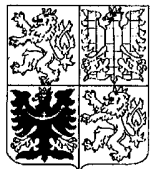


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **20.07.1998**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **21.07.1997**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/053209**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16.08.2000**
(Věstník č. 8/2000)

(86) PCT číslo: **PCT/IB98/01096**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/05082**

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 241

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 07 C 5/27
C 07 C 9/14
C 07 C 5/48
C 07 C 303/06
C 07 C 303/08
C 07 C 309/31
C 11 D 1/22

(71) Přihlašovatel:

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY, Cincinnati,
OH, US;

(72) Původce:

Scheibel Jeffrey John, Loveland, OH, US;
Cripe Thomas Anthony, Loveland, OH, US;
Kott Kevin Lee, Cincinnati, OH, US;
Connor Daniel Stedman, Cincinnati, OH, US;
Burckett-st. Laurent James Charles Theophile Roger,
Cincinnati, OH, US;

(74) Zástupce:

PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1, Praha 4,
14000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob výroby modifikovaných
alkylbenzensulfonátových povrchově aktivních
látek a čisticí přípravky obsahující tyto látky**

(57) Anotace:

Způsob přípravy alkylbenzensulfonátových povrchově aktivních látek, jehož základními kroky jsou delinearizační a alkylační krok. V delinearizačním kroku jsou připravovány mírně větvené alifatické uhlovodíky s maximálně 16 atomy uhlíku v molekule. V následujícím alkylačním kroku se provádí alkylace se stupněm vnitřní izomerizační selektivity 0 až 40, při které se připravenými uhlovodíky katalyticky alkyluje benzen, přičemž použitým alkylačním katalyzátorem je alespoň částečně krystalický mírně kyselý porézní zeolit se střední velikostí pórů. Sulfonací vzniklých alkylbenzenů se získají alkylbenzensulfonáty, které se případně dále neutralizují. Jsou popsány čisticí přípravky určené pro běžné spotřebitele obsahující alkylbenzensulfonáty, připravené postupy podle tohoto vynálezu.

Způsob výroby modifikovaných alkylbenzensulfonátových povrchově aktivních látek a čisticí přípravky obsahující tyto látky

Oblast techniky

Tento vynález se týká způsobu přípravy alkylbenzensulfonátových povrchově aktivních látek. Způsob podle tohoto vynálezu je kombinací dvou základních kroků, delinearizace a alkylace. Delinearizací, prováděnou postupem podle tohoto vynálezu, se rozumí určitý typ omezeného větvení alifatického uhlovodíků s deseti nebo více ale s maximálně 16 atomy uhlíku. Těmito uhlovodíky jsou olefiny s délkou řetězce vhodnou pro výrobu detergentů, například olefiny C_{10} - C_{14} , nebo odpovídající parafiny. Druhým základním krokem je alkylační krok s vnitřní izomerizační selektivitou 0 až 40, ve kterém je tento uhlovodík použit ke katalytické alkylaci benzenu za použití alkylačního katalyzátoru. Takové alkylační katalyzátory jsou s výhodou tvořeny alespoň částečně krystalickou porézní pevnou látkou obsahující zeolit, který je mírně krystalický a má střední velikost pórů. Preferované alkylační katalyzátory obsahují některé alespoň částečně dealuminizované kyselé mordenity prosté fluoru. Součástí postupů podle tohoto vynálezu je dále sulfonace, neutralizace výsledných modifikovaných alkylbenzensulfonátových povrchově aktivních látek a jejich použití ve výrobcích určených pro spotřebu. Tento vynález se rovněž týká produktů získávaných těmito procesy, včetně modifikovaných povrchově aktivních látek a čisticích přípravků, ve kterých jsou tyto látky obsaženy.

Dosavadní stav techniky

V minulosti byly jako součásti detergentů používány vysoce rozvětvené alkylbenzensulfonátové povrchově aktivní látky, jako jsou tyto látky na bázi tetrapropylenu (známé pod označením "ABS" nebo "TPBS"). Bylo však zjištěno, že tyto látky jsou velmi špatně biodegradovatelné. Po dlouhou dobu byly výrobní postupy alkylbenzensulfonátů zlepšovány s cílem učinit je co nejvíce lineárními (lineární alkylbenzensulfonáty - LAS). Převážná část poznatků, týkajících se rozsáhlé technologické oblasti výroby saponátů na bázi lineárních alkylbenzensulfonátů, souvisí s tímto problémem. Velké množství alkylbenzensulfonátů, které jsou v současné době vyráběny ve velkém měřítku, je zaměřeno na lineární alkylbenzensulfonáty. Lineární alkylbenzensulfonáty však nejsou bez nedostatků, například by bylo vhodné, aby byly zlepšeny jejich čisticí schopnosti ve tvrdé a/nebo studené vodě.

V petrochemickém průmyslu byly v poslední době nalezeny různé postupy, například před nedávnem vyvinutý způsob výroby nízko-viskózního mazacího oleje, poskytující nový přístup k větvení uhlovodíků, prováděnému do omezené míry. Takové záměrné větvení, však není možno provádět pomocí žádné běžné průmyslové technologie výroby alkylbenzensulfonátových povrchově aktivních látek, vhodných pro použití ve výrobcích určených pro běžné spotřebitele. Toto není překvapivé vzhledem ke zcela převažujícímu objemu lineárních povrchově aktivních látek, který má za následek vývoj postupů výroby lineárních látek a nikoli látek rozvětvených.

Většina průmyslových způsobů přípravy alkylbenzenů spočívá v alkylaci benzenu katalyzované HF nebo chloridem hlinitým. V poslední době bylo zjištěno, že pro alkylace benzenu olefiny mohou být použity některé zeolitové katalyzátory. Takové dílčí

kroky výrobních procesů byly popsány jako součásti jinak běžných způsobů výroby lineárních alkylbenzensulfonátů. Tak například je zeolitový alkylační katalyzátor používán v procesu DETAL® podle UOP. Běžně je přijímáno, že při procesu DETAL® a při všech jiných běžných průmyslových postupech pro výrobu alkylbenzensulfonátů není možno splnit požadavky postupu podle tohoto vynálezu na vnitřní isomerní selektivitu a nelze použít alkylačního katalyzátoru uvedeného v dalším textu. Navíc se předpokládá, že katalyzátor nebo katalyzátory procesu DETAL® nejsou mírně krystalické a nemají střední velikost pórů alkylačních katalyzátorů, používaných při postupech podle tohoto vynálezu. Jiná nedávno publikovaná práce popisuje použití mordenitu jako alkylačního katalyzátoru, ale nikde v literatuře nenalézáme takovou kombinaci specifických kroků technologických postupů, která je charakteristická pro tento vynález. Navíc je z hlediska linearity, která je žádoucí u alkylbenzensulfonátových produktů vyráběných obvyklými technologickými postupy, většina postupů zaměřena na přípravu v podstatě lineárních nevětvených uhlovodíků, které jsou dále používány pro alkylaci. Výjimkou je postup podle patentu USA č. 5 026 933, který popisuje například oligomerizaci nižších olefinů jako je propylen za přesně definovaných podmínek při použití kolidinem deaktivovaného ZSM-23 k přípravě kompozice obsahující tetramer, který, jak je popsáno v příkladu XVII, údajně obsahuje po frakcionaci a alkylaci za použití mordenitového katalyzátoru 1,3 methylové větve na jeden řetězec. Viz rovněž patent USA č 4 990 718, ve kterém je popsána výroba alkylbenzénu způsobem, při kterém je připravován vinylidenový olefin dimerizací v přítomnosti chromového katalyzátoru, ale ve kterém je výtěžek vinylidenu nepříznivě ovlivňován oligomerizací a ve kterém je dále před alkylací nutná destilace. Způsoby podle dvou posledně zmíněných patentů však mají četné nedostatky z

17.04.00

- 4 -

hlediska průmyslové výroby detergentů, z hlediska nákladů, omezeného výběru katalyzátorů při oligomerizaci propylénu nebo dimerizaci olefinu, přítomnosti velkých množství destilačních frakcí, které buď odpadají, nebo které je nutno použít jinak, než pro výrobu detergentů, a omezeného množství produktů, které mohou být těmito postupy připravovány, včetně směsí látek o různých délkách řetězců. Tyto postupy používané v petrochemickém průmyslu nejsou optimální, jsou-li při výrobě detergentů používána náročná kritéria na jejich kvalitu.

Jako literární zdroje, popisující dosavadní stav techniky ve vztahu k tomuto dokumentu, je možno uvést patenty USA č. 5 026 933, 4 990 718, 4 301 316, 4 301 317, 4 855 527, 4 870 038, 2 477 382, evropský patenty č. 466 558, vydaný 15.1.1992 a č. 469 940, vydaný 5.2.1992, francouzský patent 2 697 246, vydaný 29.4.1994, patent SSSR č. 793 972, vydaný 7.1.1981, patenty USA č. 2 564 072; 3 196 174, 3 238 249, 3 355 484, 3 442 964, 3 492 364, 4 959 491, přihlášku vynálezu WO 88/07030, přihlášenou 25.9.1990, patenty USA č. 4 962 256, 5 196 624, 5 196 625, evropský patent 364 012 B, vydaný 15.2.1990, patenty USA č. 3 312 745, 3 341 614, 3 442 965, 3 674 885, 4 447 664, US 4 533 651, 4 587 374, 4 996 386, 5 210 060, 5 510 306, přihlášku vynálezu WO 95/17961, přihlášenou 6.7.1995, přihlášku vynálezu WO 95/18084 a patenty USA č. 5 510 306, 5 087 788, 4 301 316, 4 301 317, 4 855 527, 4 870 038, 5 026 933, 5 625 105 a 4 973 788. Výroba alkylbenzen-sulfonátových povrchově aktivních látek byla před nedávnem souhrnně popsána ve svazku 56 serie monografií "Surfactant Science", Marcel Dekker, New York, 1996, zvláště v kapitole 2 tohoto svazku nazvané "Alkylarylsulfonates: History, Manufacture, Analysis and Environmental Properties", str. 39 až 108,

která je opatřena 297 odkazy na původní literaturu. Shora uvedené odkazy jsou jako takové zahrnuty do tohoto dokumentu.

Seznam obrázků na výkrese

Obrázek 1 je blokový diagram běžného průmyslového postupu na výrobu lineární alkylbenzensulfonátové povrchově aktivní látky.

Obrázky 2 až 4 jsou blokové diagramy způsobu podle tohoto vynálezu.

Obrázek 5 je blokový diagram jednoho ze způsobů popsaných v literatuře.

Pro označení jednotlivých kroků v těchto postupech jsou použita velká písmena A, B, C. Číslicemi jako jsou číslice 1, 2 a 3 jsou označeny vstupy a/nebo výstupy kompozic z jednotlivých kroků znázorněných výrobních postupů.

Podstata vynálezu

Stručný popis vynálezu

Tento vynález je založen na nečekaném zjištění, že kombinací určitých větvicích kroků nebo kroků prováděných se středními a vyššími olefiny nebo parafiny ("střední nebo vyšší olefiny" jsou olefiny s 10 nebo více atomy uhlíku) s určitými alkylačními

kroky je neočekávaně možno získat vynikající alkylbenzensulfonátové povrchově aktivní látky.

Podle jednoho aspektu tohoto vynálezu se tento vynález týká způsobu výroby modifikované alkylbenzensulfonátové povrchově aktivní látky, vhodné pro použití v čisticích přípravcích jako jsou detergenty používané při praní textilií, přípravky na čištění tvrdých povrchů, detergenty na mytí nádobí a podobně, přičemž součástmi tohoto postupu jsou a) snížení linearit olefinu, s výhodou olefinu s molekulární hmotností alespoň 126 a nejvýše 280, s výhodou nejvýše 224, prováděnou skeletální izomerizací v přítomnosti katalyzátoru vynucené skeletální izomerizace v podstatě lineárního olefinu s alespoň zmíněnou molekulární hmotností; a b) monoalkylační krok s nízkou vnitřní izomerizační selektivitou (v rozmezí 0 až 40 s výhodou v rozmezí 0 až 20, výhodněji v rozmezí 0 až 10 za použití postupu uvedeného v dalším textu), ve kterém je produkt získaný v kroku a) podroben reakci s aromatickým uhlovodíkem, zvoleným ze skupiny tvořené benzenem, toluenem a směsmi těchto látek v přítomnosti speciálního alkylačního katalyzátoru. Takovým katalyzátorem je mírně kyselý zeolit se středně velkými póry, podrobně popsany v dalším textu. Zvláště preferovaným alkylačním katalyzátorem je alespoň částečně dealuminizovaný kyselý mordenit neobsahující fluor.

Podle jiného aspektu se tento vynález týká způsobu výroby modifikované alkylbenzensulfonátové povrchově aktivní látky vhodné jako složka čisticích prostředků, přičemž tento proces sestává z a) kroku, při kterém je přiváděno alkylační činidlo se sníženou linearitou, zvolené z olefinu o molekulární hmotnosti n v rozmezí 126 až 280 připravené řadou kroků, které zahrnují: i) skeletální izomerizaci lineárního parafinu s molekulární hmotností $n+2$, kde n je zmíněná molekulární hmotnost zmíněného olefinu; a ii) dehydrogenaci izomerizovaného parafinu; a b)

alkylačního kroku spočívajícího v reakci alkylačního činidla se sníženou linearitou získaného v kroku a), (to jest uhlovodíku připraveného v tomto kroku) s aromatickým uhlovodíkem, zvoleným ze skupiny sestávající z benzenu, toluenu a směsí těchto látek v přítomnosti stejného alkylačního katalyzátoru, jako byl alkylační katalyzátor, použitý v provedení popsaném v předchozím odstavci.

Předmětem tohoto vynálezu je rovněž způsob podle některého z předcházejících aspektů nebo provedení, jehož součástí jsou tyto další kroky: c) sulfonace produktu získaného v kroku b); a jeden nebo více kroků vybraných z d) neutralizace produktu získaného v kroku c); a e) míchání produktu získaného v kroku c) nebo d) s jednou nebo více pomocnými látkami čisticí přípravků, čímž je připraven čisticí přípravek.

Předmětem tohoto vynálezu jsou dále čisticí přípravky včetně vysoce účinných detergentů a jemných detergentů, používané při praní textilií, čisticí přípravky na čištění tvrdých povrchů, detergenty na mytí nádobí, mýdla na praní, detergentové tablety nebo detergentové gely, šampony a podobně, připravené kterýmkoliv z popsaných způsobů.

Pokud není uvedeno jinak, jsou všechny koncentrace, podíly a poměry uvedené v tomto dokumentu hmotnostní koncentrace, podíly a poměry. Pokud není uvedeno jinak, jsou všechny teploty uváděny ve stupních Celsia (°C). Příslušné části všech citovaných dokumentů jsou zde uvedeny jako odkaz.

Podrobný popis vynálezu

Popis způsobů podle tohoto vynálezu s odkazy na obrázky

Způsoby podle tohoto vynálezu bude lépe pochopeny, budou-li popsány s odkazy na obrázky 1 až 5. Jak již bylo uvedeno, je na obrázku 1 znázorněn blokový diagram běžného průmyslového postupu výroby lineární alkybenzensulfonátové povrchově aktivní látky. Na obrázcích 2 až 4 jsou znázorněny blokové diagramy způsobů podle tohoto vynálezu. Na obrázku 5 je znázorněn blokový diagram jednoho z postupů popsaných v literatuře.

