sich durch eine Kombination von hervorragenden Anwendungseigenschaften (Löslichkeit, Viskosität, Stabilität gegen Wasserhärte, Wascheigenschaften, biologische Abbaubarkeit) auszeichnet. Hinsichtlich der biologischen Abbaubarkeit von Alkylarylsulfonaten sind Verbindungen, die weniger stark an Klärschlamm adsorbiert werden als herkömmliches LAS, besonders vorteilhaft.

20

Im Alkylierungsschritt kommt es zu einer Gerüstisomerisierung des Olefins wie zum Beispiel Alkylgruppenwanderung. Die Verzweigungsstruktur des eingesetzten Olefin-Gemisches unterscheidet sich von der in der Seitenkette der entstandenen MLAB-Isomere, d. h. Art und Lage der Verzweigungen können bei der Alkylierung verändert werden. Der Verzweigungsgrad bleibt aber weitestgehend erhalten.

25

Erfindungsgemäß wurde gefunden, dass zur Herstellung von leichtverzweigten Alkylbenzolen (MLAB) nicht nur der Anteil an einfach methylverzweigtem Olefin und damit der Verzweigungsgrad in der Alkylierung wichtig ist, sondern ebenso die Lage der Methylgruppen. Die weitgehende, vorzugsweise vollständige Abwesenheit von 2-, 3- und 4-Methylverzweigungen im Ausgangsolefin hat sich als besonders günstig für die Produktqualität des MLAB, sowie für die Lebensdauer des Alkylierungskatalysators erwiesen.

30

35

Dabei ist es unerheblich, wo sich die Doppelbindung im Olefin befindet, da diese unter den Bedingungen der Alkylierung isomerisiert. Im Sinne dieser Anmeldung und abweichend von den IUPAC-Regeln sollen daher zum Beispiel mit „Methylverzweigung in 2-Position“ alle Alkene beschrieben sein, die nach Hydrierung in Alkane übergehen, welche nach den IUPAC-Regeln (Zitat: zum Beispiel „*Hellwinkel*“) zu den 2-Methylalkanen gehören. So ist zum Beispiel 2-Methylundec-2-en mit 10-Methylundec-2-en, aber auch mit zum Beispiel 10-Methylundec-4-en gleichzusetzen. Analoges gilt für die Methylverzweigungen in 3- und 4-Position entlang bzw. in der längsten Kohlenstoffkette. Bei der Umsetzung von Methylalkanen mit Benzol in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators kommt es nur in geringem Maße zu einer Gerüstumlagerung. Es werden überwiegend die quartären Alkylbenzole 2-Methyl-2-phenylalkan bzw. 3-Methyl-3-phenylalkan gebildet.

Es ist bekannt, dass sich die Strukturen dieser Art nur schwer biologisch abbauen lassen und daher deren Anwesenheit die Produktqualität vermindert, vergleiche WO 99/05244 und WO 02/092737.

Der Einsatz von 4-Methylalkenen (Alken mit Alkylrest in 4-Position, von einem Ende der längsten Kohlenstoffkette aus betrachtet) in der Alkylierung führt zu einer raschen Deaktivierung des Katalysators. Durch die Bildung von sperrigen 4-Methyl-4-phenyl-alkanen kann es zu einer Blockade der Kanäle oder Belegung der aktiven Zentren des Katalysators kommen.

Erfindungsgemäß wurde gefunden, dass sowohl bei der Umsetzung von 5-Methylalkenen als auch von 6-Methylalkenen (bzw. Alkenen mit Methylresten in 5- oder 6-Position, berechnet von den Kettenenden der längsten Kohlenstoffkette) mit Benzol in Gegenwart des gleichen Alkylierungskatalysators Alkylbenzole mit überwiegend einfach methylverzweigter Seitenkette gebildet werden. Die Lebensdauer des Katalysators ist hoch, der Anteil an quartären MLAB ist gering, obwohl durch Methylgruppenwanderung Isomere entstehen, in denen sich die Methylgruppe in der 2-, 3- oder 4-Position der Seitenkette befindet.

