

①⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②① Anmeldenummer: 80105554.2

⑤① Int. Cl.³: **C 11 D 3/39, C 11 D 7/18**

②② Anmeldetag: 16.09.80

③⑩ Priorität: 18.09.79 DE 2937739

⑦① Anmelder: **SÜD-CHEMIE AG, Lenbachplatz 6, D-8000 München 2 (DE)**
Anmelder: **Dalli-Werke Mäurer + Wirtz, Zweifaller Strasse 120, D-5190 Stolberg/Rhld. (DE)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 25.03.81
Patentblatt 81/12

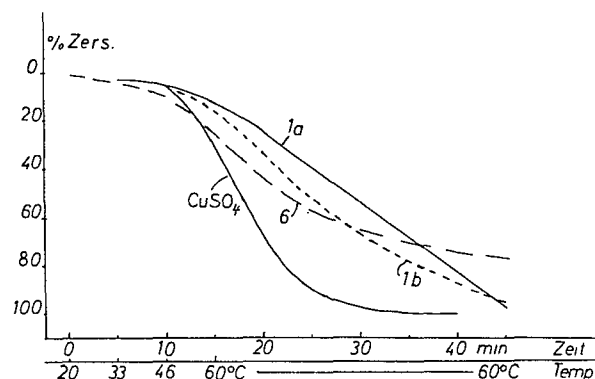
⑦② Erfinder: **Hofstadt, Carl-Ernst, Dr. Dipl.-Chem., Wehrlestrasse 29, D-8000 München 27 (DE)**
Erfinder: **Fahn, Rudolf, Dr. Dipl.-Chem., Figurenweg 5, D-8051 Gammelsdorf (DE)**
Erfinder: **Fenderl, Klaus, Dr. Dipl.-Chem., Beethovenstrasse 7, D-8052 Moosburg (DE)**
Erfinder: **Heimann-Trosien, Jost, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., Diepenbenden 14, D-5100 Aachen (DE)**
Erfinder: **Reuter, Wolfgang, Dipl.-Chem., Buchenstrasse 10, D-5190 Stolberg (DE)**
Erfinder: **Baumann, Franz, Galmeistrasse 55, D-5190 Stolberg (DE)**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE**

⑦④ Vertreter: **Patentanwälte Dipl.-Ing. Splanemann Dipl.-Chem. Dr. B. Reitzner, Tal 13, D-8000 München 2 (DE)**

⑤④ **Katalysator zur kontrollierten Zersetzung von Peroxoverbindungen, seine Herstellung und Verwendung; Wasch- oder Bleichmittel und Verfahren zur Herstellung eines Peroxoverbindungen enthaltenden Wasch- oder Bleichmittels.**

⑤⑦ Katalysator zur kontrollierten Zersetzung von Peroxoverbindungen, enthaltend oder bestehend aus Zeolithen oder Silicaten mit Schichtanionen oder daraus durch Säurebehandlung erhaltenen Produkten, deren austauschfähige Alkali- oder Erdalkali-Kationen ganz oder teilweise durch Kationen eines oder mehrerer Schwermetalle aus den Gruppen Ib, Va, Vb, VIIa und/oder VIII des Periodensystems ersetzt sind sowie Peroxoverbindungen enthaltende Wasch- oder Bleichmittel, die diesen Katalysator enthalten.



- /-

Beschreibung

1 Katalysator zur kontrollierten Zersetzung von
 Peroxoverbindungen

5 Die Erfindung betrifft einen Katalysator zur kontrollier-
 ten Zersetzung von Peroxoverbindungen. Unter Peroxover-
 bindungen versteht man erfindungsgemäß solche Ver-
 bindungen, in denen die Gruppierung -O- durch die
 Gruppierung -O-O- ersetzt ist. Der einfachste Ver-
 treter dieser Gruppe ist das Wasserstoffperoxid.
10 Weitere Vertreter sind die Metallperoxide, insbe-
 sondere die Alkali- und Erdalkali-Peroxide; die
 Peroxohydrate, d.h. die Wasserstoffperoxid-
 Anlagerungsverbindungen an Borate, Carbonate,
 Harnstoff und Phosphate, z.B. Natriumborat-
 Peroxohydrat (auch als Natriumperborat bekannt),
15 Natriumcarbonat-Peroxohydrat (auch als Natrium-
 percarbonat bekannt), Harnstoff-Peroxohydrat und
 Phosphat-Peroxohydrat; Peroxosäuren, z.B. Peroxo-
 phosphorsäure und Peroxoschwefelsäure. Durch den
 Begriff "Peroxoverbindungen" sollen ferner auch
20 organische Persäuren, wie Peressigsäure oder
 Perpropionsäure erfaßt werden, die gewöhnlich als
 Peroxyverbindungen bezeichnet werden.

25 Es ist bekannt, daß Peroxoverbindungen durch
 Schwermetallionen unter Bildung von molekularem
 Sauerstoff katalytisch zersetzt werden. Diese Zer-
 setzung muß bei den meisten Anwendungen der Per-
 oxoverbindungen, insbesondere beim Bleichprozeß,
 möglichst vermieden werden, da molekularer Sauerstoff

- 2 -

- 1 keine bleichende Wirkung hat. Bei der katalytischen
Zersetzung von Peroxoverbindungen können ferner Sauer-
stoffradikale entstehen, die einen schädlichen Einfluß
auf die zu behandelnden Substrate haben können.
- 5 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Peroxover-
bindungen einer kontrollierten Zersetzung zu unter-
werfen, so daß der Sauerstoff in einer solchen Form
abgegeben wird, daß einerseits das zu behandelnde
10 Substrat nicht geschädigt wird und andererseits der
durch die Bildung von molekularem Sauerstoff bedingte
Verlust an aktivem Sauerstoff und damit an Bleich-
wirkung möglichst vermindert wird.
- 25 Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß eine
solche kontrollierte Zersetzung von Peroxoverbindungen
möglich ist, wenn man die Peroxoverbindungen mit be-
stimmten, Schwermetallionen enthaltenden Katalysatoren
zusammenbringt.
- 20 Die Erfindung betrifft somit einen Katalysator zur
kontinuierlichen Zersetzung von Peroxoverbindungen,
der dadurch gekennzeichnet ist, daß er Zeolithe oder
Silicate mit Schichtanionen oder daraus durch Säure-
25 behandlung erhaltene Produkte, deren austauschfähige
Alkali- oder Erdalkali-Kationen ganz oder teilweise
durch Kationen eines oder mehrerer Schwermetalle
aus den Gruppen Ib, Va, Vb, VIIa und/oder VIII des
Periodensystem ersetzt sind, enthält oder daraus
30 besteht.

- 3 -

1 Der erfindungsgemäße Katalysator bewirkt überraschen-
derweise eine kontrollierte Zersetzung der Peroxover-
bindungen, obwohl er einen Teil seiner Schwermetall-
5 Kationen in die Lösung abgibt. Diese Wirkung ist in-
sofern überraschend, als man bisher der Ansicht war,
daß beim Arbeiten mit Peroxoverbindungen Schwermetall-
ionen möglichst ausgeschlossen werden sollten.