Pro účely srovnání se způsoby podle tohoto vynálezu je uveden běžný průmyslový postup výroby LAS, například z petrolejové frakce nebo z jiných parafinů, sestávající z kroků A až E znázorněných na obrázku 1. Na základě běžného poznatku, že je důležité, aby produkt byl v podstatě lineární (obecně z více než 90%, obvykle více než z 95%), existuje obecná snaha poskytnout lineární vstupní látku nebo zvyšovat linearitu vstupní látky, například za použití síťovacího postupu MOLEX® podle UOP, aby se odstranily rozvětvené parafiny. V postupu znázorněném na obrázku 1 je vstupujícím proudem 1 obvykle petrolejová frakce. Výsledný produkt kroku A, označený na obrázku 1 číslicí 2, je lineární nebo v podstatě lineární parafin, obvykle lineární parafin C₁₀-C₁₄. Krok B je dehydrogenační krok, v průmyslové praxi jde obvykle o postup PACOL® podle UOP, který může být doplněn postupem DEFINE® podle UOP (postupem DEFINE® se přeměňují veškeré dieny obsažené ve vstupní surovině na monoolefiny), a jeho produkty jsou lineární nebo v podstatě lineární monoolefiny vystupující jako proud 3. Lineární olefiny jsou alkylovány, obvykle za použití HF nebo chloridu hlinitého v kroku C, nověji však byla provedena zlepšení postupu katalyzovaného HF, spočívá-

jící v tom, že tento alkylační krok je prováděn v kapalně fázi za použití fluorovaného katalyzátoru amorfni oxid křemičitý/alumina. Tohoto typu jsou procesy DETAL® firem UOP a CEPESA (Petresa) a procesy popsané v patentech USA č. 5 344 997, 5 196 574 a 5 334 793. Viz též patent USA č. 5 245 094. Alkylbenzeny z proudu 4 jsou sulfonovány v kroku D a vzniklé alkylbenzensulfonové kyseliny z proudu 5, jsou neutralizovány v kroku E. Sulfonace a neutralizace mohou být rovněž prováděny v zařízení odděleném od zařízení použitého k výrobě lineárního alkylbenzenu (LAB) A až C.

Součástí způsobu podle tohoto vynálezu, znázorněného na obr. 2, je překvapivě krok, ve kterém se snižuje linearita respektive krok, ve kterém se provádí větvení středních nebo vyšších olefinů nebo středních nebo vyšší parafinů, které vstupují do reakčního procesu jako proud 6. Tento krok je na obrázku 2 znázorněn jako krok F a dále je znázorněn na obrázcích 3 a 4 jako kroky H a J, kterými je prováděno omezené větvení středních nebo vyšších olefinů nebo parafinů (znázorněných na obrázcích 3 a 4 jako proudy 9 a 15). Součástí postupu podle tohoto vynálezu je dále krok, který je na obrázcích 2 až 4 znázorněn jako krok G, a ve kterém je prováděna alkylace uhlovodíků (znázorněných na obrázcích 2 až 4 jako proudy 7, 11, a 16), pomocí alkylačních katalyzátorů, uvedených v dalším textu. Katalyzátory vhodné pro použití při postupech podle tohoto vynálezu jsou obecně alespoň částečně krystalické (nejsou amorfni) a nemají žádný vztah k HF nebo jeho derivátům (včetně fluorovaného oxidu křemičitého/aluminy) nebo chloridu hlinitého, které jsou silně kyselé a/nebo jejich působením vznikají nežadoucí produkty. V katalytickém alkylačním kroku podle tohoto vynálezu jsou zvláště používány některé vybrané zeolity, popsané a ilustrované v dalším textu. Modifikovaný alkylbenzen (MAB) získávaný v postu-

pech znázorněných na obrázcích 2 až 4 jako proudy 8, 12, 13, 17 a 18, je sulfonován a neutralizován v jednotlivých krocích znázorněných jako kroky D a E. V preferovaném provedení je použit další krok (znázorněný na obrázcích 3 a 4 proudy 14 a 19), ve kterém jsou směřovány sulfonovaný MAB a pomocné látky detergentových přípravků, a tím vzniká v kroku I nový čisticí přípravek určený pro běžné spotřebitele.

V kroku B, který je dehydrogenačním krokem postupu znázorněného na obrázku 3 vznikají monoolefiny se sníženou linearitou respektive větvené monoolefiny jako proud 10.

Bez ohledu na to, jsou-li postupy znázorněné na obrázcích, ať jde o běžné a v průmyslové praxi používané postupy jako je například postup znázorněný na obrázku 1, nebo o postupy známé z literatury, jako je postup znázorněný na obrázku 5, nebo o nové postupy, znázorněné na obrázcích 2 až 4, mohou všechny tyto postupy obsahovat ještě jakékoliv další kroky, které nejsou na obrázcích znázorněny, které jsou však známy z dosavadního stavu techniky. Tyto kroky mohou být vloženy mezi kroky znázorněné na obrázcích a mohou jimi být například průchod proudu meziproductu sorpční separační zónou, ve které jsou používány neutrální zeolity pro snížení koncentrace dialkyltetralinů v produktu vstupujícím do alkylace. Viz například patent USA č. 2 276 231. Jinými takovými kroky mohou být běžné destilace alkylbenzenů.

Jak již bylo uvedeno, je na obrázku 5 znázorněn známý postup popsáný v patentu USA č. 5 026 933, který je v tomto dokumentu uveden pro srovnání. Tento postup, popsáný v patentu USA č. 5 026 93, není používán v průmyslové praxi. Výrazným nedostatkem tohoto postupu je vedle zřejmé nemožnosti jeho úspěšného průmyslového využití i skutečnost, že je omezen na použití nižších olefinů, znázorněných na obrázku jako proud 21. Jedná se o propylen a/nebo butylen (krok K na obrázku 5). Dále je nutná

frakcionace, znázorněná jako 22, (krok L na obrázku 5) a existuje značný podíl produktů, odváděných jako proud 20, které nejsou vhodné pro přípravu povrchově aktivních látek vhodných jako součásti čisticích přípravků. Podotýkáme, že oligomerizace propylenu a/nebo butylenu nebo jiných nižších olefinů nejsou při provádění způsobu podle tohoto vynálezu součástí základních kroků. Proud reakčních produktů 23 je potom podroben reakci s aromatickým uhlovodíkem v přítomnosti speciálního alkylačního katalyzátoru, (krok M, na obrázku 5) za vzniku alkylderivátu aromatického uhlovodíku s lineárním alkylem 24.

Podrobný popis způsobu podle tohoto vynálezu

Jak již bylo uvedeno ve stručném popisu, týká se tento vynález způsobu výroby modifikovaných alkylbenzensulfonátových povrchově aktivních látek, vhodných pro použití v čisticích přípravcích jako jsou detergenty používané při praní textilií, čisticí přípravky pro čištění tvrdých povrchů, detergenty na mytí nádobí a podobně.

Slovní spojení "modifikovaná alkylbenzensulfonátová povrchově aktivní látka" (MAS) se vztahuje na produkty získávané postupy podle tohoto vynálezu. Termín "modifikovaný", který se vztahuje buď na nové alkylbenzensulfonátové povrchově aktivní látky, nebo na nové alkylbenzeny (MAB), je použit přívlastek vyjadřující, že produkty získávané postupy podle tohoto vynálezu, se liší svým složením od všech doposud vyráběných alkylbenzensulfonátových povrchově aktivních látek. Zvláště se přípravky podle tohoto vynálezu liší od takzvaných "ABS" neboli špatně biodegradovatelných alkylbenzensulfonátů, a od takzvaných "LAS" neboli lineárních alkylbenzensulfonátových povrchově aktivních látek. Běžné

povrchově aktivní látky na bázi LAS jsou vyráběny několika způsoby, včetně způsobů založených na alkylaci benzenu katalyzované HF nebo chloridem hlinitým. Jiné průmyslově vyráběné povrchově aktivní látky na bázi LAS obsahují LAS vyráběné procesem DETAL®. Modifikované alkylbenzensulfonátové povrchově aktivní látky podle tohoto vynálezu se také svým složením liší od obdobných látek vyráběných alkylací lineárních olefinů za použití fluorovaných zeolitových katalyzátorů, včetně fluorovaných mordenitů. Aniž bychom zakládali svůj názor na teoretických úvahách, předpokládáme, že modifikované alkylbenzensulfonátové povrchově aktivní látky podle tohoto vynálezu jsou rovnoměrným způsobem mírně rozvětveny. Tyto látky obvykle obsahují řadu izomerů a/nebo homologů. Často je tato rozmanitost v nich obsažených látek (často desítky nebo dokonce stovky látek) spojena s relativně vysokým celkovým obsahem 2-fenylizomerů. Obsah 2-fenylisomerů zpravidla přesahuje obsah těchto látek v produktech běžného DETAL® procesu a je obvykle 50 % nebo dokonce 70 % nebo vyšší. Navíc se modifikované alkylbenzensulfonáty podle tohoto vynálezu liší svými fyzikálními vlastnostmi od známých alkylbenzensulfonátových povrchově aktivních látek, například tím, že mají zlepšenou účinnost pracích prášcích nebo v přípravcích pro čištění tvrdých povrchů a jsou rovněž velmi účinné při jejich použití ve tvrdé vodě.

Předmětem tohoto vynálezu je postup, kterým se snižuje linearita olefinu, s výhodou olefinu o molekulové hmotnosti 126 až 280. Typické rozmezí molekulárních hmotností olefinů používaných jako vstupní látky při preferovaných způsobech podle tohoto vynálezu je 140 až 196. Snižující se stupeň linearity nebo zvyšující se větvení je protichůdné převažujícím současnému trendu ve vývoji alkylbenzensulfonátových detergentů, který směřuje k vyšší linearitě na základě mínění (o kterém se autoři

tohoto vynálezu domnívají, že je mylné), že jedině striktní linearita zaručuje nezávadnost pro životní prostředí. Pro tento vynález je podstatný názor, že snížení linearity kombinované s určitým typem alkylace prováděným v pozdějších krocích procesu, nemusí nutně znamenat ztrátu biodegradovatelnosti a může současně být zdrojem výhodných vlastností, t.j. zejména účinnosti a jiných vlastností získaných modifikovaných alkylbenzensulfonátů a výrobků, ve kterých jsou tyto látky obsaženy.

Možnost dosažení výrazného zlepšení delinearizací, respektive mírným větvením alkylbenzensulfonátových povrchově aktivních látek se zdá být technicky velmi omezenou. Toto je alespoň částečně důsledkem značně úzkého rozmezí celkového obsahu uhlíku, který odpovídá dobré povrchové aktivitě a zároveň dobré rozpustnosti určitého typu povrchově aktivních látek. Pro nejběžnější LAS, které mají vhodné vlastnosti je z tohoto hlediska uvedené rozmezí velmi úzké, jedná se o rozmezí C_{10} až C_{14} v alkyllové části molekuly alkylbenzensulfonátu. Provede-li se delinearizace povrchově aktivní látky při zachování tohoto úzkého rozmezí počtu atomů uhlíku v alkylu, je možno očekávat zhoršení povrchové aktivity, i když jiné fyzikální vlastnosti se mohou zlepšit.

Snížení linearity se podle jednoho významného postupu podle tohoto vynálezu dosáhne skeletální izomerizací v přítomnosti speciálního izomerizačního katalyzátoru, přičemž se této izomerizaci podrobí v podstatě lineární olefin o molekulové hmotnosti vyšší, než je dříve uvedená minimální molekulová hmotnost.

Snížení linearity skeletální izomerizací olefinu

Preferovanými výchozími materiály pro provádění delinearizace skeletální izomerizací olefinů podle tohoto vynálezu jsou α -

olefiny s požadovanou molekulovou hmotností. Vhodné olefiny mohou obecně být získávány z jakéhokoliv zdroje. Těmito olefiny mohou být olefiny získávané dehydrogenací lineárních parafinů, včetně olefinů vyráběných z petrolejové frakce procesy PACOLTM a OLEX^(tm) firmy UOP nebo méně výhodněji starším procesem firmy Shell (CDC), α -olefiny získávané polymerací ethyleny, procesy firem Shell, Gulf/Chevron, nebo Amoco (dříve Ethyl Corp.), α -olefiny vyráběnými krakováním vosků, α -olefiny vyrobenými Fischer-Tropschovou syntézou, nebo vnitřní olefiny získávané procesem SHOPTM firmy Shell. Tyto olefiny mohou obsahovat různá množství neolefinických látek jako jsou parafiny za předpokladu, že tyto látky neinhibují skeletální izomerizaci. Obsahují-li olefiny používané jako výchozí látky nežádoucí nečistoty, jako jsou látky způsobující inhibici, nebo látky které mají jiný nepříznivý vliv na katalyzátor skeletální izomerizace, je možno provést jejich čištění jakýmkoliv známým způsobem jako například destilací. Jsou-li v olefinu přítomny dienové nečistoty, je možno je odstranit procesem DEFINETM.

Skeletální izomerizace olefinu může být obecně provedena jakýmkoliv způsobem, známým z dosavadního stavu techniky. Vhodné speciální katalyzátory skeletální izomerizace jsou známy z jejich použití pro různé účely a jsou jimi katalyzátory vybrané ze skupiny sestávající ze zeolitů a silikoaluminofosfátů (posledně uvedené látky mohou být na jiných místech tohoto dokumentu nazývány jednoduše "aluminofosfáty") s jednorozměrnou strukturou pórů a s velikostí pórů 0,42 μm až 0,7 μm . Preferovanými příklady takových katalyzátorů jsou: i) zeolity s ferrieritovou isotypickou trámčovou strukturou (výhodněji H-ferrierity), a ii) nezeolitové typy katalyzátorů jako jsou silikoaluminofosfáty například ALPO-31, SAPO-11, SAPO-31 a SAPO-41. Zvláště preferovány jsou ferrieritové typy a SAPO-11 nebo

jakékoliv vhodné isotypové katalyzátory. Termín "isotypový katalyzátor", jak je používán v tomto dokumentu, znamená katalyzátory, které mají v podstatě trámcovou strukturu, jejíž rozměry v podstatě odpovídají velikosti pórů. Autoři tohoto vynálezu zjistili, že skeletální izomerizační katalyzátory a podmínky skeletální izomerizace popsané v patentu USA č. 5 510 306 jsou zvláště vhodné pro použití při postupech podle tohoto vynálezu. V patentu USA č. 5 510 306 je popsán aktivní a stálý katalyzátor izomerizace lineárních olefinů na rozvětvené isooolefiny s methylovými větvemi, který se získá a) smícháním i) zeolitového prášku obsahujícího alespoň jeden zeolit s alespoň jednou jednorozměrnou strukturou pórů a s velikostí těchto pórů dostatečně malou, aby mohla inhibovat dimerizaci vedlejších produktů a tvorbu elementárního uhlíku a zároveň dostatečně velkou, aby umožňovala vstup lineárního olefinu a tvorbu rozvětveného isooolefinu s methylovými větvemi; ii) pojiva obsahujícího aluminu, iii) vody, iv) alespoň jedné kyseliny, kterou je buď monokarboxylová kyselina nebo anorganická kyselina a v) alespoň jedné polykarboxylové kyseliny; b) vylisováním pelet ze shora uvedené směsi a c) kalcinace těchto pelet.

Preferovanými katalyzátory jsou v podstatě pouze zeolity s jednorozměrnou strukturou a s určitou velikostí pórů. Příklady zeolitů, aluminofosfátů a podobných látek, které mohou být použity pro skeletální izomerizaci olefinů podle tohoto vynálezu, jsou kyselá forma ferrieritu, AlPO-31, SAPO-11, SAPO-31, SAPO-41, FU-9, NU-10, NU-23, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, ZSM-50, ZSM-57, MeAPO-11, MeAPO-31, MeAPO-41, MeAPSO-11, MeAPSO-31, MeAPSO-41, MeAPSO-46, ELAPO-11, ELAPO-31, ELAPO-41, ELAPSO-11, ELAPSO-31, ELAPSO-41, laumontit, kančrinit, offretit, kyselá forma stilbitu, mordenit jako hořečnatá nebo vápenatá sůl a partheit. Řada přírodních zeolitů jako je ferrierit, které

mají sníženou velikost pórů, může být přeměněna na formy vhodné pro skeletální izomerizaci olefinů, vhodné pro použití při postupech podle tohoto vynálezu, například odstraněním alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin výměnou iontů za amonný ion a kalcinací za vzniku převážně kyselé formy, jak je popsáno v patentech USA č. 4 795 623 a 4 924 027. Je třeba upozornit, že kyselé forma mordenitu je pro tento krok procesu nevhodná, že však je vhodná v dalším kroku, kterým je alkylace, což je zmíněno v dalším textu.