Erfindungsgemäß werden C₁₀₋₁₄-Monoolefin-Gemische eingesetzt. Dabei kann es sich um Gemische von C₁₀-, C₁₁-, C₁₂-, C₁₃- oder C₁₄-Monoolefinen handeln oder auch um Gemische von Monoolefinen mit unterschiedlicher Kettenlänge. Beispielsweise können auch C₁₀₋₁₂-Monoolefine mit Kettenlängen in diesem Bereich eingesetzt werden. Üblicherweise handelt es sich bei jeder der Kettenlängen jeweils um Gemische aus verzweigten und unverzweigten Olefinen, bei den verzweigten Olefinen wiederum um unterschiedlich verzweigte Olefine.

Erfindungsgemäß liegen im Mittel in den C₁₀₋₁₄-Monoolefinen mehr als 0 % und bis zu 100 %, vorzugsweise 10 % bis 80 %, besonders bevorzugt 10 % bis 60 % Methylverzweigungen in der längsten Kohlenstoffkette vor, und weniger als 50 %, vorzugsweise weniger als 30 %, besonders bevorzugt weniger als 10 %, insbesondere weniger als 5 % der Methylverzweigungen liegen in 2-, 3- und 4-Position vor, berechnet von den Kettenenden der längsten Kohlenstoffkette ausgehend. Die 2-, 3- und 4-Position beziehen sich auf die längste Kohlenstoffkette unabhängig von der Lage der Doppelbindung innerhalb der Kohlenstoffkette. Der Ausdruck „im Mittel“ bedeutet, dass beispielsweise bei 100 % Methylverzweigungen statistisch jede Olefinkette eine Methylverzweigung aufweist, wobei in der Praxis im Gemisch Olefine vorliegen können, die keine, eine, zwei oder mehr Methylverzweigungen aufweisen. Vorzugsweise weisen die C₁₀₋₁₄-Monoolefine jeweils maximal 2 Methylverzweigungen, insbesondere maximal eine Methylverzweigung auf.

Der Anteil und die Position der Methylverzweigungen können durch Gaschromatographie nach den üblichen Verfahren bestimmt werden.

Das Olefingemisch kann aus einer Vielzahl von Quellen stammen und gegebenenfalls durch geeignete Schritte nachbehandelt werden, um das erfindungsgemäße Verzweigungsmuster zu zeigen. Beispielsweise können lineare oder gezielt verzweigte Olefine einem Gemisch zugesetzt werden, oder eine Abtrennung bestimmter Olefine aus dem Gemisch kann durchgeführt werden.

Beispielsweise wird das Olefin erhalten durch

- a1) Herstellung eines C₄/C₅-Olefin-Gemisches,
- b1) Umsetzung des so erhaltenen C₄/C₅-Olefin-Gemisches an einem Metathesekatalysator zur Herstellung eines 2-Penten und/oder 3-Hexen und/oder 3-Hepten enthaltenden Olefingemisches und gegebenenfalls Abtrennung von 2-Penten und/oder 3-Hexen und/oder 3-Hepten,
- c1) Dimerisierung des in Stufe b1) erhaltenen 2-Pentens und/oder 3-Hexens und/oder 3-Heptens an einem Dimerisierungskatalysator zu einem C₁₀₋₁₄-Olefine enthaltenden Gemisch und gegebenenfalls Abtrennung der C₁₀₋₁₄-Olefine.

In Stufe a1) können die C₄-Olefine des C₄/C₅-Olefin-Gemisches, dabei durch Dehydrierung des C₄-Anteils des LPG-, LNG- oder MTO-Stromes und nachfolgende Entfernung von ge-

gegebenenfalls gebildeten Dienen, Alkinen und Eninen erhalten werden, wobei der C₄-Anteil des LPG-, LNG- oder MTO-Stromes vor oder nach der Dehydrierung und Entfernung von Dienen, Alkinen und Eninen vom LPG-, LNG- oder MTO-Strom abgetrennt wird. Der LNG-Strom kann über ein MTO-Verfahren in das C₄-Olefingemisch überführt werden.

5

In Stufe c1) können auch Heptene beigemischt werden.