10 Wenn die Peroxoverbindungen in wäßriger Lösung mit dem
Katalysator in Berührung gebracht werden, beginnt die
Sauerstoffabgabe im allgemeinen bei etwa 30 bis 35°C
und nimmt bei weiterer Temperatursteigerung stetig zu.

15 Die Schwermetall-Kationen sind im wesentlichen inner-
kristallin in die Zeolithe bzw. Silicate mit Schicht-
anionen bzw. in die daraus durch Säurebehandlung er-
haltenen Produkte eingelagert. Bei den Zeolithen, die
Silicate mit dreidimensionalen Gerüstanionen dar-
stellen, befinden sich die Schwermetall-Kationen wahr-
20 scheinlich im Inneren der Käfigstruktur. Bei den
Silicaten mit Schichtanionen befinden sich die
Schwermetall-Kationen zwischen den Schichten. In
dieser Gruppe von Silicaten bilden die Attapulгите
(Sepiolith und Palygorskit) eine Untergruppe. Die
25 Anionenschichten dieser Silicate sind röhrenförmig
aufgerollt und bilden zylindrische Hohlräume. Die
Attapulгите stehen also etwa zwischen den Zeolithen
und den eigentlichen Silicaten mit Schichtanionen.
Hierunter fallen die Tone bzw. Tonmineralien.

- 4 -

1 Diese Gruppe unterteilt sich wiederum in folgende Untergruppen:

5 Tonmineralien vom Strukturtyp des Kaolinit. Hierzu gehören die Kaolinminerale Kaolinit, Nakrit, Dickit, Anauxit und Halloysit, die Serpentinminerale Chrysotil, Serpentin, Antigorit, Amesit.

10 Montmorillonit-Beidellit-Reihe. Hierzu gehören der Montmorillonit, der das Hauptmineral der Bentonite darstellt, sowie Hectorit, Beidellit, Saponit und Nontronit.

15 Silicate der Vermiculit-Reihe. Hierzu gehören der dioktaedrische und der trioktaedrische Vermiculit.

20 Silicate der Illit-Reihe. Hierzu gehören die feinkristallinen Glimmer, der dioktaedrische und der trioktaedrische Illit und der Glaukonit.

Glimmermineralien. Hierzu gehören insbesondere der Muskovit und der Biotit.

25 Mineralien der Chlorit-Gruppe. Diese leiten sich von den glimmerartigen Schichtsilicaten dadurch ab, daß zwischen die Silicatschichten anstelle der Zwischenschichtkationen eine Hydroxidschicht $\text{Me}(\text{OH})_2$ bzw. $\text{Me}(\text{OH})_3$ eingeführt ist.

- 5 -

- 1 Tonmineralien mit Arten-Fehlordnung (Mixed-Layer-Silicates). Diese Tonmineralien sind alternierend aus Schichten verschiedener Tonmineralien aufgebaut.
- 5 Erfindungsgemäß sind insbesondere die Mineralien aus der Montmorillonit-Beidellit-Reihe geeignet, die z.B. in natürlichen Bentoniten vorkommen.
- 10 Sowohl die Zeolithe als auch die Silicate mit Schichtanionen können einer Säurebehandlung unterzogen werden, wobei im allgemeinen unter Aufrechterhaltung des Anionengitters die ein- und zweiwertigen Kationen mehr oder weniger stark herausgelöst werden. Bei intensiver Säurebehandlung wird zum Teil auch das Aluminium
- 15 herausgelöst. Bei den säurebehandelten Silicaten werden nach der Erfindung bevorzugt die aus Tönen der Montmorillonit-Beidellit-Reihe gewonnenen Produkte verwendet. Die aus natürlichen Bentoniten gewonnenen säurebehandelten Produkte sind im allgemeinen als Bleich-
- 20 erden bekannt. Die Säurebehandlung erfolgt im allgemeinen durch Erhitzen der Tone in wäßrigen Mineralsäuren, wie Schwefel- oder Salzsäure, worauf die Säurelösung zusammen mit den gelösten Kationen extrahiert und ausgewaschen wird.

25

- 6 -

- 1 Die Schwermetall-Kationen, die nach der Einlagerung
anstelle der austauschbaren Alkali- oder Erdalkali-
Kationen in den Hohlräumen des Silicatgitters bzw.
zwischen den Silicatschichten sitzen, katalysieren
5 die Zersetzung der in einer wäßrigen Lösung gelösten
Peroxyverbindungen in kontrollierter Weise wahrschein-
lich dadurch, daß die Moleküle bzw. Anionen der
Peroxyverbindungen in die Hohlräume bzw. in die
Zwischenschichträume zu den gebundenen Schwermetall-
10 ionen diffundieren müssen. Diese Diffusion ist offen-
bar der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang. Der
genaue Reaktionsmechanismus ist jedoch noch nicht
bekannt.
- 15 Der erfindungsgemäße Katalysator ist vorzugsweise mit
Kationen eines oder mehrerer der Metalle Nickel, Antimon,
Kupfer, Vanadium, Mangan, Silber, Kobalt oder Eisen
beladen. Besonders bevorzugt werden Eisen , Kupfer
und/oder Mangan verwendet. Die Schwermetall-Kationen
20 liegen vorzugsweise in zwei-oder dreiwertiger Form vor.

Vorzugsweise enthält der erfindungsgemäße Katalysator
etwa 3 bis 300 mVal Schwermetall-Kationen auf 100 g
25 Zeolithe bzw. Silicate mit Schichtanionen. Die aufge-
nommene Höchstmenge hängt in erster Linie von der
Ionenaustauschkapazität des Silicats ab.

- 7 -

- 1 Der erfindungsgemäße Katalysator kann auch ein mechanisches Gemisch aus Katalysatoren, die jeweils mit verschiedenen Schwermetall-Kationen beladen sind, darstellen. Die Einzelkatalysatoren haben verschiedene
5 Aktivitäten, und durch eine geeignete Auswahl der Katalysatoren kann die Zersetzungsgeschwindigkeit in der gewünschten Weise modifiziert werden.

- Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur
10 Herstellung der vorstehend beschriebenen Katalysatoren. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man auf eine wäßrige Suspension der Zeolithe bzw. Silicate mit Schichtanionen bzw. der daraus durch Säurebehandlung erhaltenen Produkte ein oder mehrere wasserlösliche
15 Salze eines oder mehrerer Schwermetalle aus den Gruppen Ib, Va, Vb, VIIa und/oder VIII des Periodensystems einwirken läßt, die durch die Silicate nicht aufgenommen, in Lösung befindlichen Schwermetall-Kationen abtrennt, den festen Rückstand wäscht, bis in der
20 Waschflüssigkeit praktisch keine Schwermetallionen mehr nachweisbar sind, und den gewaschenen festen Rückstand trocknet.