Zvláště vhodný pro skeletální izomerizace olefinů podle tohoto vynálezu je katalyzátor připravovaný způsobem podle příkladu 1 patentu USA č. 5 082 956, viz též WO 95/21225, například, postup uvedený v příkladu 1 tohoto dokumentu.

Alkylace

Po větvení následuje alkylační krok, při kterém je delinearizovaný olefin alkylován aromatickým uhlovodíkem, kterým je benzen, toluen nebo směs těchto látek.

Selektivita vzniku vnitřního izomeru a volba alkylačního kroku

Při provádění způsobu podle tohoto vynálezu je nutné, aby alkylační krok měl vnitřní izomerizační selektivitu v rozmezí 0 až 40, s výhodou z 0 až 20, ještě výhodněji z 0 až 10. Vnitřní izomerizační selektivita (Internal Isomer Selectivity - IIS), je pro účely tohoto dokumentu definována jako hodnota měřená pro určitý alkylační krok pomocí zkušební alkylace benzenu 1-dodecenem při molárním poměru 10:1. Alkylace se provádí v přítomnosti alkylačního katalyzátoru do dosažení konverze ales-

poň 90% konverze dodecénu a alespoň 60% tvorby monofenyldodekanu. Vnitřní isomerizační selektivita se vypočte ze vzorce:

$$ISS = 100 \times 1 - \frac{\text{množství koncových fenylldodekanů}}{\text{celkové množství fenylldodekanů}}$$

kde uvedená množství jsou hmotnostní množství látek, množství koncových fenylldodekanů je součet množství 2-fenylldodekanu a 3-fenylldodekanu a celkové množství fenylldodekanů je součet množství 2-fenylldodekanu, 3-fenylldodekanu, 4-fenylldodekanu, 5-fenylldodekanu a 6-fenylldodekanu a kde zmíněná množství jsou stanovena známými analytickými postupy stanovení alkylbenzensulfonátů jako je plynová chromatografie. Viz publikaci Eganhouse a kol., "Determination of long-chain alkylbenzenes in environmental samples by argentation thin-layer chromatography - high resolution gas chromatography and gas chromatography/mass spectrometry", Analytical Chemistry, 55 (13), 2120-2126 (1983). Při výpočtu IIS podle shora uvedeného vzorce se provede dělení uvedených množství a výsledek se odečte od 1 a násobí 100. Je samozřejmé, že alkeny použité pro charakterizaci nebo testování určitého alkylačního kroku z hlediska jeho vhodnosti pro daný postup jsou referenčními látkami, umožňujícími srovnání alkylačního kroku podle tohoto vynálezu se známými alkylacemi, použitými při přípravě lineárních alkylbenzenů a umožňujícími uživateli vynálezu rozhodnout, zda je určitý alkylační krok vhodný jako jeden z kroků v řadě postupných kroků použitých při provádění postupu podle tohoto vynálezu. Při praktickém provádění postupů podle tohoto vynálezu je vstupní směs uhlovodíků použitou pro alkylaci samozřejmě ta směs, která je získávána jako produkt předchozích kroků celkového postupu. Je třeba rovněž poznamenat, že použití jakýchkoliv běžných průmyslových

procesů pro výrobu LAS nepřichází pro tento vynález v úvahu již vzhledem k IIS alkylačního kroku. Tak například LAS procesy na bázi chloridu hlinitého, HF a jiných katalyzátorů mají IIS vždy mimo rozmezí, které je stanoveno pro postup podle tohoto vynálezu. Naproti tomu existuje několik alkylačních reakcí popsanych v literatuře, avšak nepoužívaných v průmyslové výrobě alkybenzonsulfonátů, kterými se dosahuje hodnot IIS vhodných pro použití při postupech podle tohoto vynálezu.

Aby bylo možno uživateli tohoto vynálezu pomoci při stanovení IIS a při rozhodování, zda je je příslušný alkylační krok vhodný pro účely tohoto vynálezu, jsou v dalším textu uvedeny konkrétnější příklady stanovení IIS.

Jak již bylo uvedeno, provádí se zkušební alkylace benzenu za použití 1-dodecenu při molárním poměru benzenu k 1-dodecenu 1:10 a alkylace se provádí v přítomnosti alkylačního katalyzátoru do alespoň 90 % konverze dodecenu a do vzniku alespoň 60 % monofenyl-dodekanu. Zkušební alkylace musí obecně proběhnout v čase kratším než 200 hodin a při reakční teplotě 15 až 500°C, s výhodou 20 až 500°C. Tlak a koncentrace katalyzátoru vzhledem k 1-dodecenu mohou kolísat v širokých mezích. Nepoužívá se žádné jiné rozpouštědlo než benzen. Použité reakční podmínky při stanovení IIS pro určitý katalyzátor nebo v určitém alkylačním kroku mohou být zvoleny na základě údajů v literatuře. Obecně platí, že uživatel použije vhodné podmínky určené na základě velkého množství spolehlivých dat. Tak například jsou vhodnými reakčními podmínkami pro zkoušku alkylačního procesu prováděnou ve vsádkovém reaktoru a katalyzovanou $AlCl_3$, splněny při reakci s 5 molárními% $AlCl_3$ vztaženo k 1-dodecenu, při 20-40°C a při reakční době 0,5 až 1 hodin. Zkouška prováděná za těchto podmínek ukazuje, že tato alkylace katalyzovaná $AlCl_3$ je nevhodná pro použití v postupech podle tohoto vynálezu. Hodnota ISS dosažená

při této zkušební alkylaci je 48. Jiná zkušební alkylace, při které je jako katalyzátor použit HF, poskytuje hodnotu IIS 60. Z toho vyplývá, že jak alkylace katalyzovaná AlCl_3 , tak alkylace katalyzovaná HF poskytují hodnoty, které jsou vně rozsahu nutného pro tento vynález. V případě zeolitu se střední velikostí pórů, jako je dealuminizovaný mordenit, je příkladem provedení zkušební alkylace vhodné pro stanovení IIS alkylace prováděná vedením 1- dodecenu a benzenu v molárním poměru 10:1 přes mordenitový katalyzátor při průtoku vztaženém na jednotku objemu náplně 30 h^{-1} , teplotě 200°C a tlaku $1,48 \text{ MPa}$. Výsledná hodnota ISS je pro tento katalyzátor 0. Teploty a tlaky v tomto příkladu alkylace katalyzované mordenitem (viz rovněž podrobné příklady celého postupu v dalším textu) jsou pravděpodobně obecně vhodné pro zkoušení zeolitů a jiných tvarově selektivních alkylačních katalyzátorů. Za použití katalyzátor H-ZSM-4 je dosažená hodnota IIS 18. Je zřejmé, že alkylace katalyzovaná dealuminizovaným mordenitem, i alkylace katalyzovaná katalyzátorem H-ZSM-4 poskytují hodnoty IIS vhodné pro postupy podle tohoto vynálezu, přičemž mordenit je pro tento účel vynikající.

Alkylační katalyzátor

Pro dosažení požadovaného IIS v alkylačním kroku je třeba přesně zvolit alkylační katalyzátor. Četné alkylační katalyzátory se ukázaly být nevhodnými. Nevhodnými alkylačními katalyzátory jsou katalyzátory používané v procesu DETAL®, chlorid hlinitý, HF, zeolity modifikované HF, fluorované zeolity, vápenatá sůl mordenitu a řada jiných katalyzátorů. Ve skutečnosti nebylo doposud zjištěno, že by byl vhodný kterýkoliv z alkylačních katalyzátorů, běžně používaných pro alkylace, které jsou součás-

tí syntézy lineárních alkylbenzensulfonáty používaných v detergitech.

Jako vhodné katalyzátory pro použití při postupech podle tohoto vynálezu se naopak ukázaly být některé alkylační katalyzátory z tvarově selektivních mírně kyselých alkylačních katalyzátorů, s výhodou zeolitové katalyzátory. Zeolity, použité v katalyzátorech vhodných pro alkylační krok (krok (b)) jsou s výhodou zvoleny ze skupiny sestávající z mordenitu, ZSM-4, ZSM-12, ZSM-20, offretitu, gmelinitu a β -zeolitu v alespoň částečně kyselé formě. Výhodněji je zeolit, používaný v kroku b) (alky- lační krok) v podstatě v kyselé formě a je součástí katalyzáto- rových pelet, sestávajících z běžného pojiva a dále obsahujících alespoň 1 %, výhodněji alespoň 5 %, a obvykle 50 až 90 % zmíně- ného zeolitu.

Obecně je vhodný alkylační katalyzátor alespoň částečně krys- talický, výhodněji v podstatě krystalický, což neplatí pro pojiva nebo jiné látky použité pro přípravu katalyzátorové pelety, agregáty nebo kompozity. Katalyzátor je navíc obvykle alespoň částečně kyselý. Mordenit ve formě vápenaté soli je například nevhodný, zatímco mordenit v H-formě je vhodný. Tento katalyzátor je vhodný pro alkylační krok označený jako krok b) v dále uvedených patentových nárocích, a odpovídá krokům G, H a J na obrázcích 2-4.

Póry, kterými jsou charakteristické pro zeolity vhodné pro alkylace podle tohoto vynálezu, mohou být v podstatě kruhového tvaru, jako je tomu v kancrinitu, který má póry jednotné veli- kosti 0,62 μm , nebo mohou být s výhodou poněkud eliptické, jak je tomu u mordenitu. Podotýkáme, že v každém případě se liší velikost pórů u zeolitů, použitých jako katalyzátory v alkylač- ním kroku postupu podle tohoto vynálezu, velikost pórů zeolitů typu X a Y., Velikost relativně malých pórů zeolitů ZSM-5 a ZSM-

11 se s výhodou pohybuje v rozmezí od 6 do 7 μm . ZSM-5 byl zkoušen a bylo zjištěno, že je pro postupy podle tohoto vynálezu nepoužitelný. Velikosti pórů a krystalické struktury některých zeolitů jsou uvedeny v publikaci Atlas of zeolite structure types, jejímž autorem je W. M. Meier a D. H. Olson, vydané komisí Structure Commission of International Zeolite Association (1978 a novější vydání) distribuované firmou Polycrystal Book Service, Pittsburgh, Pa.

V zeolitech, které jsou vhodné jako katalyzátory alkylačního kroku při postupech podle tohoto vynálezu, je obecně obsaženo alespoň 10 procent kationtů jiných než alkalické kovy nebo kovy alkalických zemin. Obvykle jsou těmito jinými kationty amoniový kation, vodíkový kation, ionty kovů vzácných zemin, zinku, mědi a hliníku. V této skupině jsou do jisté míry preferovány amoniový kation, vodíkový kation, ionty kovů vzácných zemin nebo jejich kombinace. V preferovaném provedení jsou zeolity převedeny převážně do H-formy, nejčastěji nahrazením iontu alkalického kovu nebo jiného iontu prekursoru vodíku, například amoniovým kationtem. Kalcinací takto získané amonné soli vzniká H-forma. Tuto výměnu je možno provést pohodlně stykem zeolitu s roztokem amonné soli, například amonium chloridu za použití známých postupů pro výměnu iontů. V určitých preferovaných provedeních je rozsah této výměny takový, že vzniká zeolit, ve kterém je alespoň 50 procent kationtů nahrazeno vodíkovými ionty.

Zeolity je možno různě chemicky upravovat včetně extrakce aluminu (dealuminace) a kombinace s jednou nebo více sloučenin kovů, zvláště kovy IIB, III, IV, VI, VII a VIII skupiny. Zdá se, že v některých případech může být výhodné podrobit zeolity zahřívání, včetně působení vodní páry nebo kalcinace na vzduchu, ve vodíkové atmosféře nebo v atmosféře inertního plynu, například dusíku nebo helia.

Vhodným modifikačním postupem je vystavení zeolitu působení atmosféry obsahující 5 až 100% vodní páry při teplotách v rozmezí 250 až 1000°C. Doba trvání této modifikace může být 0,2 až 100 hodin a může být prováděna při tlacích v rozmezí od tlaků nižších než je atmosférický tlak do tlaků rovných několik desítek MPa.

Pro provádění alkylací v alkylačním kroku podle tohoto vynálezu, může být vhodné, je-li shora popsany zeolit se střední velikostí pórů uložen do jiného materiálu, například pojiva nebo matrice, které odolávají teplotě a jiným reakčním podmínkám, při kterých je alkylační krok prováděn. Materiály vhodnými jako matrice jsou syntetické, přírodní i anorganické látky, jako je jíla, oxid křemičitý, a/nebo oxidy kovů. Materiál matrice může mít formu gelu, včetně směsi oxidu křemičitého a oxidu kovů. Tento materiál se může vyskytovat v přírodě buď jako gel nebo jako gelovitá sraženina. V přírodě se vyskytující gely, které mohou být kombinovány se zeolity, jako jsou tyto látky typů montmorillonitu a kaolinu a náleží k nim i subbentonity a kaoliny, obvykle známé jako jíly Dixie, jíly McNamee-Georgia a jíly Florida, nebo jiné látky, jejichž hlavní minerální složkou jsou halloysit, kaolinit, dickit, nakrit nebo anauxit. Tyto jíly mohou být použitý v původním stavu, tak jak byly vytěženy, nebo mohou být podrobeny zahřívání, působení kyselin nebo chemicky modifikovány.

Vedle dříve uvedených látek mohou být zeolity se střední velikostí pórů vhodné pro použití při postupech podle tohoto vynálezu v kombinaci s porézními materiály, působícími jako matrice, jako je alumina, oxid křemičitý-alumina, oxid křemičitý-oxid hořečnatý, oxid křemičitý-oxid zirkoničitý, oxid křemičitý-oxid thoričitý, oxid křemičitý-oxid berylnatý, a oxid křemičitý-oxid titaničitý, jakož i podobné ternární kombinace, jako oxid křemi-

čitý-alumina-oxid thoričitý, oxid křemičitý-alumina-oxid zirkoničitý, oxid křemičitý-alumina-oxid hořečnatý a oxid křemičitý-oxid hořečnatý-oxid zirkoničitý. Matrice může mít formu kogelu. Relativní podíly jemně dispergovaných zeolitů a gelové matrice na bázi anorganický oxidů ve formě gelu může kolísat v širokých mezích, obsah zeolitu může být 1 až 99 hmotn.% a více, obvykle se tento obsah pohybuje v rozmezí 5 až 80 hmotn.%, vztaženo k celkové hmotnosti kompozitu.

V zeolitech, které jsou vhodné jako katalyzátory alkylačního kroku podle tohoto vynálezu, je poměr oxid křemičitý:alumina alespoň 10:1, s výhodou alespoň 20:1. Poměry oxid křemičitý/alumina jsou v tomto dokumentu nazývány strukturálními poměry, to znamená, že se jedná o poměr počtu tetraedrů SiO_4 k počtu tetraedrů AlO_4 . Tento poměr se může lišit od poměru oxid křemičitý:alumina, určeného pomocí různých fyzikálních a chemických metod. V celkové chemické analýze může být zahrnut hliník, který je přítomen ve formě kationtů spojených s kyselými místy na zeolitu, což má za následek nízkou hodnotu poměru oxid křemičitý/alumina. Podobně, je-li tento poměr stanovován thermogravimetrickou analýzou (TGA) desorpce amoniaku, může být nalezen nízký obsah hliníku, předchází-li vazbě kationtů hliník na kyselá místa vazba amonných iontů na tato kyselá místa. Tyto nesrovnalosti jsou příčinou značných potíží, zvláště jsou-li prováděny některé modifikace jako jsou dále popsané dealuminizace, jejichž výsledkem je přítomnost iontového hliníku, který není vázán na zeolitovou strukturou. Je proto třeba věnovat řádnou péči správnému stanovení strukturního poměru oxid křemičitý/alumina.