Das Olefingemisch kann auch erhalten werden durch

10 a2) Herstellung eines C₅₋₇-Olefin-Gemisches durch Dehydrierung von C₅₋₇-Alkanen mit gegebenenfalls vor- oder nachgeschalteter Isomerisierung,

b2) Dimerisierung des in Stufe a2) erhaltenen C₅₋₇-Olefingemisches an einem Dimerisierungskatalysator zu einem C₁₀₋₁₄-Olefine enthaltenden Gemisch und gegebenenfalls Abtrennung der C₁₀₋₁₄-Olefine.

15

Geeignete Aromaten sind Benzol, Toluol, Ethylbenzol und die Xylole, bevorzugt sind Benzol, Toluol und Ethylbenzol, besonders bevorzugt ist Benzol.

20 Geeignete Katalysatoren sind Zeolithe der Strukturtypen EPI, FER, Pentasile mit MFI- oder MEL-Struktur, Faujasite wie z. B. Y, LTL, MOR, BEA, GME, MAZ. Bevorzugt sind LTL, FAU inklusive den USY-Typen, BEA und MOR. Besonders bevorzugt ist MOR.

Diese Zeolithe werden bevorzugt in der H- u/o Al-Form eingesetzt, jedoch können je nach Herstellung noch Spuren an Na, K, Mg oder Ca anwesend sein. Ein teilweiser oder vollständiger Austausch des Gitter-Aluminiums durch B, Ga oder Fe ist möglich.

25

Der Katalysator kann als feines Pulver in Suspension direkt verwendet werden, bei Zeolithen sind dies z. B. Teilchengrößen zwischen 100 nm und einigen µm. Meist werden diese Katalysatoren jedoch zusammen mit Bindermaterialien zu Formkörpern von 0,1 - 5 mm Durchmesser verformt. Zum Einsatz in Festbetten sind 1 - 3 mm bevorzugt, in Suspension 0,001 - 1 mm, in Fließbetten 0,1 - 3 mm. Als Binder eignen sich besonders Tone, Aluminiumoxide wie z. B. Purale, Sirale und Versale und Kieselgele. Weiter können inerte Füllstoffe wie SiO₂ (z. B. Aerosil von Degussa) zugesetzt werden.

30

Als Formkörper eignen sich Tabletten, Stränglinge, Ringe, Rippstränge, Stern- oder Wagenradextrudate.

35

Die Katalysatoren besitzen vorzugsweise spezifische Oberflächen von 30 bis 2000 m²/g, bevorzugt 100 bis 700 m²/g. Das Volumen der Poren mit Durchmesser 2 - 20 nm beträgt typischerweise 0,05 - 0,5 ml/g, bevorzugt 0,01 bis 0,1 ml/g, das der Poren von 200 - 2000 nm typischerweise 0,05 - 0,5 ml/g, bevorzugt 0,05 bis 0,3 ml/g.

5

Deaktivierte Katalysatoren können in den meisten Fällen zum Beispiel durch Abbrennen in Luft oder Magerluft bei 250 - 550 °C reaktiviert werden. Alternativ ist eine Behandlung mit bei tieferer Temperatur - optional auch in der Flüssigphase - oxidierend wirkenden Verbindungen möglich, hier sind insbesondere, NO_x, H₂O₂ und die Halogene zu nennen. Die Re-

10

generierung kann direkt im Alkylierungsreaktor oder extern erfolgen.

Die Alkylierung findet bevorzugt in der Flüssigphase, d. h. ohne Gasphase statt, was durch einen entsprechenden Systemdruck erreicht werden kann. Alkylierungstemperaturen sind bevorzugt 100 bis 250 °C, besonders bevorzugt 120 bis 220 °C, ganz besonders bevorzugt

15

130 bis 220 °C, speziell 150 °C bis 180 °C, z. B. 160 °C.

Geeignete Reaktoren sind z. B. alle Systeme mit Rührkesselcharakteristik, d. h. Rührkessel, Schlaufenreaktoren, Reaktoren mit externem Umlauf, Strahlschlaufenreaktoren sowie Fließ- oder Wanderbetten.

20

Die Erfindung betrifft auch Alkylarylverbindungen, insbesondere Alkylbenzolsulfonate, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich sind. Die Alkylbenzolsulfonate können vorzugsweise als Tenside, insbesondere in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden.