- Die Einwirkungszeit der Schwermetall-Salzlösung ist
25 nicht besonders kritisch. Man zieht es jedoch vor, die Salzlösungen so lange einwirken zu lassen, bis alle austauschfähigen Kationen des Silicats durch Schwermetall-Kationen ersetzt sind. Wünscht man einen

- 8 -

1 weniger aktiven Katalysator, so stehen folgende Möglichkeiten der Herstellung zur Verfügung:

5 a) Beladung bis zur Sättigung und Vermischung des erhaltenen Produkts auf mechanischem Wege mit unbehandeltem Silicat bzw. mit einem Silicat, das mit einem weniger aktiven Schwermetall-Kation beladen wurde.

10 b) Teilbeladung des Silicats.

Die Katalysatoren werden vorzugsweise so hergestellt, daß man auf die Silicatsuspension eine etwa 0,5 bis 3-normale, vorzugsweise 1-normale Schwermetall-Salzlösung einwirken läßt.

Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung der vorstehend beschriebenen Katalysatoren als Komponente in Peroxoverbindungen enthaltenden Wasch- oder Bleichmitteln, insbesondere in Wasch- oder Bleichmitteln, denen Natriumperborat zugemischt ist.

Die in den Wasch- oder Bleichmitteln enthaltenen Peroxoverbindungen entfalten ihre Wirkung üblicherweise erst bei höheren Temperaturen, insbesondere bei oder nahe der Siedetemperatur der Waschflotte. Dabei erfolgt der Zerfall mehr oder weniger unkontrolliert, so daß eine gleichmäßige Bleichwirkung nur dann erreicht wird, wenn relativ hohe Anteile an Peroxoverbindungen

- 9 -

- 1 vorhanden sind. Diese werden dann nur zu einem relativ
geringen Anteil, beispielsweise 15 bis 20 %, zerlegt,
wodurch der Gesamtaufwand unökonomisch und ökologisch
bedenklich wird. Überraschenderweise hat sich gezeigt,
5 daß durch Zusatz eines erfindungsgemäßen Katalysators
der Anteil der beim Waschvorgang zersetzen Peroxover-
bindung stark gesteigert wird, so daß 50 und mehr
Prozent der vorhandenen Peroxoverbindung für den
Bleich- bzw. Oxidationsvorgang ausgewertet werden.
10 Damit läßt sich einerseits eine erhebliche Steigerung der Bleich-
wirkung erzielen, wobei gleichzeitig der Anteil an
überschüssiger Peroxoverbindung im Abwasser gemindert
wird; andererseits kann man auch von vornherein die
zugesetzte Menge an Peroxoverbindung in erheblich
15 kleinerer Menge einarbeiten und dennoch die gleiche
Bleichwirkung erzielen.

- Zweckmäßig ist die Menge der im Katalysator enthaltenen
Schwermetall-Kationen höchstens gleichmolar zu der
20 im Wasch- oder Bleichmittel enthaltenen Menge Natrium-
perborat. Das Wasch- oder Bleichmittel enthält auf
100 Gewichtsteile vorzugsweise wenigstens 0,1 Ge-
wichtsteil des erfindungsgemäßen Katalysators, wobei
dessen Menge bis zu etwa 30 Gew.-% des gesamten
25 Wasch- oder Bleichmittelgewichts betragen kann.
Katalysatormengen zwischen etwa 0,5 und 10 Gew.-%
werden bevorzugt.

- 10 -

1 Beispielsweise wurden 100 Gewichtsteile eines handels-
üblichen, Natriumperborat enthaltenden Waschmittels
mit 1 Gewichtsteil eines mit Kupfer beladenen Bentonits
5 (30 mVal Cu/100 g Bentonit) vermischt. Dieses Gemisch
wurde mit dem kupferfreien Ausgangsprodukt hinsicht-
lich der Bleichwirkung verglichen. Dabei zeigte das
mit dem erfindungsgemäßen Katalysator vermischte
Waschmittel eine ausgeprägte Steigerung der Bleich-
wirkung. Wurde ein handelsübliches Waschmittel im
10 Vergleich zu einem weniger Natriumperborat enthaltenden,
aber mit dem erfindungsgemäßen Katalysator vermischten
Waschmittel in der gleichen Weise untersucht, so konnte
der gleiche Bleicheffekt erreicht werden. Analoge
Ergebnisse wurde auch erhalten, wenn den Waschmitteln
15 etwa 1 % eines Bentonits, der nur etwa 10 bis 20 mVal
Cu/100 g enthielt, beigemischt wurde.

Gegenstand der Erfindung sind ferner Peroxoverbindungen
enthaltende Wasch- oder Bleichmittel, die durch einen
20 Gehalt an den vorstehend beschriebenen Katalysatoren
gekennzeichnet sind. Diese Wasch- oder Bleichmittel
enthalten vorzugsweise etwa 0,1 bis 30 Gew.-%
Katalysator und etwa 5 bis 99 Gew.-% Natriumperborat,
wobei der Rest aus den üblichen Wasch- oder Bleich-
25 mittelzusätzen besteht.

- // -

1 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Wasch- oder
Bleichmittel kann dadurch erfolgen, daß man in an sich
bekannter Weise ein rieselfähiges Pulver aus wasch-
5 aktiven sowie komplexbildenden Stoffen, Gerüstsubstanzen,
Füllstoffen und dem erfindungsgemäßen Katalysator durch
Sprühtrocknung herstellt und dieses Pulver gegebenen-
falls noch warm mit einer Peroxoverbindung, vorzugs-
weise Natriumperborat, in der gewünschten Menge ver-
mischt.

10 Statt den Katalysator dem zur Sprühtrocknung bestimmten
wäßrigen, breiartigen Gemisch zuzusetzen, kann man
wenigstens einen Teil des Katalysators in Pulverform
während der Sprühtrocknung eines wäßrigen Ansatzes
15 der peroxidf freien übrigen Bestandteile in den Raum
oder Teil der Sprühtrocknungsanlage einblasen, in dem
die zerstäubten Partikel des wäßrigen Ansatzes ge-
trocknet werden, worauf man dem so erhaltenen Pulver
die Peroxoverbindung zumischt.

20 Schließlich kann man auch so vorgehen, daß man ein
in an sich bekannter Weise erhaltenes Wasch- oder
Bleichmittel mit dem erfindungsgemäßen Katalysator
sowie der Peroxoverbindung vermischt.

25 Die so hergestellten Wasch- und Bleichmittel können
außer den vorstehend genannten Bestandteilen auch
sonstige, bei der Wasch- und Bleichmittelherstellung

- 12 -

- 1 gebräuchliche Zusatzstoffe, z.B. Enzyme, Aufheller, Schmutzträger, Phosphatersatzstoffe usw. enthalten.