β -zeolit, vhodný pro použití podle tohoto vynálezu (avšak méně preferovaný než H-mordenit) je popsán v patentu USA č. 3 308 069, ve kterém jsou uvedeny podrobnosti, týkající se

tohoto zeolitu a jeho přípravy. Tento zeolit v kyselině forma je rovněž vyráběn jako Zeocat PB/H firmou Zeochem.

V případě, že byly zeolity připravovány v přítomnosti organických kationtů, byly katalyticky inaktivní, pravděpodobně proto, že jejich intrakrystalický volný prostor byl obsazen organickými kationty, přítomnými v roztoku, ve kterém byla prováděna syntéza. Mohou být aktivovány zahříváním v inertní atmosféře při 540°C po dobu jedné hodiny, po kterém následuje výměna iontů za amonné a kalcinace při 540°C na vzduchu. Přítomnost organických kationtů v roztoku, ze kterého se provádí vysrážení, může mít zcela zásadní vliv na tvorbu zeolitu, nezdá se však, že by podporovala tvorbu tohoto typu zeolitu. Některé přírodní zeolity mohou být přeměněny na zeolity žádoucího typu různými aktivačními postupy a jinými úpravami, jako je výměna iontů, působení vodní páry, extrakce aluminy a kalcinace. Hustota krystalické struktury zeolitů v jejich H-formě a v suchém stavu je s výhodou 1,6 g.cm⁻³. Hustota v suchém stavu může být pro známé struktury vypočtena z počtu atomů křemíku a atomů hliníku na 1 nm³, jak je uvedeno na str.19 článku o struktuře zeolitů, jehož autorem je W. M. Meier, a který byl publikován v "Proceedings of the Conference on Molecular Sieves, London, duben 1967", vydáno Society of Chemical Industry, London, 1968. Tato publikace je zmiňována vzhledem k tomu, že obsahuje údaje, týkající se hustoty krystalové hustoty. Tyto údaje, zároveň s hodnotami pro některé typické zeolity, jsou rovněž uvedeny v patentu USA č. 4 016 218, který je zde uveden jako odkaz. Zeolity syntetizované ve formě solí alkalických kovů je možno snadno převést na H-formu, přičemž se obecně postupuje tak, že se připraví ve formě amonných solí výměnou iontů za amonné a potom se provede kalcinace. Bylo zjištěno, že přestože H-forma zeolitu je vhodným katalyzátorem, zeolit může rovněž být částečně ve formě soli alkalického kovu.

Při postupech podle tohoto vynálezu je rovněž možno použít H-formu mordenitu, popsanou v dokumentu EP 466 558 jako alkylační katalyzátor, která má celkový poměr Si/Al 15 až 85 (15-60), hmotnostní koncentraci Na nižší než 1000 ppm (s výhodou nižší než 250 ppm), nízký nebo nulový obsah sloučenin Al, které nejsou součástí zeolitové struktury a objem základní mřížkové jednotky nižší než 2,760 nm³.

Postupy popsané v patentu USA č. 5 057 472, které je možno použít pro přípravu alkylačních katalyzátorů vhodných pro použití při postupech podle tohoto vynálezu, se týkají současné dealuminace a výměny iontů zeolitu stálého v kyselém prostředí a obsahujícího ionty Na, kterým je mordenit upravený působením 0,5 až 3M (s výhodou 1 až 2,5M) roztoku HNO₃ obsahujícího dostatečné množství NH₄NO₃ aby zcela proběhla záměna iontů Na za ionty NH₄ a ionty H. Výsledné zeolity mohou mít poměr SiO₂:AlO, v rozmezí 15 až 26 (s výhodou 17 až 23):1 a jsou s výhodou podrobovány kalcinací, kterou je alespoň částečně přeměňována NH₄/H-forma na H-formu. Katalyzátor podle shora uvedeného patentu může vedle kalcinovaného zeolitu rovněž obsahovat kovy VIII skupiny (a případně také anorganický oxid), toto však není pro případ použití při postupech podle tohoto vynálezu příliš žádoucí.

Jiný kyselým mordenitovým katalyzátorem, vhodným pro alkylační krok podle tohoto vynálezu, je popsán v patentu USA č. 4 861 935, který se týká kombinace H-formy mordenitu a aluminu, která má specifický povrch alespoň 580 m²/g. Jiné kyselé mordenitové katalyzátory, vhodné pro alkylační krok podle tohoto vynálezu, jsou katalyzátory popsané v patentu USA č. 5 243 116 a 5 198 595. Ještě jiný alkylační katalyzátor, vhodný pro použití při postupech podle tohoto vynálezu, je popsán v patentu USA č. 5 175 135, a je jím kyselý mordenitový zeolit s molárním poměrem oxid křemičitý/alumina alespoň 50:1, s indexem symetrie

určeným pomocí rentgenografické difrakční analýzy alespoň 1,0, a takovou celkovou porozitu, že celkový objem pórů se pohybuje v rozmezí 180 až 450 mm³/g a poměr součtu mezopórového a makropórového objemu k celkovému objemu pórů je 0,25 až 0,75.

Zvláště preferovanými alkylačními katalyzátory, vhodnými pro použití při postupech podle tohoto vynálezu, jsou kyselé mordeinitové katalyzátory Zeocat™ FM-8/25H, který je dodáván firmou Zeochem, CBV 90 A, který je dodáván firmou Zeolyst International, a LZM-8 dodáván firmou UOP Chemical Catalysts.

Obecně může být použit při postupech podle tohoto vynálezu kterýkoliv alkylační katalyzátor za předpokladu, že při alkylačním kroku se dosáhne shora uvedených požadavků, týkajících se vnitřní izomerační selektivity.

Postup využívající jako výchozí surovinu parafiny

Podle jiného aspektu se tento vynález týká způsobu přípravy modifikovaných alkylbenzensulfonátových povrchově aktivních látek, které jsou vhodné jako složky čisticích přípravků, přičemž tento způsob sestává a) z kroku při kterém je poskytováno (připraveno nebo dodáno) alkylační činidlo zvolené ze skupiny sestávající z olefinů s molekulovou hmotností alespoň 126 až 280 a připravené řadou postupných kroků, kterými jsou: i) skeletální izomerizace lineárního parafinu s molekulovou hmotností $n+2$, kde n je zmíněná molekulová hmotnost zmíněného olefinu a ii) dehydrogenace izomerizovaného parafinu; a b) z alkylačního kroku s vnitřní izomerizační selektivitou 0 až 40, spočívajícího v reakci produktu získaného v kroku a) s aromatickým uhlovodíkem, kterým je benzen, toluen nebo směs těchto látek v přítomnosti alkylačního katalyzátoru. Použitý alkylační katalyzátor je shodný s alkylačním katalyzátorem kroku b) v dříve popsaném

způsobu, ve kterém jsou výchozí surovinou z olefiny. Produkt získaný tímto postupem může být sulfonován, neutralizován a smíchán se stejnými složkami čisticích přípravků jako jsou složky používané pro provedení tohoto vynálezu, při kterém jsou jako výchozí surovinou olefiny.

Skeletální izomerizace lineárních parafinů

Preferovanými parafiny, používanými jako výchozí materiál pro větvení skeletální izomerizací podle tohoto vynálezu jsou lineární parafiny s požadovanou molekulovou hmotností. Tyto parafiny mohou být obecně získány z jakéhokoliv zdroje. Tyto parafiny mohou vedle lineárních parafinů obsahovat proměnlivá množství jiných materiálů jako jsou isoparafiny nebo olefiny, pokud tyto látky neruší průběh skeletální izomerizace. Obsahují-li výchozí látky nežádoucí nečistoty, jako jsou látky s inhibičními účinky nebo jiné látky nepříznivě ovlivňující katalyzátor skeletální izomerizace, může být lineární parafin přečištěn známými způsoby, jako je destilace nebo katalytická hydrogenolýza, aby se odstranily nečistoty obsahující síru. Vhodné parafinové výchozí látky musí obsahovat lineární parafiny a tyto výchozí látky jsou obvykle získávány z petrolejové frakce zpracované procesem MOLEX™ firmy UOP.

V podstatě je možno použít jakýkoliv katalyzátor vhodný pro izomerizaci lineárních parafinů za účelem získání rozvětvených struktur s alkylovými větvemi, s výhodou methylovými větvemi. Preferovanými skeletálními izomerizačními katalyzátory pro tento krok jsou i) zeolity s ferrieritovou isotypickou trámcovou strukturou (výhodněji H-ferrierity, viz například patent USA č. 5 510 306) a ii) ALPO-31, SAPO-11, SAPO-31 a SAPO-41.

Jsou preferovány katalyzátorové systémy obsahující SAPO-11, přičemž může být použit jak Pt-SAPO-11, tak Pd-SAPO-I, platinový katalyzátor je však více preferován. Viz patent USA č. 5 246 566 a publikace S.J.Miller, Microporous Materials, svazek 2, 439-449 (1994). Posledně uvedená publikace rovněž obsahuje odkazy umožňující srovnání s několika jinými vhodnými izomerizačními katalyzátory lineárních parafinů, které jsou podrobně popsány, ale z nichž žádný není tak účinný, jako systémy obsahující SAPO-11. Přes zřejmou odtažitost publikace, týkající se odstranění vosků z mazacích olejů, je shora uvedená práce poučná vzhledem k informacím v ní obsaženým, které, jak bylo zjištěno, jsou použitelné ve vztahu k postupům přípravy alkylbenzensulfonátů podle tohoto vynálezu. Tak například na straně 440 shora uvedeného článku v časopise Microporous Materials zmiňuje Miller nízkou selektivitu SAPO-11 pro gem-dimethylderiváty a preferenci tvorby methylových větví oddělených více než jedním uhlíkem. Lze očekávat, že použití SAPO-11 pro skeletální izomerizaci parafinů, které je jedním z kroků postupu podle tohoto vynálezu, bude mít přesně stejný účinek na rozvětvené uhlovodíky, použité při přípravě modifikovaných alkylbenzenů, alkylbenzensulfonátových povrchově aktivních látek a čisticích přípravků podle tohoto vynálezu.

Dehydrogenace skeletálně izomerizovaných parafinů

Dehydrogenace skeletálně izomerizovaných parafinů může být v rámci postupu podle tohoto vynálezu prováděna za použití kteréhokoli známého dehydrogenačního katalyzátorového systému nebo pomocí "běžných dehydrogenačních katalyzátorů" včetně těchto katalyzátorů, popsaných v příručce Surfactant Science Series, v ní citovaných pracích, a v knize "Detergent Manufactu-

re Including Zeolite Builders and other New Materials", editor Sittig, Noyes Data Corp., New Jersey, 1979, a jiných dehydrogenačních katalyzátorových systémů, například těchto systémů vyráběných firmou UOP Corp. Dehydrogenace může být prováděna v přítomnosti plynného vodíku a obvykle je přítomen katalyzátor na bázi drahých kovů, mohou však být použity i systémy, ve kterých při dehydrogenaci nejsou používány ani vodík ani katalyzátor na bázi drahého kovu, jako jsou systémy s katalyzátorem zeolit/vzduch.

Jak je známo, dehydrogenace může být úplná nebo částečná, obvyklejší je částečná dehydrogenace. Jedná-li se o částečnou dehydrogenaci, vzniká směs olefinu a nezreagovaných parafinů. Tato směs je vhodnou výchozí směsí látek pro alkylační krok postupu podle tohoto vynálezu.

Alkylace v postupu vycházejícím ze směsi parafinů

Alkylační krok a alkylační katalyzátory jsou v postupu podle tohoto vynálezu, používajícím jako výchozí směs látek parafiny, shodné s alkylačním krokem a alkylačními katalyzátory, které jsou v předchozím textu podrobně popsány pro postup podle tohoto vynálezu, používající jako výchozí směs látek olefiny.

Postalkylační kroky

Součástí tohoto vynálezu je rovněž způsob podle kteréhokoliv z dříve uvedených aspektů nebo provedení (používajících jako výchozí surovinu parafiny nebo olefiny), jehož dalšími kroky jsou: c) sulfonace produktu získaného v kroku b), a jeden nebo více kroků zvolených z: d) neutralizace produktu získaného v kroku c), a e) míchání produktů získaných v kroku c) nebo

v kroku d) s jednou nebo více pomocných látek čisticích přípravků, kterým se připraví čisticí přípravek.

Destilace modifikovaných alkylbenzenů

V závislosti na použité výchozí surovině a na posloupnosti jednotlivých kroků postupu, může být součástí postupu podle tohoto vynálezu destilace modifikovaných alkylbenzenů, jejímž účelem může například být odstranění nezreagovaných výchozích látek, parafinů, přebytku benzenu a podobně. Mohou být použita jakákoliv běžná destilační zařízení. Použitý způsob je podobný způsobu použitému při průmyslově prováděné destilaci lineárních alkylbenzenů (LAB). Vhodný postup destilace je popsán v přehledném článku týkajícím se výroby alkylbenzensulfonátů ve shora uvedeném sborníku Surfactant Science Series.

Sulfonace a další zpracování

Obecně je možno provést sulfonaci modifikovaných alkylbenzenů při provádění postupu podle tohoto vynálezu za použití jakýchkoliv známých sulfonačních systémů, včetně sulfonačních systémů, popsanych ve shora uvedené knize "Detergent Manufacture Including Zeolite Builders and Other New Materials", jakož i v přehledném článku týkajícím se výroby alkylbenzensulfonátů ve shora uvedeném sborníku Surfactant Science Series. Složkami běžných sulfonačních systémů jsou kyselina sírová, kyselina chlorosulfonová, oleum, oxid sírový a podobně. Zvláště je preferována směs oxid sírový/vzduch. Podrobnosti, týkající se sulfonace za použití vhodné směsi vzduch/oxid sírový, jsou uvedeny v patentu USA č. 3 427 342, autor Chemithon.

Při provádění způsobu podle tohoto vynálezu je možno použít jakýkoliv vhodný postup dalšího zpracování. Běžná praxe spočívá v neutralizaci, která následuje po sulfonaci a je prováděna jakoukoliv vhodnou alkalií. Těmito alkaliemi mohou být sodné, draselné, amonné, hořečnaté, alkylamoniové látky a směsi těchto látek. Použití draselných alkalií může zvyšovat rozpustnost, použití hořečnatých alkalií může zvyšovat účinnost v tvrdé vodě a použití alkylamoniových alkalií může být vhodné při přípravě speciálních typů povrchově aktivní látek podle tohoto vynálezu. Preferovány a nejčastěji užívány jsou sodné alkalie jako hydroxid sodný. Obecněji jsou preferovanými alkáliemi hydroxid sodný, hydroxid draselný, hydroxid amonný, uhličitán sodný, uhličitán draselný a směsi těchto látek. Předmětem tohoto vynálezu jsou jakékoliv deriváty modifikovaných alkylbenzensulfonátových povrchově aktivních látek, získané popsáním způsobem a jejich použití v čisticích přípravcích.

Jako složka čisticích přípravků může být rovněž použita přímo kyselé forma povrchově aktivních látek podle tohoto vynálezu, nebo mohou být tyto povrchově aktivní látky nejprve smíšeny s ostatními složkami čisticích přípravků a potom neutralizovány.