25

Die Erfindung betrifft auch Wasch- und Reinigungsmittel, die die erfindungsgemäßen Alkylbenzolsulfonate neben üblichen Inhaltsstoffen enthalten. Für übliche Inhaltsstoffe und Waschmittelzusammensetzungen kann auf die WO 03/029172 verwiesen werden. Dort sind übliche Inhaltsstoffe wie Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichstabilisatoren, anorganische

Builder (Gerüstsubstanzen), anionische Tenside, nichtionische Tenside, organische Cobuilder, Vergrauungsinhibitoren und Soi-Release-Polymere, Farbübertragungsinhibitoren, Enzyme usw. aufgeführt.

30

Ein typisches erfindungsgemäßes pulver- oder granulatförmiges Vollwaschmittel kann beispielsweise folgende Zusammensetzung aufweisen:

35

- 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, mindestens eines anionischen und/oder nichtionischen Tensids,
- 0,5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-%, mindestens eines anorganischen Builders,
- 5 - 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 8 Gew.-%, mindestens eines organischen Cobuilders,
- 2 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, eines anorganischen Bleichmittels,
- 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, eines Bleichaktivators, gegebenenfalls in Abmischung mit weiteren Bleichaktivatoren,
- 10 - 0 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise bis höchstens 0,5 Gew.-%, eines Bleichkatalysators,
- 0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 2,5%, eines polymeren Farbübertragungsinhibitors,
- 0 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1,0 Gew.-%, Protease,
- 0 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1,0 Gew.-%, Lipase,
- 0 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 1,0 Gew.-% eines Soil-Release-Polymers,
- 15 ad 100% übliche Hilfs- und Begleitstoffe und Wasser.

Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte anorganische Builder sind Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Zeolith A und P sowie amorphe und kristalline Na-Silikate.

- 20 Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte organische Cobuilder sind Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymere, Acrylsäure/Maleinsäure/Vinylester- Terpolymere und Citronensäure.

Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte anorganische Bleichmittel sind Natriumperborat und Natriumcarbonat-Perhydrat.

25

Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte anionische Tenside sind die erfindungsgemäßen linearen und leicht verzweigten Alkylbenzolsulfonate (LAS), Fettalkoholsulfate und Seifen.

- 30 Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte nichtionische Tenside sind C₁₁- bis C₁₇-Oxoalkoholethoxylate mit 3-13 Ethylenoxid-Einheiten, C₁₀- bis C₁₆-Fettalkoholethoxylate mit 3-13 Ethylenoxideinheiten sowie zusätzlich mit 1-4 Propylenoxid- oder Butylenoxid-Einheiten alkoxylierte ethoxylierte Fett- oder Oxoalkohole.

- 35 Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte Enzyme sind Protease, Lipase und Cellulase. Von den handelsüblichen Enzymen werden dem Waschmittel in der Regel Mengen von 0,05 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 1,5 Gew.-%, des konfektionierten Enzyms zugesetzt. Geeignete Proteasen sind z.B Savinase, Desazym und Esperase (Hersteller Novo Nordisk). Eine geeignete

Lipasen ist z.B. Lipolase (Hersteller Novo Nordisk). Eine geeignete Cellulase ist z.B. Cellu-
zym (Hersteller Novo Nordisk).

Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte Vergrauungsinhibitoren und Soil-Release-Polymere
5 sind Pfropfpolymere von Vinylacetat auf Polyethylenoxid der Molmasse 2.500-8.000 im
Gewichtsverhältnis 1,2:1 bis 3,0:1, Polyethylenterephthalate/Oxyethylenterephthalate der
Molmasse 3.000 bis 25.000 aus Polyethylenoxiden der Molmasse 750 bis 5.000 mit Tereph-
thalsäure und Ethylenoxid und einem Molverhältnis von Polyethylenterephthalat zu Poly-
oxyethylenterephthalat von 8:1 bis 1:1 sowie Blockpolykondensate gemäß DE-A-44 03 866.

10 Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte Farbübertragungsinhibitoren sind lösliche
Vinylpyrrolidon- und Vinylimidazol-Copolymere mit Molmassen über 25.000 sowie feinteilige
vernetzte Polymere auf Basis Vinylimidazol.