Ein bekannter Zusatzstoff für Wasch- und Bleichmittel
5 ist die Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA), die gewöhnlich in Salzform vorliegt. Die EDTA reagiert mit den in Lösung befindlichen Schwermetallionen unter Bildung eines Komplexes, in welchem die Schwermetallionen nicht mehr in der Lage sind, die Zersetzung von
10 Peroxoverbindungen zu katalysieren. Überraschenderweise wurde gefunden, daß die katalytische Aktivität der erfindungsgemäßen Katalysatoren auch in Anwesenheit von EDTA weitgehend erhalten bleibt.

15

Der Verlauf der Zersetzungskurven der Peroxoverbindungen hängt von verschiedenen Faktoren, z.B. von der Konzentration des Katalysators, von der Konzentration und der
20 Art der Schwermetall-Kationen im Katalysator und vom Mischungsverhältnis der mit verschiedenen Schwermetall-Kationen beladenen Katalysatorkomponenten ab. Verwendet man ein Gemisch, so kann man die günstigsten Verhältnisse zwischen den einzelnen Katalysatoren anhand von
25 einfachen Versuchen leicht feststellen. Man bestimmt die Zersetzungskurven für die einzelnen Katalysatoren bei den gewünschten Temperatur- und Zeitparametern. Ist z.B. die Steigung der mit einem Katalysator erhaltenen Zersetzungskurve zu groß, so wird diesem

- 13 -

- 1 Katalysator ein anderer Katalysator beigemischt, bei
dem die Zersetzungskurve eine flachere Steigung zeigt.
Eine zu steile Zersetzungskurve läßt sich aber auch
dadurch optimieren, daß man dem mit den Schwermetall-
5 Kationen besetzten Katalysator ein Silicat zusetzt,
das nicht mit Schwermetallionen beladen wurde.

- Der zeitliche Verlauf der Abgabe des Sauerstoffs bei
der Zersetzung der Peroxoverbindungen als Funktion
10 der Temperatur kann zweckmäßig mit Hilfe der nach-
stehend beschriebenen Apparatur gemessen werden:

- Das Gasentwicklungsgefäß ist ein enghalsiger Erlen-
meyer-Kolben (100 ml), der mit einem Gummistopfen
15 versehen ist, durch den ein Innenthermometer und ein
rechtwinklig abgebogenes Glasrohr geführt sind. Das
andere Ende des Glasrohres ist über eine kurze Gummi-
schlauchverbindung mit einem U-förmig gebogenen Glas-
rohr verbunden, das als Einleitungsrohr in einen
20 200 ml-Meßzylinder verwendet wird. Der Meßzylinder
steht in einer Auffangwanne. Der Erlenmeyer-Kolben
steht in einem Wasserbad, das durch eine Kochplatte
mit Magnetrührvorrichtung erhitzt wird. Im Wasserbad
befindet sich ein Kontaktthermometer sowie ein
25 Magnetstab. Ein weiterer Magnetstab befindet sich
im Erlenmeyer-Kolben.

- In den Erlenmeyer-Kolben wird zunächst ein Gramm einer
Peroxoverbindung (bis auf 0,1 mg genau) eingewogen,
30 anschließend die zu untersuchende Probe des mit den

- 14 -

- 1 Schwermetallionen belegten Katalysators. Dann werden ein Magnetstab und 50 ml destilliertes Wasser (20°C) zugegeben, und die Apparatur wird sofort durch Aufsetzen des Gummistopfens verschlossen und an den mit
 - 5 Wasser gefüllten Meßzylinder angeschlossen. Der Kolben wird nun so in das Wasserbad (20°C) eingeführt, daß das Niveau des Wasserbades höher ist als das der zu untersuchenden Suspension.
 - 10 Nun wird die Apparatur unter Anwendung der nachstehend beschriebenen Aufheizrate aufgeheizt.
- Zunächst wird die Luftverdrängung der Apparatur (Volumenausdehnung der Luft im Kolben) bei einer Ein-
- 15 waage von 50 ml destilliertem Wasser während des Aufheizens von 20 auf beispielsweise 60°C als Nullwert bestimmt. Die Werte aus der Nullwertkurve werden von den Werten der einzelnen Zersetzungskurven bei den jeweiligen Temperaturen abgezogen. Der Nullwert nach
 - 20 15 Min., d.h. nach Erreichen einer Temperatur von 60°C, beträgt etwa 18,3 ml. In der Zeichnung sind nur die Netto-Zersetzungskurven, d.h. nach Abzug des jeweiligen Nullwertes, angegeben.
 - 25 So beträgt z.B. der theoretische Zersetzungswert von 1 g Natriumperborat (MG 153,84, Reinheit > 98 %, 6,5 mMol) 72,8 ml O₂ (3,25 mMol). Der praktische Zersetzungswert von 1 g Natriumperborat wurde zu 79,5 ml ermittelt. Daß dieser Wert höher ist als der theoreti-
 - 30 sche Zersetzungswert, beruht darauf, daß das Gasvolumen

- 15 -

1 im Meßzylinder bei Raumtemperatur mit Wasserdampf ge-
sättigt, bestimmt wurde. Von einer Umrechnung des
praktischen Zersetzungswertes auf Normalbedingungen
wurde abgesehen, da alle Kurvenwerte unter den gleichen
5 Bedingungen erhalten wurden. Der praktische Zersetzungs-
wert konnte also als 100 % gesetzt werden.

In der Zeichnung sind einige Zersetzungskurven darge-
stellt. Es wurden jeweils 1,0 g Peroxoverbindung in
10 50 ml destilliertem Wasser mit den Katalysatoren nach
den Beispielen 1 bis 7 zersetzt. Die Numerierung der
Kurven entspricht der Numerierung der Beispiele. Fig.1 und 2
zeigen die Zersetzung von Perboratlösungen. Fig.3 zeigt die
Zersetzung von H_2O_2 -Lösungen, jeweils beim Aufheizen von 60°C.

15 Beispiel 1

Herstellung von Kupferbentonit

a) Durch Schlämmen und Naßsiebung über ein 63/ μ -Sieb
gereinigter amerik. Rohton wurde mit einer 1 n-Lösung
von $CuSO_4$ behandelt. Die Mengenverhältnisse betrugen
20 1300 g Ton (getrocknet) in 24 Liter Wasser (5,4-%ige
Suspension) und 1248 g (5 Mol) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ in 10 Liter
Wasser (1n) bzw. auf 100 g Bentonit-Ton 770 mVal Cu-
Ionen. Nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden wurde
abfiltriert, bis zur weitgehenden Ionenfreiheit ge-
25 waschen, bei 90°C getrocknet und vermahlen. Der
Kupferbentonit besaß 91 mVal austauschfähige Cu-
Ionen auf 100 g; er wurde mit unbehandeltem Bentonit
auf 60mVal/100 g herunterverschnitten.