Směsi modifikovaných a lineárních alkylbenzenů

Podle jednoho preferovaného provedení tohoto vynálezu se před sulfonačním krokem smíchá modifikovaný alkylbenzen, který je produktem zmíněného kroku c) s lineárním alkylbenzenem, jako je lineární alkylbenzensulfonát C_{10} - C_{14} , získaný běžným postupem. Podle jiného podobného provedení se v každém kroku, následujícím za zmíněným sulfonačním krokem, modifikovaný alkylbenzensulfonát (v kyselé nebo neutralizované formě), získávaný postupem podle tohoto vynálezu, mísí s lineárním alkylbenzensulfonátem, jako je

lineární alkylbenzensulfonát $C_{10}-C_{14}$ (v kyselé nebo neutralizované formě), získávaným běžným postupem. Složení směsí, získaných při těchto provedeních, vyjádřené hmotnostním poměrem lineárních a modifikovaných alkylbenzenů nebo jejich derivátů, se může pohybovat v rozmezí od 100:1 do 1:100. Jedno preferované provedení má poměr modifikovaných alkylbenzenů k lineárním alkylbenzenům látky 10:90 až 50:50. Jiné preferované provedení má poměr modifikovaných alkylbenzenů k lineárním alkylbenzenům 51:49 až 92:8.

Příprava čisticích přípravků

Předmětem tohoto vynálezu jsou rovněž čisticí přípravky připravované způsobem podle tohoto vynálezu, které obsahují:

a) 0,1 až 99,8 %, obvykleji maximálně 50% modifikované alkylbenzensulfonátové povrchově aktivní látky, připravené způsobem podle tohoto vynálezu a

b) 0,00001 % nebo více, obvykle alespoň 1 až 99,9% jednoho nebo více zmíněných pomocných látek čisticích přípravků.

Koncentrace pomocných látek může kolísat v širokých mezích a tyto látky mohou tedy být použity v širokých rozmezích koncentrací. Tak například mohou být enzymy, které jsou součástmi detergentů, jako jsou proteázy, amylázy, celulózy, lipázy a podobně, jakož i katalyzátory bělicích prostředků včetně makrocyclických typů těchto látek obsahujících mangan nebo podobné přechodné kovy vhodné pro použití v pracích práscích a jiných čisticích přípravcích, být v čisticích přípravcích podle tohoto vynálezu použity ve velmi malých, nebo méně často, ve vyšších koncentracích.

Jinými pomocnými látkami čisticích přípravků podle tohoto vynálezu jsou bělicí prostředky, zvláště kyslíkaté bělicí pro-

středky, včetně aktivovaných a katalyzovaných typů těchto prostředků, obsahující aktivátory bělicích prostředků jako je nonanoyloxybenzensulfonát a/nebo tetraacetylethylendiamin a/nebo jakékoliv deriváty těchto látek, nebo deriváty kyseliny ftaloylimidoperoxykapronové nebo jiné imido- nebo amidosubstituované aktivátory bělicích prostředků, včetně těchto aktivátorů laktamových typů nebo obecněji jakoukoliv směs hydrofilních a/nebo hydrofobních aktivátorů bělicích prostředků (zvláště acylderiváty včetně těchto látek na bázi substituovaných oxybenzensulfonátů C_6-C_{16}), prekurzory perkyselin které jsou ve vztahu, nebo které jsou na bázi kterýchkoliv v předchozím textu zmíněných aktivátorů bělicích prostředků, plniva včetně nerozpustných plniv, jako jsou zeolity, včetně zeolitů typu A a P a takzvaného typu maximum aluminium P, jakož i rozpustné látky, jako jsou fosfáty a polyfosfáty, jakékoliv hydratované, vodorozpustné nebo ve vodě nerozpustné křemičitany, 2,2'-oxydijantarany, šťavelojantarany, glykoláty, NTA a jiné etherkarboxyláty nebo citráty, chelateční činidla včetně EDTA, S,S'-EDDS, DTPA a fosfonátů, vodorozpustné polymery, kopolymery a terpolymery, polymery usnadňující uvolňování nečistot, pomocné povrchově aktivní látky včetně všech známých aniontových, kationtových, neiontových nebo zwitteriontových typů těchto látek, optické přísady zjasňující barvy, prostředky usnadňující zpracování jako jsou prostředky zvyšující křehkost granulí, plniva, rozpouštědla, látky zabraňující zpětnému usazování nečistot, silikon/oxid křemičitý a jiné odpěňovací přísady, hydrotropní přísady, parfémy nebo prekurzory parfémů, barviva, světlem aktivované bělicí prostředky, zahušťovadla, soli a alkálie včetně těchto látek na bázi sodíku nebo draslíku a hydroxidů, uhličitánů, hydrogenuhličitánů a síranů a podobně. Jakékoliv čisticí přípravky, obsahující modifikované alkybenzensulfonátové povrchově aktivní látky podle tohoto vynálezu

v bezvodé formě, hydratované formě nebo ve formě vodných či rozpouštědlových roztoků nebo disperzí, jsou dostupné jako granule, kapaliny, tablety, prášky, lupínky, gely, extrudáty, tobolky nebo kapsle a podobně. Předmětem tohoto vynálezu jsou tedy také různé čisticí přípravky, které je možno připravovat nebo jsou připravovány jakýmkoliv postupem podle tohoto vynálezu. Tyto čisticí přípravky mohou být používány ve formě jednotlivých dávek, při čisticích procesech prováděných ručně nebo strojově, nebo mohou být nepřetržitě dávkovány a používány ve všech vhodných čisticích domácích přístrojích nebo dávkovacích zařízeních.

Jednotlivé čisticí přípravky

Citace uvedené v této kapitole jsou zde uvedeny jako odkazy. Povrchově aktivní látka podle tohoto vynálezu a připravované postupy podle tohoto vynálezu mohou být použity jako součásti čisticích přípravků nejrůznějších typů, které jsou dostupné na trhu, včetně prášků, granulí, gelů, past, tablet, tobolek, kostek, přípravků dodávaných v baleních se dvěma oddíly, sprejů nebo pěn a jiných homogenních nebo vícefázových forem čisticích přípravků přístupných na trhu. Mohou být aplikovány ručně a/nebo ve formě jednotných nebo volitelných dávek, nebo mohou být dákovány pomocí automatických dávkovacích přístrojích, nebo jsou vhodné pro použití v domácích přístrojích jako jsou pračky nebo myčky nádobí, případně mohou být použity pro čisticí účely v podnikové sféře nebo ve veřejných institucích, například jako prostředky osobní hygieny ve veřejných institucích, pro mytí láhví, chirurgických nástrojů nebo elektronických komponent. Tyto přípravky mohou mít velmi odlišné hodnoty pH, například z 2 až 12 nebo i vyšší, a mohou mít vysokou rezervu alkalinity, což

platí například pro přípravky, používané pro uvolňování zacpaného odpadového potrubí, ve kterých může být na 100 g přípravku obsažena alkálie ekvivalentní desítkám gramů NaOH, na druhé straně se však může jednat o kapalně přípravky buď mírně nebo velmi mírně alkalické, používané na mytí rukou, nebo dokonce kyselé, jako jsou přípravky používané pro čištění tvrdých povrchů. Tyto přípravky mohou být jak vysoce pěnivé, tak mohou mít nízkou pěnivost.

Čisticí přípravky určené pro běžné spotřebitele jsou popsány v příručce "Surfactant Science Series", Marcel Dekker, New York, svazky 1-67 a další. Kapalně přípravky jsou zvláště podrobně popsány ve svazku 67, "Kapalně detergenty", editor Kuo-Yann Lai, 1997, ISBN 0-8247-9391-9, zde uvedeném jako odkaz. Dříve zavedené typy, zvláště granulární typy, jsou popsány v publikaci "Detergent Manufacture Including Zeolite Builders and other New Materials", editor. M. Sittig, Noyes Data Corporation, 1979, která je zde uvedena jako odkaz. Viz také Kirk Othmer: Encyklopedia of Chemical Technology.

Čisticí přípravky určené pro běžné spotřebitele podle tohoto vynálezu obsahují mimo jiné:

Jemné kapalně detergenty (Light Duty Liquid Detergents - (LDL) včetně LDL jejichž funkce je zlepšena přítomností hořčíkových iontů (viz například WO 97/00930 A, GB 2 292 562 A, US 5 376 310, US 5 269 974, US 5 230 823, US 4 923 635, US 4 681 704, US 4 316 824, US 4 133 779) a/nebo organických diaminy a/nebo různých odpěňovacích přísad a/nebo přísad zvyšující pění, jako jsou aminoxidy (viz například US 4 133 779), a/nebo látek zlepšujících pocit při doteku s pokožkou typu povrchově aktivních látek, změkčovadel a/nebo enzymatických látek včetně proteáz a/nebo antimikrobiálních činidel. Podrob-

nější seznamy odpovídajících patentů jsou uvedeny v příručce Surfactant Science Series, svazek 67, str. 240 až 248.

Vysoce účinné kapalné detergenty (heavy duty liquid detergents - HDL): Tyto přípravky obsahují jak takzvané "strukturované" nebo vícefázové (viz například US 4 452 717, US 4 526 709 US 4 530 780, US 4 618 446, US 4 793 943, US 4 659 497, US 4 871 467, US 4 891 147, US 5 006 273, US 5 021 195, US 5 147 576, US 5 160 655) a "nestrukturované" nebo isotropní kapalné typy a mohou obecně být vodné nebo nevodné (viz například EP 738 778 A, WO 97/00937 A, WO 97/00936 A, EP 752 466 A, DE 19623623 A, WO 96/10073 A, WO 96/10072 A, US 4 647 393, US 4 648 983, US 4 655 954, US 4 661 280, EP 225 654, US 4 690 771, US 4 744 916, US 4 753 750, US 4 950 424, US 5 004 556, US 5 102 574, WO 94/23009), mohou dále obsahovat bělicí prostředek (viz například US 4 470 919, US 5 250 212, EP 564 250, US 5 264 143, US 5 275 753, US 5 288 746, WO 94/11483, EP 598 170, EP 598 973, EP 619 368, US 5 431 848, US 5 445 756) a/nebo enzymy (viz například US 3 944 470, US 4 111 855, US 4 261 868, US 4 287 082, US 4 305 837, US 4 404 115, US 4 462 922, US 4 529 5225, US 4 537 706, US, 4 537 707, US 4 670 179, US 4 842 758, US 4 900 475, US 4 908 150, US 5 082 585, US 5 156 773, WO 92/19709, EP 583 534, EP 583 535, EP 583 536, WO 94/04542, US 5 269 960, EP 633 311, US 5 422 030, US 5 431 842, US 5 442 100), nebo se může jednat o přípravky bez bělicího prostředku a/nebo enzymů. Jiné patenty, vztahující se k vysoce účinným kapalným detergentům, jsou uvedeny v příručce Surfactants Science Series, svazek 67, str. 309-324.

Vysoce účinné granulované detergenty (heavy duty granulates - HDG): Tyto přípravky obsahují jak takzvané "kompaktní" nebo aglomerované typy, nebo i další typy, které jsou vyráběny jinak

než rozprašováním, jakož i takzvané "fluffy"-typy, nebo typy sušené rozprašováním. Zahrnuty jsou jak typy obsahující fosfor, ale i typy, které fosfor neobsahují. Těmito detergenty mohou být běžnější typy detergentů, založené na aniontových povrchově aktivních látkách, nebo jimi mohou být takzvané "vysoce neiontové povrchově aktivní látky", obvykle obsahující neiontovou povrchově aktivní látku v adsorbentu nebo na adsorbentu, jako jsou zeolity nebo jiné porézní anorganické soli. Výroba HDG je například popsána v EP 753 571 A, WO 96/38531 A, US 5 576 28S, US 5 573 697, WO 96/34082 A, US 5 569 645, EP 739 977 A, US 5 565 422, EP 737 739 A, WO 96/27655 A, US 5 554 587, WO 96/25482 A, WO 96/23048 A, WO 96/22352 A, EP 709 449 A, WO 96/09370 A, US 5 496 487, US 5 489 392 a EP 694 608 A.

"Softergenty" (STW): Tyto přípravky obsahují různé granulární nebo kapalně povrchově aktivní látky změkčující tkaniny při praní (viz například EP 753 569 A, US 4 140 641, US 4 639 321, US 4 751 008, EP 315 126, US 4 844 821, US 4 844 824, US 4 873 001, US 4 911 852, US 5 017 296, EP 422 787), mohou obecně obsahovat organická změkčovadla (například, kvartérní amoniové sloučeniny) nebo anorganická změkčovadla (například jíly).

Přípravky pro čištění tvrdých povrchů (hard surface cleaners - HSC): Těmito přípravky jsou univerzální čisticí přípravky, jako jsou přípravky ve formě past a kapalin, univerzální čisticí přípravky ve formě sprejů, včetně čisticích přípravků na sklo a kachlíky, bělicí přípravky ve formě sprejů a čisticí přípravky na čištění zdravotní keramiky, včetně čisticích přípravků proti-plísňových, bělicích, antimikrobiálních, neutrálních a základních typů. Viz například EP 743 280 A a EP 743 279 A. Kyselými čisticími přípravky jsou přípravky popsané v dokumentu WO 96/34938 A.

Mýdla ve formě kostek (bar soaps & hand wash - BS&HW): Těmito přípravky jsou prostředky osobní hygieny, jakož i takzvaná mýdla na praní (viz například WO 96/35772 A) včetně typů na bázi syntetických detergentů a mýdel a typů se změkčovadly (viz US 5 500 137 nebo WO 96/01889 A). Těmito přípravky mohou být m.j. přípravky vyráběné běžnými technologickými postupy, používanými pro výrobu mýdel, jako je pelotézování a/nebo běžnými postupy, jako je lisování, absorpce povrchově aktivních látek do porézní podložky a podobně. Do tohoto typu patří i jiná mýdla (viz například BR 9502668, WO 96/04361 A, WO 96/04360 A, US 5 540 852). Příklady jiných detergentů, používaných pro ruční praní, jsou detergenty popsané v dokumentech GB 2 292 155 a WO 96/01306 A.

Šampony a kondicionéry (shampoos & conditioners - S&C): (viz například WO 96/37594 A, WO 96/17917 A, WO 96/17590 A, WO 96/17591 A). Těmito přípravky jsou obecně jak jednoduché šampony a takzvané přípravky "dva v jednom", nebo přípravky "s kondicionérem".

Kapalná mýdla (liquid soaps - LS): Těmito přípravky jsou takzvané "antibakteriální" a běžné typy, jakož i typy s kondicionéry pokožky nebo bez těchto kondicionérů, které jsou vhodné pro použití v aplikátorech s ručními čerpadly a v jiných typech aplikátorů, jako jsou zařízení připevněná na stěnu, která jsou používána v podnicích a institucích.

Změkčovadla tkanin (fabric softeners - FS): Těmito přípravky jsou běžná kapalná a koncentrovaná kapalná změkčovadla tkanin, (viz například EP 754 749 A, WO 96/21715 A, US 5 531 910, EP 705 900 A, US 5 500 138) jakož i změkčovadla určená pro přidávání do sušiček nebo změkčovadla na substrátech (viz například US 5 562 847, US 5 559 088, EP 704 522 A). Jiná změkčovadla tkanin jsou pevné látky (viz například US 5 505 866).