15 Die erfindungsgemäßen pulver- oder granulatförmigen Waschmittel können bis zu 60 Gew.-%
anorganischer Stellmittel enthalten. Üblicherweise wird hierfür Natriumsulfat verwendet.
Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Waschmittel aber arm an Stellmitteln und enthalten
nur bis zu 20 Gew.-%, besonders bevorzugt nur bis 8 Gew.-% an Stellmitteln.

20 Die erfindungsgemäßen Waschmittel können unterschiedliche Schüttdichten im Bereich von
300 bis 1.200, insbesondere 500 bis 950g/l, besitzen. Moderne Kompaktwaschmittel besitzen
in der Regel hohe Schüttdichten und zeigen einen Granulataufbau.

Die Erfindung wird anhand der nachstehenden Beispiele näher erläutert.

25 **Beispiele**

Beispiel 1:

30 Ein in einem Umluftofen befindlicher Rohrreaktor wurde mit 32 g Katalysatorsplitt (60 %
H-Mordenit mit $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 24,5$ - verformt mit 40 % Pural SB von Condea) der Korn-
größe 0,7 - 1,0 mm gefüllt und 6 h bei 500 °C aktiviert. Dann wurde abgekühlt, mit einem
Zulauf aus Benzol : 5-Methylundecen (4:1 molar) geflutet, mit 0.44 g/g_{Kat}h belastet und ein
35 zehnfach höherer Umlaufstrom eingestellt. Schließlich wurde der Reaktor auf 160 °C (ein-
phasig flüssig, 30 bar hydraulischer Druck) erhitzt, und zeitaufgelöst wurde der Gehalt an
Edukten und Produkten im Auslaufstrom mittels GC detektiert. Das erhaltene C₁₈-
Alkylarylgemisch wurde destillativ gereinigt und mittels Gaschromatographie-

Massenspektrometrie Kopplung und $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR analysiert. Nach 86 Stunden wurde ein Rückgang des Dodecen-Umsatzes auf unter 95 % beobachtet.

5 Beispiel 2 (Vergleich):

In der Apparatur aus Beispiel 1 wurde unter analogen Bedingungen ein Zulauf aus Benzol : 4-Methylundecen (4:1 molar) umgesetzt. Der Rückgang des Dodecen-Umsatzes unter 95 % wurde bereits nach 30 Stunden beobachtet.

10

Beispiel 3:

15 In einem Autoklaven wurden unterschiedliche Methylundecene, wie nachstehend angegeben, mit Benzol im molaren Verhältnis 1:10 an einem Mordenit-Katalysator (5 Gew.-%) bei verschiedenen Temperaturen umgesetzt. Die Ergebnisse sind in den nachstehenden Tabellen zusammengefasst:

20 Umsetzung von 2-Methylundecen (Vergleich):

Reaktionstemperatur	Reaktionsprodukte	
	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 %

Umsetzung von 3-Methylundecen (Vergleich):

Reaktionstemperatur	Reaktionsprodukte		
	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 %

Umsetzung von 5-Methylundecen:

Reaktionstemperatur	Reaktionsprodukte		
	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 %

5

Umsetzung von 6-Methylundecen:

Reaktionstemperatur	Reaktionsprodukte		
	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 %

In den Abkürzungen für die Produkte bedeuten m Methyl und p Phenylundecan. 2-m-2-p bedeutet somit 2-Methyl-2-phenylundecan.

10

Beispiel 4 (Vergleich):

15 In WO 01/05733 A1 (UOP) wird die Zusammensetzung eines Olefins *ex* Isomerisierung/Dehydrierung wie folgt angegeben:

Olefin	Gehalt
Leichte Olefine	0.64 %
Lineare Olefine	30.11 %
6-Methylundecen	7.66 %
5-Methylundecen	15.33 %
4-Methylundecen	11.82 %
3-Methylundecen	12.95 %

- 12 -

2-Methylundecen	8.87 %
andere verzweigte Olefine	9.05 %
Höhere Isomere	3.53 %
Summe	99.96 %

Eine Mischung dieses Olefins mit Benzol (93.3 % Benzol, 6.7 % Olefin, molares Verhältnis Benzol: Olefin ca. 30:1) wurde in Gegenwart von 75 mL (53.0 g) Mordenit mit einer LHSV von 2.0 h⁻¹ (Belastung von 0.15 g Olefin/g Kat) bei 125 °C und 35 bar umgesetzt.