- 16 -

1 b) Nach einer anderen Ausführungsform wurden amer.
Bentonit und Moosburger Bentonit gezielt mit Kupfer-
Ionen belegt. Zu diesem Zweck wurden 5 %ige wäßrige
Bentonit-Suspensionen mit verdünnten Cu-SO_4 -Lösungen
5 versetzt, wobei folgende Mengenverhältnisse verwendet
wurden:

Auf 100 g amer. Bentonit 20 bzw. 100 mVal Cu-Ionen
Auf 100 g Moosburger Bentonit 20, 50 bzw. 100 mVal Cu-Ionen
10

Nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden wurde filtriert,
bis zur weitgehenden Ionenfreiheit gewaschen, getrocknet
(130° C) und gemahlen (feiner als 63 μ).

15 Beispiel 2

Herstellung eines Katalysators mit verschie-
denen Schwermetall-Kationen auf säureaktivier-
tem Ton

20 Zur Säureaktivierung wurden 100 Gewichtsteile Moosburger
Bentonit bei etwa 95° C über einen Zeitraum von 8 Stunden
mit 36 Gewichtsteilen HCl in Form einer 31,17 %igen Salz-
säure erhitzt. Die überschüssige Säure, in der die aus dem
Silicatgitter herausgelösten Kationen gelöst sind, wurde
25 abfiltriert, und der Rückstand wurde mit Wasser oder
schwacher Säure nachgewaschen, bis in der Waschflüssig-
keit praktisch keine gelösten Kationen mehr nachweisbar
waren. Anschließend wurde der Rückstand getrocknet.

- 1 500 g eines so erhaltenen säureaktivierten Bentonits
(nachstehend als H-Bentonit bezeichnet) wurden mit
jeweils 1 Liter einer 1n-Lösung von (a) MnCl_2 ,
(b) CuSO_4 und (c) NiCl_2 versetzt und nach einer
5 Rührzeit von 16 Stunden abfiltriert. Nach dem Waschen
bis zur weitgehenden Ionenfreiheit wurden die Produkte
bei 120°C getrocknet und gemahlen (feiner als 63μ).
Auf 100 g Silicat wurden also in allen Fällen 200 mVal
Schwermetallionen eingesetzt.

10

Beispiel 3

Herstellung eines Katalysators mit Vanadium
auf Bentonit.

15

- In der in Beispiel 1(b) beschriebenen Weise wurde eine
Aufschlammung von 100 g Moosburger Ton in 3 Liter
destilliertem Wasser mit 100 mMol $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ versetzt
und 16 Stunden gerührt. Danach wurde das Reaktionsprodukt
20 abfiltriert, weitgehend ionenfrei gewaschen und getrocknet.
Der Bentonit besaß 8,7 mMol Vanadium pro 100 g als aus-
tauschfähige Ionen (ermittelt nach NH_4Cl -Austausch).

- 18 -

Beispiel 4

- 1 Herstellung eines Katalysators
mit verschiedenen Schwermetall-Kationen
auf Zeolith

5 Ein handelsüblicher synthetischer Zeolith vom Typ 4A
wurde nach der Arbeitsweise von Beispiel 1 (b) mit
Kupfer- und Manganionen belegt, wobei auf 100 g Zeolith
folgende molare Mengen an Schwermetall-Kationen aufgebracht
wurden:

10

- a) 100 mVal Cu^{2+} (aus CuSO_4)
b) 100 mVal Mn^{2+} (aus MnCl_2)

Es wurde mit einer etwa 20%igen Zeolith-Suspension gearbeitet

10 -

Beispiel 5

1 Herstellung von Kupfer-Attapulgit

100 g granulierter Attapulgit wurden mit 1 Liter 1n-Kupfer-
sulfatlösung 16 Stunden geschüttelt, danach abfiltriert und
5 bis zur weitgehenden Ionenfreiheit ausgewaschen. Der er-
haltene Kupfer-Attapulgit besaß 112 mVal austauschfähige
Cu-Ionen auf 100 g.

Beispiel 6

10 Herstellung eines Katalysators mit Eisen auf Bentonit

In der in Beispiel 1(b) beschriebenen Weise wurde Eisen-
Bentonit durch Behandlung von 100 g Moosburger Ton in
2 Liter destilliertem Wasser mit 100 mVal Fe^{3+} (aus
15 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) hergestellt. Der Bentonit besaß 29,4 mVal
austauschfähige Eisenionen pro 100 g (ermittelt durch
Extraktion mit 0,1 n Salzsäure).

Beispiel 720 Herstellung eines Katalysators mit Antimon auf
Bentonit

15,2 g (66 mMol) SbCl_3 wurden in 500 ml destilliertem Wasser
aufgelöst, wobei durch gleichzeitige Zugabe von Salzsäure
die Hydrolyse unterbunden wurde. In die klare Lösung wur-
25 den 100 g Moosburger Ton eingerührt und anschließend
16 Stunden gerührt. Der mit Antimon beladene Bentonit
wurde filtriert und mit verdünnter Salzsäure (pH 1,5) bis
zur weitgehenden Kationenfreiheit gewaschen. Der belegte
Bentonit besaß 22,3 mVal Antimon-III-Ionen pro 100 g
30 (ermittelt durch Extraktion mit 8 %-iger Schwefelsäure).

- 1 Bevor mit den vorstehend angegebenen Katalysatoren Zer-
setzungsversuche mit Peroxoverbindungen durchgeführt
wurden, wurden zunächst die Mengen der an den einzelnen
Silicaten gebundenen Schwermetall-Kationen bestimmt, da
5 der gebundene Anteil in der Regel niedriger ist als der
eingesetzte Anteil. Da gewisse Beziehungen zur Ionen-
Umtauschfähigkeit (IUF) des Silicats bestehen, sind
für einige Beispiele auch diese Werte genannt. Zur
Bestimmung der Schwermetallionen wurden die belegten
10 Proben entweder mit NH_4Cl -Lösungen oder mit verdünnter
Salzsäure oder Schwefelsäure extrahiert.

Die Schwermetallionen wurden dann aus den Extraktions-
lösungen analytisch ermittelt. Die Ergebnisse sind in
15 Tabelle I angegeben.

0025608

- 2 / -
Tabelle IAnteil der gebundenen Schwermetall-
Kationen

Beispiel	Bezeichnung der Probe	eingesetzte Schwer- metall-Ionen (mVal/100 g Silicat)	IUF mVal/ 100 g	gebundene Sc Schwermetall ionen (mVal/ 100g Silicat)
1a	Cu-Bentonit 60 (amer.) %	770	111,6	91,0 auf 60 verschnitten
1b	Cu-Bentonit 20 (amer.) %	20	101	15,5
	Cu-Bentonit 100 (amer.) %	100	108	88,0
	Cu-Bentonit 20 (Moosburg)	20	59	14,5
	" 50	50	62	29,3
	" 100	100	67	33,2
2a	Mn-H-Bentonit (Moosburg)	200	49,5	48,8
2b	Cu-H-Bentonit (Moosburg)	200	42,7	40,8
2c	Ni-H-Bentonit (Moosburg)	200	43,9	51,7
3	V-Bentonit (Moosburg)	200	59	8,7
4a	Cu-Zeolith 4A	100	nicht best.	85,5
4b	Mn-Zeolith 4A	100	" "	57,5
5	Cu-Attapulgit	1000	325	112,0
6	Fe-Bentonit (Moosburg)	100	52	29,4
7	Sb-Bentonit (Moosburg)	200	52	22,3

- 1 Die nach den Beispielen hergestellten Katalysatoren wurden in der vorstehend angegebenen Apparatur zersetzt. Die Ergebnisse sind in den nachstehenden Anwendungsbeispielen angegeben.