Speciální čisticí přípravky (special purpose cleaners - SPC) včetně čisticích přípravků určených pro běžné spotřebitele pro čištění za sucha (viz například WO 96/30583 A, WO 96/30472 A, WO 96/30471 A, US 5 547 476, WO 96/37652 A), bělicích přípravků pro předpírání (viz EP 751 210 A), látek zlepšujících vlastnosti tkanin (viz například EP 752 469 A), kapalných detergentů pro jemné tkaniny, zvláště těchto detergentů s vysokou pěnivostí, namáčecích prostředků pro mytí nádobí, kapalných bělicích prostředků, včetně těchto prostředků chlorového a kyslíkového typu, desinfekčních prostředků, ústních vod, dentálních čisticích přípravků (viz například WO 96/19563 A, WO 96/19562 A), prostředků na mytí vozů a čištění koberců nebo šamponů pro tyto účely (viz například EP 751 213 A, WO 96/15308 A), přípravků na mytí vlasů, sprchových gelů, pěn do koupele, čisticích přípravků pro osobní hygienu (viz například WO 96/37595 A, WO 96/37592 A, WO 96/37591 A, WO 96/37589 A, WO 96/37588 A, GB 2 297 975 A, GB 2 297 762 A, GB 2 297 761 A, WO 96/17916 A, WO 96/12468 A) a čisticích přípravků pro čištění kovů, jakož i pomocných látek, jako jsou bělicí aditiva a přípravky typu "stain-stick" nebo jiné typy přípravků, používaných před vlastním čištěním, včetně speciálních pěn (viz například EP 753 560 A, EP 753 559 A, EP 753 558 A, EP 753 557 A, EP 753 556 A) a prostředků proti vyblednutí na slunci (viz WO 96/03486 A, WO 96/03481 A, WO 96/03369 A). Zvyšuje se obliba detergentů s prodlouženým působením parfému (viz například US 5 500 154, WO 96/02490).

Integrace se stávajícími postupy

Způsob podle tohoto vynálezu může být jednoduchým a pohodlným způsobem integrován s běžnými LAB procesy. Tak například může výroba v běžném stávajícím provozu přejít na výrobu všech druhů

modifikovaných alkylbenzenů. Jinou možností je, že v závislosti na požadovaném objemu nebo na množství výchozích surovin, které je k dispozici, a kterými mohou například být látky odpadající z procesu LAB nebo látky pocházející z blízkého petrochemického zdroje, mohou být závody na výrobu modifikovaných alkylbenzenů podle tohoto vynálezu zřizovány jako dodatečné nebo doplňující provozy existujících LAB-provozů, nebo jako samostatné provozy. Postup podle tohoto vynálezu je možno průmyslově realizovat formou vsádkové i kontinuální výroby.

Předmět tohoto vynálezu není omezen specifickým charakterem prezentace tohoto vynálezu v popisu a v příkladech provedení vynálezu, které jsou dále v tomto dokumentu uvedeny jako ilustrace postupu podle tohoto vynálezu. Obecně je předmětem tohoto vynález jakýkoliv čisticí přípravek obsahující povrchově aktivní látku jakéhokoliv typu, ve kterém stupeň hydrofobity této povrchově aktivní látka je modifikován způsobem vyznačujícím se zásadními rysy postupu podle tohoto vynálezu. Lze předpokládat, že tyto zmíněné základní rysy, zvláště tyto základní rysy, vztahující se k větvení, mohou být použitelné i v jiných oblastech, například při výrobě modifikovaných alkylsulfátů jiných povrchově aktivních látek.

Jiná provedení

Tento vynález není omezen na zde uvedená provedení. Předmět tohoto vynálezu zahrnuje metodu pro zlepšující čisticí účinnosti čisticích přípravků obsahujících alkylarylsulfonátové povrchově aktivní látky, zahrnující a) alespoň jedno stadium (stadium je jeden nebo více kroků) delinearizace (C_{10} - C_{16} alkyl)arenu (arenem je s výhodou benzen nebo případně toluen, xylen, naftalen nebo směs těchto látek) s minimálním rozsahem alespoň 0,1 methylové

skupiny na jednu molekulu zmíněného alkylarenu a s maximálním rozsahem 1 až 2,5 methylové skupiny na jednu molekulu zmíněného alkylarenu, přičemž zmíněné stadium zahrnuje alespoň jeden krok, ve kterém je snižována linearita, prováděný před, zároveň, nebo následně, vzhledem ke kroku, ve kterém je prováděno spojení alkylového prekursoru a arylového prekursoru zmíněného alkylarenu (příklady těchto prekursorů jsou olefiny a/nebo parafiny uváděné jako výchozí látky pro dříve popsané procesy popsané dříve); b) alespoň jeden krok, ve kterém je prováděna sulfonace mírně rozvětveného alkylarenu, získaného ve stadiu a); a c) alespoň jeden krok, ve kterém je z mírně rozvětveného alkylarylsulfonátu získaného v kroku b) v kyselé formě nebo ve formě soli připravován smísením s dalšími složkami čistící přípravky.

Specifickým provedením tohoto způsobu je způsob, ve kterém jsou ve stadiu a) připravovány 1-fenylizomery zmíněného alkylarenu; způsob ve kterém jsou ve výhodném rozsahu, například v rozsahu alespoň 60% ve stadiu a) připravovány 2-fenylizomery zmíněného alkylarenu; způsob, ve kterém ve stadiu a) jsou připravovány alespoň dva homology zmíněných alkylarenů, přičemž zmíněné alkylové skupiny vázané na zmíněné arylové skupiny jsou tvořeny celkově 10 až 16 atomy uhlíku, výhodněji celkově 11 až 14 atomy uhlíku celkově a přičemž každý ze zmíněných homologů (tyto dva "homology" jsou látky jiné než isomery, které mají tutéž strukturu, ale liší se v uvedeném rozmezí počtem atomů uhlíku) je tvořen alespoň dvěma izomery lišícími se polohou zmíněných methylových skupin vůči zbytku zmíněných alkylových skupin ve zmíněných alkylarylénech.

Předmětem tohoto vynálezu je rovněž způsob, při kterém nejsou ve stadiu a) používány katalyzátory obsahující fluor nebo chlorid hlinitý; způsob, při kterém nejsou ve stadiu a) používány běžné polymerizace propylenu katalyzované silnými kyselinami

jako je HF nebo chlorid hlinitý; způsob, při kterém více než 20% molekul alkylarylenů získaných ve stadiu a) má jednu methylovou skupinu; způsob, při kterém má maximálně 20% alkylarenu získaného ve stadiu a) dvě nebo více methylových skupin; způsob, při kterém je součástí stadia a) krok, ve kterém probíhá skeletální přesmyk prováděný po vzniku zmíněného alkylarenu; způsob, při kterém je součástí stadia a) izomerizační krok probíhající současně se vznikem zmíněného alkylarenu; způsob, při kterém ve stadiu a) je použita Fischer-Tropschova syntéza a/nebo jsou v tomto stadiu použity olefiny připravené procesem Synthol; při kterém ve stadiu a) není použita Fischer-Tropschova syntéza a/nebo v tomto stadiu nejsou použity olefiny připravené procesem Synthol; způsob, při kterém je součástí stadia a) použití dealuminizovaného mordenitového katalyzátoru neobsahujícího fluor; způsob, ve kterém je součástí stadia a) použití ferrieriteového katalyzátoru; a způsob, při kterém odpovídá distribuce molekulových hmotností látek vznikajících ve stadiu a) přítomnosti takových alkylarylenových molekul, u kterých celkový počet atomů uhlíku v jejich molekulách je jak sudý, tak lichý. Velmi výhodně je každý z uvedených způsobů založen na alkylačním kroku, při kterém je hodnota vnitřní izomerizační selektivity 0 až 40, výhodněji 0 až 20 nebo nižší.

Navíc je předmětem tohoto vynálezu jakýkoliv čisticí přípravek, obsahující zlepšené povrchově aktivní látky získané kterýmkoliv ze zmíněných způsobů.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Modifikovaná alkylbenzensulfonátová povrchově aktivní látka připravovaná ze skeletálně izomerizovaných lineárních olefinů

Krok a): Částečné snížení linearity olefinu (skeletální izomerizací olefinů s délkou řetězců sníženou tak, že je vhodná pro přípravu detergentů)

Směs 1-decenu, 1-undecenu, 1-dodecenu a 1-tridecenu (kterou je například možno získat od firmy Chevron) o hmotnostním poměru těchto látek 1:2:2:1 se vede přes katalyzátor Pt-SAPO při 220 °C a při vhodné objemové rychlosti LHSV, například při této rychlosti rovné 1,0. Katalyzátor je připravován způsobem podle příkladu 1 v patentu USA č. 5 082 956. Viz například dokument WO 95/21225, příklad 1 a v něm uvedenou specifikaci. Produktem je skeletálně izomerizovaný mírně rozvětvený olefin s rozmezím délek řetězců vhodným pro přípravu alkylbenzensulfonátové povrchově aktivní látky pro použití v čisticích přípravcích určených pro běžné spotřebitele. Obecněji může být teplota v tomto kroku 200 °C až 400 °C, s výhodou 230 °C až 320 °C. Tlak je obvykle 0,2 až 13,9 MPa, s výhodou 0,2 až 7 MPa, výhodněji z 0,2 až 4,2 MPa. Vhodným tlakovacím plynem je vodík. Objemová rychlost (LHSV nebo WHSV) je s výhodou 0,05 až 20. Nízký tlak a nízká objemová rychlost způsobují zlepšenou selektivitu, vyšší stupeň izomerizace a nižší štěpení vazeb. Těkavé podíly se odstraní destilací při 40 °C/1,3 kPa.

Krok b): Alkylace aromatického uhlovodíku produktem získaným v kroku a)

Do skleněné vložky autoklávu se nadávkuje 1 molární ekvivalent směsi mírně rozvětvených olefinů získané v kroku a), 20 molárních ekvivalentů benzenu a 20 hmot.%, vztaženo ke hmotnosti směsi olefinů, tvarově-selektivního zeolitového katalyzátoru (kyselý mordenitový katalyzátor ZeocatTM FM-8/25H). Skleněná vložka se uzavře v kývavém autoklávu z nerezové oceli. Autokláv se dvakrát profouká dusíkem o tlaku 1,8 MPa a potom se natlakuje dusíkem o tlaku 7 MPa. Směs se za míchání zahřívá na 170 až 190 °C po dobu 14 až 15 hodin a potom se ochladí a vypustí. Filtrací se odstraní katalyzátor a směs se zkoncentruje oddestilováním nezreagovaných výchozích látek a/nebo nečistot (například benzenu, olefinu, parafinu a stopových látek, přičemž použitelné látky se mohou recyklovat), čímž se získá čirý skoro bezbarvý kapalný produkt. Získaným produktem je požadovaný modifikovaný alkylbenzen, který případně může být dopraven do vzdáleného výrobního zařízení, kde může být provedena další sulfonační operace, nebo může být použit jako složka čisticích přípravků.

Krok c): Sulfonace produktu získaného v kroku b)

Produkt získaný v kroku b) se sulfonuje ekvivalentním množstvím chlorsulfonové kyseliny za použití methylenchloridu jako rozpouštědla. Methylenchlorid se potom oddestiluje.

Krok d) Neutralizace produktu získaného v kroku c)

Produkt získaný v kroku c) se neutralizuje roztokem methoxidu sodného v methanolu a methanol se odpaří za vzniku směsi sodných solí modifikovaných alkylbenzensulfonátů.

Příklad 2

Modifikovaná alkylbenzensulfonátová povrchově aktivní látka, připravovaná ze skeletálně izomerizovaných lineárních olefinů

Opakuje se postup podle příkladu 1 s tím rozdílem, že se v sulfonačním kroku c) použije jako sulfonační činidlo oxid sírový (bez methylenchloridu jako rozpouštědla). Podrobný popis sulfonace za použití vhodné směsi vzduch/oxid sírový je popsán v patentu USA č. 3 427 342, autor Chemithon. Navíc se v kroku d) použije pro neutralizaci místo methoxidu sodného hydroxid sodný.

Příklad 3

Modifikovaná alkylbenzensulfonátová povrchově aktivní látka, připravovaná ze skeletálně izomerizovaných lineárních olefinů

Krok a): Částečné snížení linearit olefinu

Připraví se směs mírně rozvětvených olefinů vedením směsi olefinů C_{11} , C_{12} a C_{13} v hmotnostním poměru 1:3:1 přes H-ferrieritový katalyzátor při 430°C . V tomto kroku mohou být použity způsob a katalyzátor popsané v patentu USA č. 5 510 306. Destilací se odstraní těkavé nečistoty s bodem varu nižším než 40°C při 1,3 kPa.

Krok b): Alkylace aromatického uhlovodíku produktem získaným v kroku a)

Do skleněné vložky autoklávu se nadávkuje 1 molární ekvivalent směsi mírně rozvětvených olefinů získané v kroku a), 20 molárních ekvivalentů benzenu a 20 hmot.%, vztaženo ke hmot-

nosti směsi olefinů, tvarově-selektivního zeolitového katalyzátoru (kyselý mordenitový katalyzátor ZeocatTM FM-8/25H). Skleněná vložka se uzavře v kývavém autoklávu z nerezové oceli. Autokláv se dvakrát profouká dusíkem o tlaku 1,8 MPa a potom se natlakuje dusíkem o tlaku 7 MPa. Směs se za míchání zahřívá na 170 až 190 °C po dobu 14 až 15 hodin a potom se ochladí a vypustí. Filtrací reakční směsi se odstraní katalyzátor. Oddestiluje se benzen a těkavé nečistoty, benzen se recykluje. Získá se čirý bezbarvý nebo skoro bezbarvý kapalný produkt.

Krok c): Sulfonace produktu získaného v kroku b)

Produkt získaný v kroku b) se sulfonuje ekvivalentním množstvím kyseliny chlorsulfonové za použití methylenchloridu jako rozpouštědla. Methylenchlorid se potom oddestiluje.

Krok d): Neutralizace produktu získaného v kroku c)

Produkt získaný v kroku c) se neutralizuje roztokem methoxidu sodného v methanolu a methanol se odpaří za vzniku směsi sodných solí modifikovaných alkylbenzensulfonátů.

Příklad 4

Modifikovaná alkylbenzensulfonátová povrchově aktivní látka, připravovaná ze skeletálně izomerizovaných lineárních olefinů

Opakuje se postup podle příkladu 3 s tím rozdílem, že se v sulfonačním kroku c) použije jako sulfonační činidlo oxid sírový (bez methylenchloridu jako rozpouštědla). Podrobný popis sulfonace za použití vhodné směsi vzduch/oxid sírový je popsán v patentu USA č. 3 427 342, autor Chemithon.

Příklad 5

Čisticí přípravek

Opakuje se postup podle příkladu 1 s tím rozdílem, že produkt získaný v kroku d) je dále zpracován v následujícím kroku e).

Krok e): Použití produktu získaného v kroku d) jako součásti čisticího přípravku.

10 hmotn.% produktu získaného v kroku d) se smísí s 90 hmotn.% aglomerovaného kompaktního přípravku pro praní prádla v pračkách ve formě granulí.

Příklad 6

Modifikovaná alkylbenzensulfonátová povrchově aktivní látka připravovaná ze skeletálně izomerizovaných lineárních olefinů

Krok b) v příkladu 1 se nahradí tímto postupem:

Do skleněné vložky autoklávu se nadávkuje 1 molární ekvivalent směsi mírně rozvětvených olefinů získané v kroku a), 20 molárních ekvivalentů benzenu a 20 hmot.%, vztaženo ke hmotnosti směsi olefinů, tvarově-selektivního zeolitového katalyzátoru (kyselý mordenitový katalyzátor ZEOCATTM PB/H). Skleněná vložka se uzavře v kývavém autoklávu z nerezové oceli. Autokláv se dvakrát profouká dusíkem o tlaku 1,8 MPa a potom se natlakuje dusíkem o tlaku 7 Mpa. Směs se za míchání zahřívá na 145 až 150 °C po dobu 14 až 15 hodin a potom se ochladí a vypustí. Filtrací se odstraní katalyzátor. Benzen se oddestiňuje a recyk-

luje a odstraní se rovněž těkavé nečistoty. Získá se čirý skoro bezbarvý kapalný produkt.

Příklad 7

Modifikovaná alkylbenzensulfonátová povrchově aktivní látka připravovaná ze skeletálně izomerizovaných lineárních olefinů

Postupuje se stejně jako v příkladu 6, s tím rozdílem, že se tvarově selektivní zeolitový katalyzátor v kroku b) nahradí HZSM-12 jak je popsáno v patentu USA č. 3 832 449 a že reakční teplota v kroku b) je 200 - 220°C.