5

Die 2-Phenylselektivität im Produkt wurde mit 82.0 %, der Anteil an 2-Methyl-2-Phenylundecan mit 6.98 % und der Anteil an höheren Quarts mit 1.9 % bestimmt.

10 Beispiel 5:

Unter den oben in Beispiel 4 angegebenen Bedingungen wurde ein Olefin aus der Kette Olefin-Hydroformylierung-Aldokondensation-Hydrierung-Dehydratisierung oder gemäß Beispiel 3 der WO 03/029172 eingesetzt.

15

Olefin	Gehalt
Lineare Olefine	14.0 %
5-Methylundecen	35.0 %
4-Ethyldecen	32.5 %
Höher verzweigte Olefine	17.0 %
Höhere Isomere	1.4 %
Summe	99.9 %

Die 2-Phenylselektivität im Produkt wurde mit 82.4 %, der Anteil an 2-Methyl-2-Phenylundecan mit 2.33 % und der Anteil an höheren Quarts mit 0.8 % bestimmt.

20

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkylarylverbindungen durch Umsetzung eines C₁₀₋₁₄-Monoolefin-Gemisches mit einem aromatischen Kohlenwasserstoff in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators zur Bildung von alkylaromatischen Verbindungen und gegebenenfalls nachfolgende Sulfonierung und Neutralisation der erhaltenen Alkylarylverbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass im Mittel in den C₁₀₋₁₄-Monoolefinen mehr als 0 % und bis zu 100 % Methylverzweigungen in der längsten Kohlenstoffkette vorliegen und weniger als 50 % der Methylverzweigungen in 2-, 3- und 4-Position, berechnet von den Kettenenden der längsten Kohlenstoffkette ausgehend, vorliegen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im Mittel in den C₁₀₋₁₄-Monoolefinen 10 bis 80 % Methylverzweigungen in der längsten Kohlenstoffkette vorliegen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass weniger als 30 % der Methylverzweigungen in 2-, 3- und 4-Position, berechnet von den Kettenenden der längsten Kohlenstoffkette ausgehend, vorliegen.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die C₁₀₋₁₄-Monoolefine jeweils maximal zwei Methylverzweigungen aufweisen.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die C₁₀₋₁₄-Monoolefine jeweils maximal eine Methylverzweigung aufweisen.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der aromatische Kohlenwasserstoff Benzol ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Alkylierungskatalysator ausgewählt ist aus Zeolithen der Strukturtypen EPI, FER, Pentasilen mit MFI- oder MEL-Struktur oder Faujasiten.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkylierung in der Flüssigphase bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 250 °C durchgeführt wird.

9. Alkylarylverbindungen, erhältlich nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.
10. Verwendung von Alkylarylsulfonaten gemäß Anspruch 9 als Tenside.
11. Wasch- oder Reinigungsmittel enthaltend neben üblichen Inhaltsstoffen Alkylarylsulfonate gemäß Anspruch 9.

5

10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/012280

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C2/66 C11D1/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/029172 A (SCHINDLER GOETZ-PETER ; STEINBRENNER ULRICH (DE); BASF AG (DE); MAAS H) 10 April 2003 (2003-04-10) cited in the application the whole document -----	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 January 2005

Date of mailing of the international search report

31/01/2005

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

O'Sullivan, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/012280

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03029172 A	10-04-2003	DE 10148577 A1	10-04-2003
		DE 10213492 A1	09-10-2003
		BR 0213039 A	05-10-2004
		WO 03029172 A2	10-04-2003
		EP 1434752 A2	07-07-2004
		US 2004254411 A1	16-12-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/012280

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C2/66 C11D1/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 03/029172 A (SCHINDLER GOETZ-PETER ; STEINBRENNER ULRICH (DE); BASF AG (DE); MAAS H) 10. April 2003 (2003-04-10) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-11



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* & * Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. Januar 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

31/01/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

O'Sullivan, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/012280

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 03029172	A	10-04-2003	DE	10148577 A1	10-04-2003
			DE	10213492 A1	09-10-2003
			BR	0213039 A	05-10-2004
			WO	03029172 A2	10-04-2003
			EP	1434752 A2	07-07-2004
			US	2004254411 A1	16-12-2004