5 Anwendungsbeispiel 1

Zersetzung von Perborat

Mit den nachstehend angegebenen Katalysatoren wurden jeweils 1,0 g Natriumperborat, gelöst in 50 ml Wasser, zersetzt.

- 10 In Tabelle II sind die Einwaagen und die Schwermetallionenkonzentrationen angegeben.

T a b e l l e II

Beispiel	Probe	Einwaage (mg)	Schwermetallionen mVal x 10 ⁻⁴
Vergleich	CuSO ₄ · 5H ₂ O (vgl.Fig.1)	11,6	930
Vergleich	MnCl ₂ · 4H ₂ O (vgl.Fig.2)	1,4	144
1a	Cu-Bentonit 60 (amer.; vgl.Fig.1)	100	600
1b	Cu-Bentonit 20 (amer.; vgl.Fig.1)	600	930
1b	Cu-Bentonit 100(amer.)	105,7	930
1b	Cu-Bentonit 100(Moosburg)	280,1	930
	Cu-Bentonit 20 (Moosburg)	641,4	930
2a	Mn-H-Bentonit (vgl. Fig.2)	29,5	144
2b	Cu-H-Bentonit	228,0	930
2c	Ni-H-Bentonit	180,0	930
3	V-Bentonit (Moosburg)	1070	930
4a	Cu-Zeolith	108,8	930
4b	Mn-Zeolith (vgl.Fig.2)	25,0	144
5	Cu-Attapulgit	39,3	440
6	Fe-Bentonit (Moosburg; vgl.Fig.1)	316,3	930
7	Sb-Bentonit (Moosburg)	417,0	930

1

Die Zersetzungswerte sind in der nachstehenden Tabelle III angegeben und in den Fig. 1 und 2 dargestellt. Aus den Werten erkennt man, daß Kupferbentonite das Perborat umso schneller zersetzen, je größer die Menge an angebotenenem Kupfer ist. Mangan-Wasserstoff-Bentonit und Mangan-Zeolith zersetzen auch bei geringen Manganmengen das Perborat relativ rasch. Nickel-Wasserstoff-Bentonit zersetzt das Perborat außerordentlich langsam. Kupfer-Zeolith und Kupfer-Attapulgit verhalten sich ähnlich wie Kupfer-Bentonit.

5

10

15

In einem weiteren Vergleichsversuch wurde 1 g Natriumperborat, gelöst in 50 ml Wasser, ohne Schwermetallzusatz 60 min auf 60°C erhitzt, wobei kein Zerfall beobachtet werden konnte.

20

Die Katalysatoren mit der geringeren Aktivität können mit den Katalysatoren mit der höheren Aktivität vermischt werden, so daß eine mittlere Aktivität erhalten werden kann.

Tabelle III

Zersetzungswerte bei Perboraten (1 vom prakt. Zersetzungswert)

Zeit (min.)	Temp. (°C)	Vergleichsprob.		Proben nach den Beispielen						2b Cu-H- Bent.
		CuSO ₄	MnCl ₂	1a Cu- Bent. 60 (amor.)	1b Cu- Bent. 20 (amer.)	1b Cu- Bent. 100 (amer.)	1b Cu- Bent. 100 (Moosb.)	1b Cu- Bent. 20 (Moosb.)	2a Mn-H- Bent.	
		930-4 x10 ⁻⁴ mVal	144-4 x10 ⁻⁴ mVal	600-4 x10 ⁻⁴ mVal	930-4 x10 ⁻⁴ mVal	930-4 x10 ⁻⁴ mVal	930-4 x10 ⁻⁴ mVal	930-4 x10 ⁻⁴ mVal	144-4 x10 ⁻⁴ mVal	930-4 x10 ⁻⁴ mVal
0	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	33	1	30	3	4	3	5	4	7	4
10	46	4,5	46	4	4	4	6	7	17	6
15	60	30	69	12	15	15	19	35	45	17
20	60	68	90	25	34	31	38	63	70	30
25	60	94	99	38	51	50	53	80	81	39
30	60	95	100	53	65	70	68	91	85	48
35	60	98		63	77	89	80	96	87	57
40	60	100		81	87	100	92	98	88	65
45	60			98	94		100	100	88	72
50	60									
55	60								89	83

0025608

Fortsetzung von Tabelle III

Zeit (min.)	Temp. (°C)	2c Ni-H- Bentonit 930 x10 ⁻⁴ mVal	3 V-Bentonit (Moosburg) 930 x10 ⁻⁴ mVal	4a Cu-Zeo- lith 930-4 x10 ⁻⁴ mVal	4b Mn-Zeo- lith 144-4 x10 ⁻⁴ mVal	5 Cu-Atta- pulgit 440-4 x10 ⁻⁴ mVal	6 Fe-Bentonit (Moosburg) 930-4 x10 ⁻⁴ mVal	7 Sb-Bentonit (Moosburg) 930 x10 ⁻⁴ mVal
0	20	0	0	0	0	0	0	0
5	33	1	2	3	10	4	6	3
10	46	2	4	5	13	5	9	7
15	60	2	12	19	35	21	26	24
20	60	3	20	35	68	45	45	38
25	60	3	26	52	93	63	57	47
30	60	4	31	68	100	78	65	51
35	60	4	34	89		93	69	54
40	60	4	33	100		100	73	57
45	60	5	40				77	59
50	60	5	43				79	
55	60	5	45				82	
60	60	5	47				84	

- 26 -

Anwendungsbeispiel 2

Zersetzung von Wasserstoffperoxid

- 1 788,5 mg Wasserstoffperoxid (30,8-%ig) wurden mit
50 ml Wasser verdünnt und in der vorstehend an-
gegebenen Apparatur mit 132,9 mg des Kupfer-Bentonits
100 (Moosburg) von Beispiel 1b (0,044 mVal Cu) ver-
5 setzt. Als Vergleichskatalysator wurde auf die
gleiche Wasserstoffperoxidmenge 5,5 mg (0,044 mVal Cu)
 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ verwendet. In einem weiteren Vergleichs-
versuch wurde die verdünnte Wasserstoffperoxidlösung
ohne Schwermetallzusatz erhitzt. Die Ergebnisse
10 sind in Tabelle IV angegeben und (mit Ausnahme des
zweiten Vergleichsversuches) in Fig. 3 dargestellt.