Příklad 8

Modifikovaná alkylbenzensulfonátová povrchově aktivní látka připravovaná ze skeletálně izomerizovaných lineárních olefinů

Postupuje se stejně jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že v kroku b) je molární poměr benzenu ke směsi olefinů 5:1.

Příklad 9

Modifikovaná alkylbenzensulfonátová povrchově aktivní látka připravovaná ze skeletálně izomerizovaných lineárních olefinů

Postupuje se stejně jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že neutralizačním činidlem v kroku d) je namísto methoxidu sodného hydroxid sodný.

Příklad 10

Modifikovaná alkylbenzensulfonátová povrchově aktivní látka připravovaná ze skeletálně izomerizovaných lineárních olefinů

Postupuje se stejně jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že sulfonačním činidlem v kroku c) je oleum a neutralizačním činidlem v kroku d) je namísto methoxidu sodného hydroxid draselný.

Příklad 11

Modifikovaná alkylbenzensulfonátová povrchově aktivní látka připravovaná ze skeletálně izomerizovaných parafinů

Krok a i): Směs n-undekanu, n-dodekanu n-tridekanu s hmotnostním poměrem složek 1:3:1, se izomerizuje ve vodíkové atmosféře pomocí katalyzátoru Pt-SAPO-11 při teplotě 300 až 340°C, tlaku 7 MPa, při hmotnostní hodinové objemové rychlosti v rozmezí 2 až 3 a při poměru 30 mol H₂/mol uhlovodíku. Dosažená konverze je vyšší než 90%. Podrobněji je tato izomerizace popsána J. Millerem v publikaci Microporous Materials, svazek 2., str. 439-449, (1994). V dalších příkladech může být výchozí směs lineárních parafinů shodná se směsí získávanou postupem LAB. Destilací se odstraní těkavé složky vroucí při teplotách do 40 °C při tlaku 1,3 kPa.

Krok a ii): Parafin použitý v kroku a i) může být dehydrogenován za použití běžných metod. Viz například patent USA č. 5 012 021, z 30. dubna 1991 nebo patent USA č. 3 562 797, z 9. února 1971. Vhodným dehydrogenačním katalyzátorem je kterýkoliv z katalyzátorů popsanych v patentech USA č. 3 274 287, 3 315 007, 3 715,008, 3 745 112, 4 430 517, a 3 562 797. Při postupu podle tohoto příkladu, se provede dehydrogenace podle patentu USA č. 3 562 797. Katalyzátorem je zeolit A. Dehydrogenace se provádí v parní fázi v přítomnosti kyslíku (molární poměr parafin : kyslík = 1:1). Použitá teplota je v rozmezí 450°C až 550°C, poměr hmotnosti katalyzátoru v gramech k celkovému počtu molů nástřiku za hodinu je 3,9.

Krok b): Alkylace aromatického uhlovodíku produktem získaným v kroku a)

Do skleněné vložky autoklávu se nadávkuje 1 molární ekvivalent směsi získané v kroku a), 5 molárních ekvivalentů benzenu a 20 hmot.%, vztaženo ke hmotnosti směsi olefinů, tvarově-selektivního zeolitového katalyzátoru (kyselý mordenitový katalyzátor ZeocatTM FM-8/25H). Skleněná vložka se uzavře v kývavém autoklávu z nerezové oceli. Autokláv se dvakrát profouká dusíkem o tlaku 1,8 MPa a potom se natlakuje dusíkem o tlaku 7 Mpa. Směs se za míchání zahřívá na 170 až 190 °C po dobu 14 až 15 hodin a potom se ochladí a vypustí z autoklávu. Filtrací se odstraní katalyzátor. Oddestilováním se odstraní benzen a všechny nezreagované parafiny. Získá čirý bezbarvý nebo skoro bezbarvý kapalný produkt.

Krok c): Sulfonace produktu získaného v kroku b)

Produkt získaný v kroku b) se sulfonuje směsí oxidu sírového a vzduchu bez použití rozpouštědel. Viz patent USA č. 3 427 342.

Molární poměr oxidu sírového k alkylbenzenu je 1,05:1 až 1,15:1. Reakční směs se ochladí a přebytečný oxid sírový se oddělí.

Krok d): Neutralizace produktu získaného v kroku c)

Produkt získaný v kroku c) se zneutralizuje mírným přebytkem hydroxidu sodného za vzniku sodné soli modifikovaného alkylbenzensulfonátu.

Příklad 12

Postup popsáný v příkladu 1 se opakuje za použití různých aromatických uhlovodíků. Při jedné syntéze se benzen nahradí toluenem, při druhé syntéze se použije směs toluenu (2%) a benzenu (98%).

Příklad 13

Čisticí přípravky

V tomto příkladu je pro modifikované alkylbenzensulfonáty připravené postupem popsáným v kterémkoliv z předcházejících příkladů a pro jejich sodné a draselné soli použita zkratka MAS.

Pro pomocné látky čisticích přípravků jsou použity tyto zkratky:

APA	C ₈ -C ₁₀ amidopropyldimethylamin
hydrogenuhličitan	bezvodý hydrogenuhličitan sodný s velikost částic 400 μm až 1200 μm
borax	dekahydrát tetraboritanu sodného

zjasňovač 1	disodná sůl 4,4'-bis(2-sulfostyryl)bifenylu
zjasňovač 2	disodná sůl 4,4'-bis(4-anilino-6-morfolino-1,3,5-triazin-2-yl)amino)stilbenu-2:2'disulfonátu.
C45AS	sodná sůl lineárního alkylsírany C14-C15
CaCl ₂	chlorid vápenatý
uhličitan	bezvodý uhličitan sodný s velikost částic 200 až 900 µm
celuláza	celulytický enzym o aktivitě 1000 CEVU/g vyráběný firmou NOVO Industries A/S pod obchodním označením Carezyme
citrát	sodná sůl dihydrátu citrátu sodného s aktivitou 86,4% a s velikostí částic 425 µm až 850 µm
kyselina citronová	bezvodá kyselina citronová
CMC	karboxymethylcelulóza
CxyAS	sodná sůl C _{1x} -C _{1y} alkylsulfátu (nebo jiné uvedené soli)
CxyEz	C _{1x} -C _{1y} rozvětvený primární alkohol zkondenzovaný v průměru se z molů ethylenoxidu
CxyEzS	sodná sůl C _{1x} -C _{1y} alkylsulfátu zkondenzovaného se z molů ethylenoxidu (nebo jiné uvedené soli)
CxyFA	mastná kyselina C _{1x} -C _{1y}
diamin	alkyldiamin, například 1,3-propandiamin, Dytek EP, Dytek A, kde Dytek obchodní značky firmy Dupont
dimethikon	směs 40 dílů pevného polydimethylsiloxanu SE-76, vyráběného firmou Genaral Electric Silicones Division a 60 dílů kapalného polydimethylsiloxanu
DTPA	kyselina diethylentriaminpentaoctová
DTPMP	diethylentriaminpentamethylenfosfonát, dodávaný firmou Monsanto jako Dequest 2060
endoláza	endoglunázový enzym s aktivitou 3000 CEVU/g vyráběný NOVO Industries A/S
EtOH	ethanol
mastná kyselina(C12/14)	mastná kyselina C ₁₂ -C ₁₄
mastná kyselina(C12/14)	mastná kyselina C ₁₂ -C ₁₄
mastná kyselina(TPK)	mastné kyseliny z palmového oleje zbavené nízkovroucích podílů
HEDP	kyselina 1,1-hydroxyethandifosfonová
Isofol 16	obchodní název firmy Condea Guerbetovy alkoholy C ₁₆ (průměr)
LAS	sodná sůl lineárního alkyl benzen sulfonátu
lipáza	lipolytický enzym o aktivitě 100kLU/g vyráběný firmou NOVO Industries A/S pod obchodním označením Lipoláza

LMFAA	$C_{12}-C_{14}$ alkyl-N-methylglukamid
MA/AA	kopolymer 1:4 kyselina maleinová/kyselina akrylová, s průměrnou molekulovou hmotností 70 000.
MBAEx	rozvětvený primární alkylethoxylát (průměrný celkový počet uhlíků = x) se střední délkou větví (průměrný počet EO = 8)
MBAExSz	rozvětvený primární ethoxy (průměrný celkový počet EO = x)alkylsíran (průměrný celkový počet uhlíků = z) se střední délkou větví
MBASx	rozvětvený primární alkylsíran, průměrný celkový počet uhlíků = x) se střední délkou větví
MEA	monoethanolamin
MES	methylester kyselinyalkylsulfonové
MgCl ₂	chlorid hořečnatý
MnCAT	makrocyklický manganový bělicí katalyzátor
NaDCC	diisokyanurát sodný
NaOH	hydroxid sodný
NaPS	sodná sůl parafinsulfonátu
NaSKS-6	krystalický vrstevnatýkřemičitan δ - $Na_2Si_2O_5$
NaTS	sodná sůl toluensulfonátu
NOBS	nonanoyloxybenzensulfonát sodný
LOBS	sodná sůl nonanoyloxybenzensulfonátu
PAA	kyselina polyakrylová (m.h. = 4500)
PAE	ethoxylovaný tetraethylenpentamin
PAEC	ethoxylovaný dihexylentetramethylamoniumtriamin
PBI	bělidlo na bázi bezvodého peroxyboritanu sodného $NaBO_2 \cdot H_2O_2$
PEG	polyethylenglykol (m.h. = 4600)
peroxyuhličitan	peroxyuhlikičitan sodný $2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$
PG	propandiol
fotobělidlo	bělicí prostředek na bázi sulfonovaného ftalocyaninu zinečnatého, enkapsuovaný v dextrinovém rozpustném polymeru
PIE	ethoxylovaný polyethylenimin
proteáza	proteolytický enzym o aktivitě 4KNPU/g vyráběný firmou NOVO Industries A/S pod obchodním označením Savinase
QAS	$R_2 \cdot N^+(CH_3)_x((C_2H_4O)_yH)_z$ s $R_2=C_8-C_{18}$ $x+z=3$, $x=0$ až 3, $z=0$ až 3, $y=1$ až 15.
SAS	sekundární alkylsulfát
křemičitan	amorfní křemičitan sodný ($SiO_2:Na_2O = 2,0$)

silikonový odpěňovač	přísada omezující tvorbu pěny na bázi polydimethylsiloxanu s kopolymerem siloxan-oxyalkylen jako s dispergačním činidlem a s poměrem látky omezující tvorbu pěny k dispergačnímu činidlu 10:1 až 100:1.
SRP 1	estery s koncovými sulfobenzoylovými skupinami s oxyethylenovým and tereftaloylovým hlavním řetězcem
SRP 2	sulfonovaný ethoxylovaný tereftalátový polymer
SRP 3	ethoxylovaný tereftalátový polymer s methylovými koncovými skupinami
STPP	bezvodý trifosforečnan sodný
síran	bezvodý síran sodný
TAED	tetraacetylethylendiamin
Zeolite A	hydratovaný hlinitokřemičitan sodný obecného vzorce $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ s velikostí primárních částic v rozmezí 0,1 až 10 μm
Zeolite MAP	zeolit (Maximum Aluminium P) pro výrobu detergentů výrobce firma Crosfield

Tento příklad slouží k ilustraci provádění postupů podle tohoto vynálezu, jeho účelem nějakým způsobem předmět tohoto vynálezu omezovat nebo jej jakkoli definovat. Pokud není uvedeno jinak, jsou všechny koncentrace a poměry použité v tomto dokumentu jsou hmotnostní koncentrace a hmotnostní poměry. Postupy podle tohoto vynálezu byly připraveny dále uvedené prášky na praní A až E:

	A	B	C	D	E
MLAS	22	16,5	11	1-5,5	10-25
Jakákoliv kombinace dále uvedených látek:	-	1-5,5	11	16,5	0-5
C45 AS					
C4SEIS					
LAS					
C16 SAS					
C14-17 NaPS					
C14-18 MES					
MBAS 16.5					
MBAE2S 15.5					
QAS	0-2	0-2	0-2	0-2	0-4
C23E6.5 nebo C45E7	1,5	1,5	1,5	1,5	0-4

Příklad 13 - pokračování

	A	B	C	D	E
zeolit A	27,8	-	27,8	27,8	20-30
zeolit MAP	-	27,8	-	-	-
PAA	2,3	2,3	2,3	2,3	0-5
uhličitan	27,3	27,3	27,3	27,3	20-30
křemičitan	0,6	0,6	0,6	0,6	0-2
PB1	1,0	1,0	1,0	1,0	0-3
proteáza	0-0,5	0-0,5	0-0,5	0-0,5	0-0,5
NOBS	0-1	0-1	0-1	0-1	0,5-3
LOBS	-	-	0-3	-	-
TAED	-	-	-	2	0
MnCAT	-	-	-	-	2ppm
proteáza	0-0,5	0-0,5	0-0,5	0-0,5	0-0,5
celuláza	0-0,3	0-0,3	0-0,3	0-0,3	0-0,5
amyláza	0-0,5	0-0,5	0-0,5	0-0,5	0-1
SRP 1 nebo SPR2	0,4	0,4	0,4	0,4	0-1
zjasňovač 1 nebo 2	0,2	0,2	0,2	0,2	0-0,3
PEG	1,6	1,6	1,6	1,6	0-2
silikonový odpěňovač	0,42	0,42	0,42	0,42	0-0,5
síran, voda a další přísady		zbytek do 100%			
hustota (g/l)	663	663	663	663	600-700

Příklad 14

Postupy podle tohoto vynálezu byly připraveny dále uvedené prášky na praní F až J. Význam zkratk je stejný jako v předchozích příkladech:

	F	G	H	I	J
MLAS	1-7	7-12	12-17	17-22	1-35
jakákoliv kombinace dále uvedených látek: C25 AExS*Na (x=1,8-2,5) MBAE1.8S15.5 MBAS15.5 C25 AS(lineární,2-alkyl) C14-17 NaPS C12-16 SAS C18 1,4-disulfát LAS, C12-16 MES	15-21	10-15	5-10	0-5	0-25
LMFAA	0-3,5	0-3,5	0-3,5	0-3,5	0-8
C23E9 nebo C23E6.5	0-2	0-2	0-2	0-2	0-8
APA	0-0,5	0-0,5	0-0,5	0-0,5	0-2
kyselina citronová	5	5	5	5	0-8
mastná kyselina (TPK nebo C12/14)	2-7,5	2-7,5	2-7,5	2-7,5	0-14
EtOH	4	4	4	4	0-8
PG	6	6	6	6	0-10
MEA	1	1	1	1	0-3
NaOH	3	3	3	3	0-7
NaTS	2,3	2,3	2,3	2,3	0-4
mravenčan sodný	0,1	0,1	0,1	0,1	0-1
borax	2,5	2,5	2,5	2,5	0-5
proteáza	0,9	0,9	0,9	0,9	0-1,3
lipáza	0,06	0,06	0,06	0,06	0-0,3
amyláza	0,15	0,15	0,15	0,15	0-0,4
celuláza	0,05	0,05	0,05	0,05	0-0,2
PAE	0-0,6	0-0,6	0-0,6	0-0,6	0-2,5
PIE	1,2	1,2	1,2	1,2	0-2,5
PAEC	0-0,4	0-0,4	0-0,4	0-0,4	0-2
SRP 2	0,2	0,2	0,2	0,2	0-0,5
zjasňovač 1 nebo 2	0,15	0,15	0,15	0,15	0-0,5
silikonový odpěňovač	0,12	0,12	0,12	0,12	0-0,3
aerosil	0,0015	0,0015	0,0015	0,0015	0-0,003
parfém	0,3	0,3	0,3	0,3	0-0,6
barvivo	0,0013	0,0013	0,0013	0,0013	0-0,003
voda a další přísady	zbytek do 100%				
pH produktu (10% v dest. H ₂ O)	7,7	7,7	7,7	7,7	6-9,5

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby modifikované alkybenzensulfonátové povrchově aktivní látky, vhodné pro použití v čisticích přípravcích, sestávající z
 - a) kroku, ve kterém se v přítomnosti katalyzátoru skeletální izomerizace snižuje pomocí skeletální izomerizace linearita v postatě lineárního olefinu s molekulovou hmotností 126 až 280; a z
 - b) alkylačního kroku s vnitřní izomerizační selektivitou 0 až 40, ve kterém reakční produkt kroku a) reaguje v přítomnosti alkylačního katalyzátoru s aromatickým uhlovodíkem, zvoleným ze skupiny tvořené benzenem, toluenem nebo směsmi těchto látek.