Tabelle IV

Zersetzung von Wasserstoffperoxid

Zeit (min)	Temperatur °C	Cu-Bentonit 100 Moosburg Beispiel 1b $440 \cdot 10^{-4}$ mVal Cu	1. Vergleich	2. Vergleich
			CuSO ₄ $440 \cdot 10^{-4}$ mVal Cu	ohne Kataly- sator bzw. ohne sonsti- gen Schwer- metallzu- satz
0	20	0	0	0
5	33	4	7	0
10	46	4	10	0
12,5	53	5	15	0
15	60	9	24	0
17,5	60	13	43	0
20	60	16	56	0
25	60	24	75	0
30	60	31	85	0
35	60	36	92	0
40	60	43	95	
45	60	48	97	
60	60	66		

Anwendungsbeispiel 3

1 Perboratzersetzung in einem Vollwaschmittel

In einem mit Gummistopfen verschlossenen und mit Kontaktthermometer, Rückflußkühler und Probennehmer versehenen 4 Liter-Rundkolben wurden zu 2 Liter Leitungswasser (15°dH, 5 Ca : Mg = 2 : 1) unter Rühren 22,5 g Vollwaschmittel mit 20 % Natriumperborat gegeben. Das Waschmittel enthielt zusätzlich noch folgende Bestandteile:

	Natriumtripolyphosphat	30,0 %
10	Alkylbenzolsulfonat	6,8 %
	Seife	5,0 %
	nichtionische Tenside	1,5 %
	EDTA (Na-Salz)	0,23 %
	Natriumsulfat	15,0 %
15	Natriumsilicat	19,2 %
	H ₂ O	Rest auf 100 %

Die Zersetzung wurde (A) ohne Zusatz eines erfindungsgemäßen Katalysators, (B + C) nach Zusatz von Cu-Bentonit gemäß Beispiel 1 und (D) nach Zusatz von Cu-Sulfat durchgeführt, wobei in den Fällen (B + C) und (D) die in Tabelle V angegebenen Mengen verwendet wurden.

Der Versuch wurde durch Anstellen der Heizung in Gang gesetzt. 25 Die Heizleistung war so eingestellt, daß die Versuchstemperatur von 95°C nach 45 Min. erreicht und danach für 20 Min. gehalten wurde. Nach etwa 15 Min., d.h. nachdem sich die Lösung auf etwa 30°C erwärmt hatte, und das Perborat vollständig gelöst war, wurde in einer ersten Probe von 50 ml 30 der Perboratgehalt titrimetrisch mit Kaliumpermanganat bestimmt und als Ausgangswert zu 100 % gesetzt. Im weiteren Versuchsverlauf wurde ab 50°C alle 10°C und nach Erreichen der Versuchstemperatur alle 5 Min. in der gleichen Weise der Perboratgehalt der Lösung bestimmt.

- 1 Zur Bestimmung der Bleichwirkung wurden verschiedene
Testgewebe in einer "Linitest"-Modellwaschmaschine
einmal gewaschen. Die Laugenmenge betrug 250 ml, das
Flottenverhältnis 1 : 20. Waschmittelformulierungen,
5 Waschmittelkonzentration und Temperaturverlauf waren
die gleichen wie bei den Perborat-Zersetzungsversuchen.
Als Testgewebe wurden verwendet:

10 (a) ungebleichte Baumwolle (Nessel) der Firma
G. Koch, Kerpen,

(b) Immedialschwarz auf Baumwolle (EMPA 115).

- 15 Die Auswertung der Bleichversuche erfolgte durch Re-
missionsmessung mit dem Zeiss-Elrepho-Gerät, bezogen
auf $MgO = 100\%$. Die Angaben beziehen sich auf
%Remissionsdifferenz (ΔR) zwischen ungewaschenem und
gewaschenem Gewebe, wobei es sich bei den in der
Tabelle V angegebenen Werten um Durchschnittswerte
20 handelt.

T a b e l l e V

Ergebnisse der Zersetzungs- und Bleichversuche

Formu- lierung	Zersetzungsgrad (%)			Bleichwirkung Nessel	(%Δ R) I-Schwarz
	0	10	nach 20		
	Minuten bei 95°C				
A	3,4	6,2	7,7	12,6	4,1
B	38,0	66,9	83,1	15,2	6,9
C	30,4	55,9	73,6	13,4	5,1
D	19,1	39,0	56,0	n.b.	5,2

A: Vollwaschmittel mit 20 % Perborat ohne Katalysator

B: Vollwaschmittel mit 20 % Perborat + 1 % Cu-Bentonit
(30 mval/100g) $\pm$ 0,015 mval Cu/g Perborat

C: Vollwaschmittel mit 15 % Perborat + 1 % Cu-Bentonit
(30mval/100g) $\pm$ 0,015 mval Cu/g Perborat

D: Vollwaschmittel mit 20 % Perborat + 0,015 mval CuSO₄/g
Perborat

Süd-Chemie AG
Lenbachplatz 6
8000 München 2

16. September 1980

und

4465-X-11.072

Dalli-Werke
Mäurer + Wirtz
Zweifaller Str. 120
5190 Stolberg/Rhld.

Europäische Patent-
anmeldung

Katalysator zur kontrollierten
Zersetzung von Peroxoverbindungen

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1
5
1. Katalysator zur kontrollierten Zersetzung von Peroxo-
verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß er Zeolithe oder
Silicate mit Schichtanionen oder daraus durch Säurebehandlung
erhaltene Produkte, deren austauschfähige Alkali- oder Erd-
alkali-Kationen ganz oder teilweise durch Kationen eines
oder mehrerer Schwermetalle aus den Gruppen Ib, Va, Vb, VIIa und
oder VIII des Periodensystems ersetzt sind, enthält oder
daraus besteht.
- 10
2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
die Schwermetall-Kationen innerkristallin in die Zeolithe
bzw. Silicate mit Schichtanionen bzw. in die daraus durch
Säurebehandlung erhaltenen Produkte eingelagert sind.
- 15
3. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet
daß die Silicate mit Schichtanionen Attapulgit oder Tone bzw.
Tonmineralien, insbesondere aus der Montmorillonit-Beidellit-
Reihe, darstellen.