2. Způsob výroby modifikované alkybenzensulfonátové povrchově aktivní látky, vhodné pro použití v čisticích přípravcích sestávající z
 - a) kroku, ve kterém se získává alkylační činidlo se sníženou linearitou, kterým je olefin s molekulovou hmotností n v rozmezí 126 až 280, přičemž součástí tohoto kroku je
 - i) skeletální izomerizace lineárního parafinu s molekulovou hmotností n+2 kde n je zmíněná molekulární hmotnost zmíněného olefinu, a
 - ii) dehydrogenace tohoto izomerizovaného parafinu; a z
 - b) alkylačního kroku s vnitřní izomerizační selektivitou 0 až 40, ve kterém reakční produkt kroku a) reaguje v přítomnosti alkylačního katalyzátoru s aromatickým uhlovodíkem, zvoleným ze skupiny tvořené benzenem, toluenem nebo směsmi těchto látek.

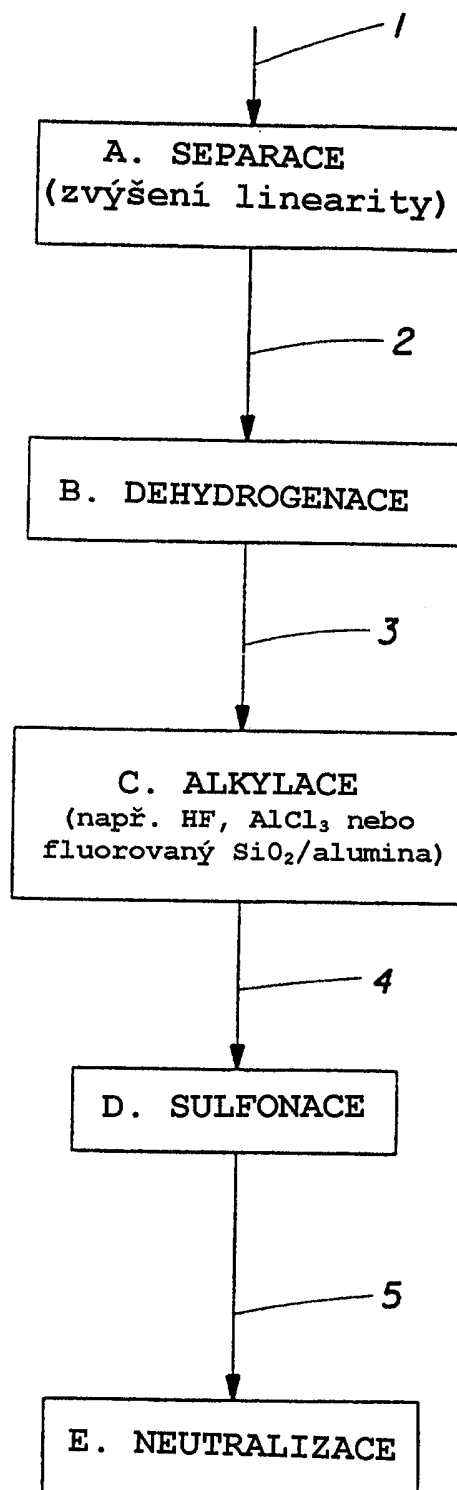
3. Způsob podle nároků 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že jeho součástí je dále krok
- c) ve kterém se provádí sulfonace produktu získaného v kroku b); a dále jeden z následujících dvou kroků nebo oba tyto následující kroky, kterými jsou
- d) krok, ve kterém se provádí neutralizace produktu kroku c) a
- e) krok, ve kterém se provádí smíchání produktu kroku c) nebo d) s jedním nebo více pomocnými látkami čisticích přípravků a kterým se získá čisticí přípravek.
4. Způsob podle nároků 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněný alkylační katalyzátor v kroku b) je tvarově selektivní kyselý alkylační katalyzátor obsahující zeolit.
5. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že zmíněný skeletální izomerizační katalyzátor je zvolen ze skupiny sestávající ze zeolitů a aluminofosfátů s jednorozměrnou strukturou pórů a s velikostí pórů 0,42 μm až 0,7 μm .
6. Způsob podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že katalyzátorem kroku a) i) je skeletální izomerizační katalyzátor pro parafiny, zvolený za skupiny katalyzátorů tvořené katalyzátorem SAPO-11 a jeho deriváty a isotypy.
7. Způsob podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že katalyzátorem v kroku b) je dealuminizovaný H-mordenit.
8. Způsob zlepšení čisticí účinnosti čisticích přípravků určených pro běžné spotřebitele, obsahujících alkylarylsulfonátovou povrchově aktivní látku, spočívající
- a) v alespoň jednostupňové delinearizaci (C10-C16 alkyl)arenu, kterou se získá tento alkylaren s minimálním obsahem 0,1 methylskupiny na jednu molekulu a s maximálním obsahem 1 až 2,5 methylskupiny na jednu molekulu, přičemž součástí této jednostupňové delinearizace je alespoň jeden krok, při kte-

rém dochází ke snížení linearity, a který buď předchází kroku, ve kterém jsou spojovány alkylový a arylový prekurzor alkylarenu, nebo je prováděn s tímto krokem současně, nebo který po tomto kroku následuje;

- b) v alespoň jednom kroku, při kterém se provádí sulfonace mírně rozvětveného alkylarenového produktu získaného v kroku a); a
- c) v alespoň jednom kroku, ve kterém se provádí přidání mírně rozvětvené alkylarylsulfonátové povrchově aktivní látky připravené v kroku b) v kyselé formě nebo ve formě soli do čisticího přípravku.

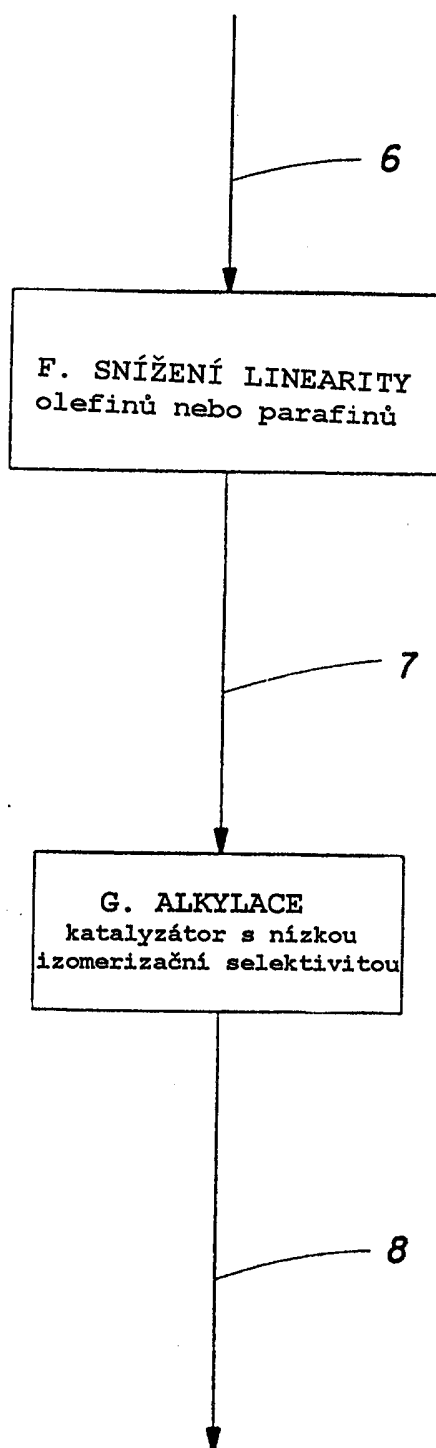
9. Způsob podle nároku 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že alespoň 60% zmíněných alkylarenů vznikajících v kroku a) jsou 2-fenylisomery.

10. Způsob podle nároku 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že v kroku a) se používá dealuminizovaný mordenitový katalyzátor neobsahující fluoridy.



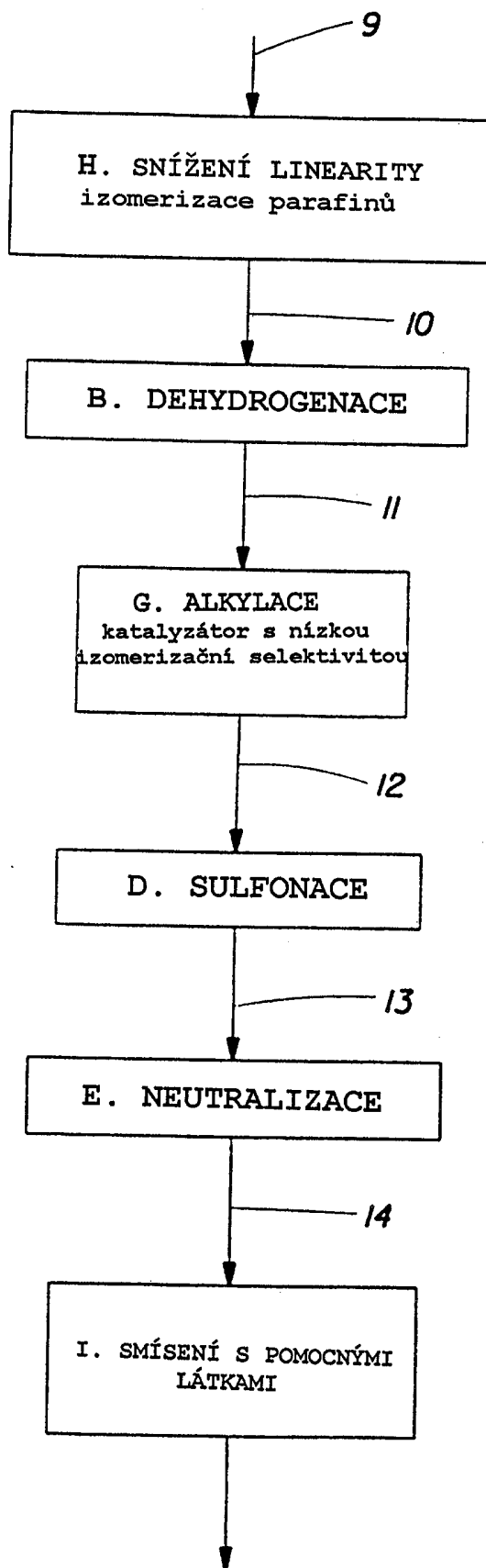
obr. 1

17.04.00



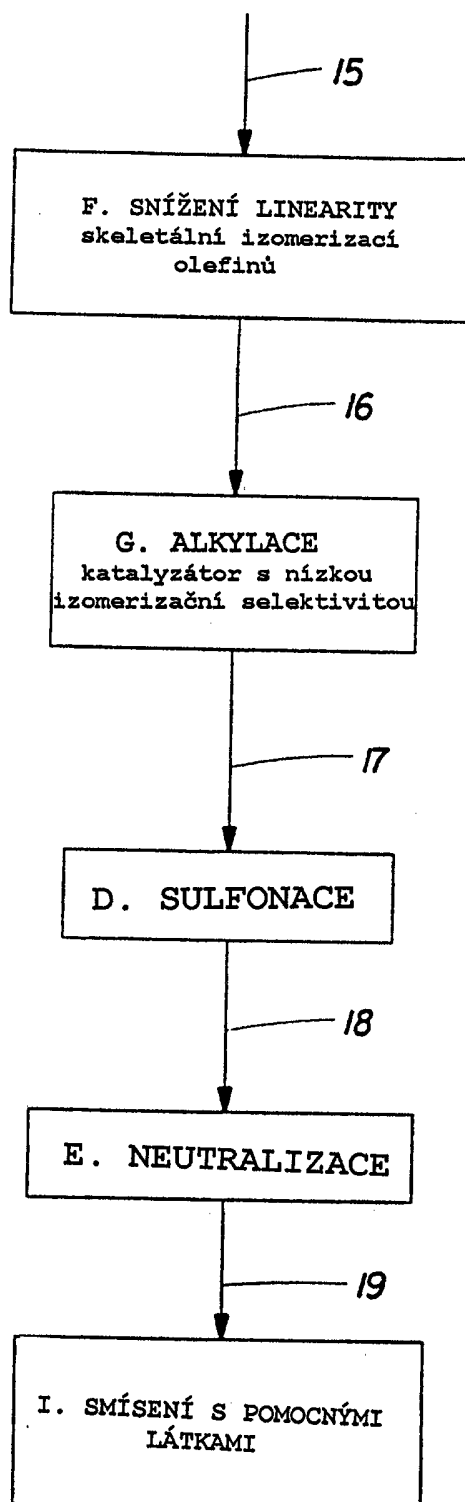
obr . 2

17.04.00



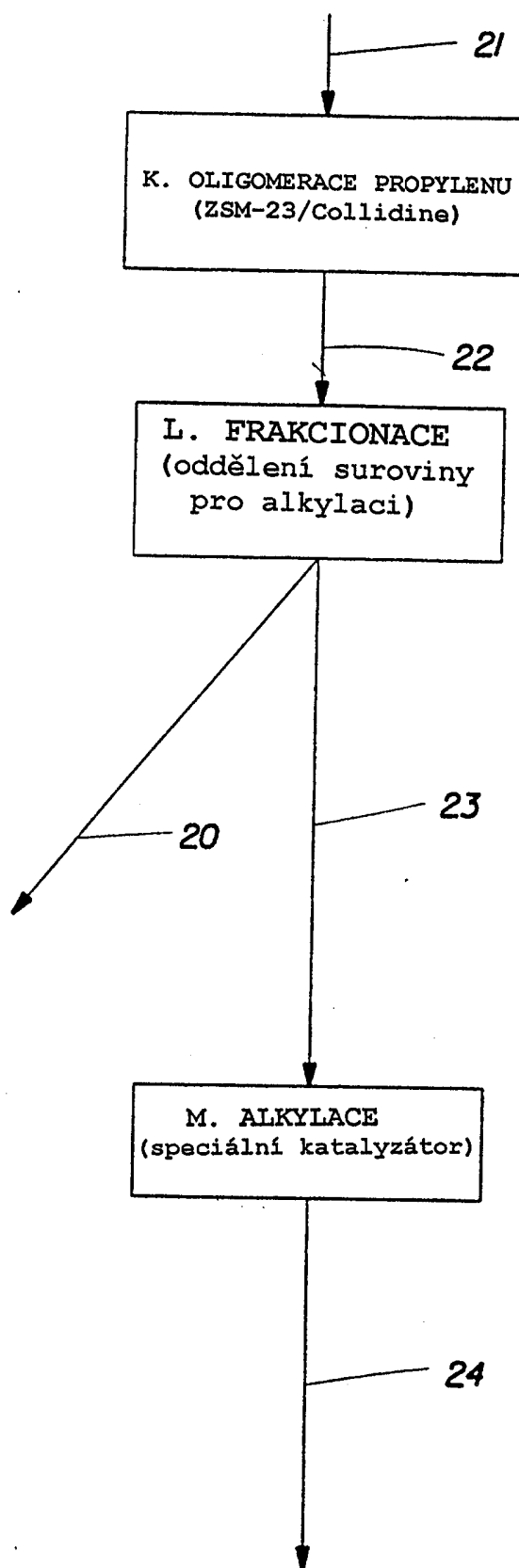
obr. 3

17.04.00



obr. 4

17.04.00



obr. 5