- 1 4. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß er mit Kationen eines oder mehrerer der Metalle Nickel, Kupfer, Vanadium, Mangan, Silber, Antimon Kobalt oder Eisen beladen ist.
- 5
5. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß er etwa 3 bis 300 mVal Schwermetall-Kationen auf 100 g Zeolithe bzw. Silicate mit Schichtanionen enthält.
- 10
6. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß er ein mechanisches Gemisch aus Katalysatoren, die jeweils mit verschiedenen Schwermetall-Kationen beladen sind, darstellt.
- 15
7. Verfahren zur Herstellung der Katalysatoren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man auf eine wäßrige Suspension der Zeolithe bzw. Silicate mit Schichtanionen bzw. der daraus durch Säurebehandlung erhaltenen Produkte ein oder mehrere wasserlösliche Salze eines oder mehrerer Schwermetalle aus den Gruppen Ib, Va, Vb, VIIa und/oder VIII des Periodensystems einwirken läßt, die durch die Silicate nicht aufgenommenen, in Lösung befindlichen Schwermetall-Kationen abtrennt, den festen
- 20 Rückstand wäscht, bis in der Waschflüssigkeit praktisch keine Schwermetall-Ionen mehr nachweisbar sind, und den gewaschenen festen Rückstand trocknet.
- 25
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Silicatsuspension eine etwa 0,5 bis 3-normale, vorzugsweise 1-normale Schwermetallsalzlösung einwirken läßt.
- 30

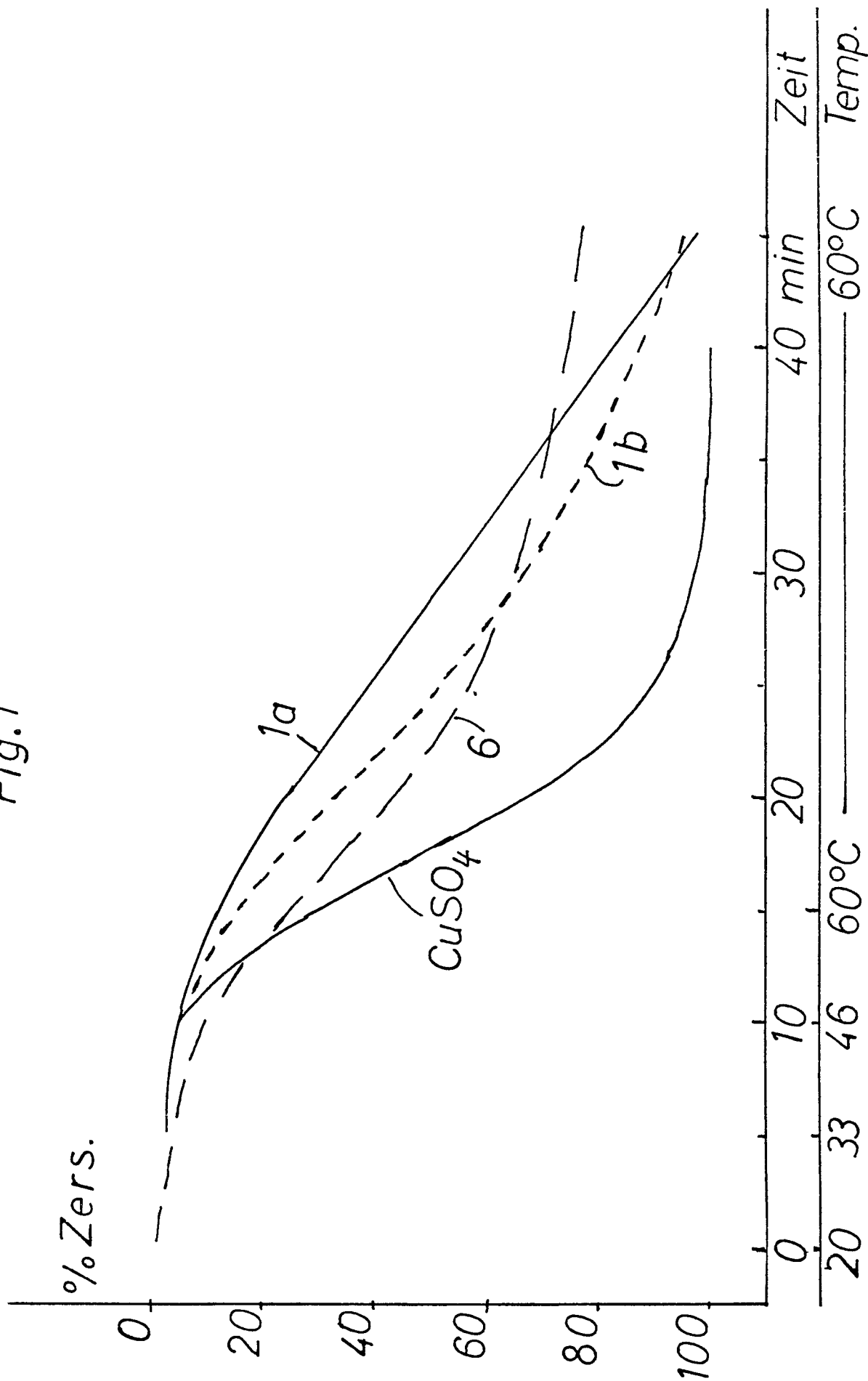
- 1 9. Verwendung eines Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 6 als Komponente in Peroxoverbindungen enthaltenden Wasch- oder Bleichmitteln.
- 5 10. Verwendung eines Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 6 als Komponente in Wasch- oder Bleichmitteln, denen Natriumperborat zugemischt ist.
- 10 11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der in dem Katalysator enthaltenen Schwermetall-Kationen höchstens gleichmolar zu der im Wasch- oder Bleichmittel enthaltenen Menge Natriumperborat ist.
- 15 12. Verwendung eines Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 6 in Wasch- oder Bleichmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasch- oder Bleichmittel auf 100 Gewichtsteile wenigstens 0,1 Gewichtsteil
- 20 Katalysator und wenigstens 5 Teile Natriumperborat enthält.
13. Peroxoverbindungen enthaltendes Wasch- oder Bleichmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es einen
- 25 Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 6 enthält.
14. Wasch- oder Bleichmittel nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,1 bis 20 Gew.-% Katalysator und 5 bis 99 Gew.-% Natriumperborat enthält.
- 30 15. Verfahren zur Herstellung eines Peroxoverbindungen enthaltenden Wasch- oder Bleichmittels nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß man in an sich bekannter Weise ein rieselfähiges Pulver aus waschaktiven
- 35 sowie komplexbildenden Stoffen, Gerüstsubstanzen,

1 Füllstoffen und dem Katalysator nach einem der An-
sprüche 1 bis 6 durch Sprühtrocknung herstellt und
dieses Pulver gegebenenfalls noch warm mit einer
5 Peroxoverbindung, vorzugsweise Natriumperborat,
vermischt.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeich-
net, daß man wenigstens einen Teil des Katalysators
in Pulverform während der Sprühtrocknung eines wäßrigen
10 Ansatzes der peroxidfreien übrigen Bestandteile in den
Raum einbläst, in dem die zerstäubten Partikel des
wäßrigen Ansatzes getrocknet werden, und dem so er-
haltenen Pulver die Peroxoverbindung zumischt.

15 17. Verfahren zur Herstellung eines Peroxoverbin-
dungen enthaltenden Wasch- oder Bleichmittels nach
Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß man
ein in an sich bekannter Weise erhaltenes Wasch- oder
Bleichmittel mit dem Katalysator nach einem der An-
20 sprüche 1 bis 6 sowie mit der Peroxoverbindung ver-
mischt.

Fig.1



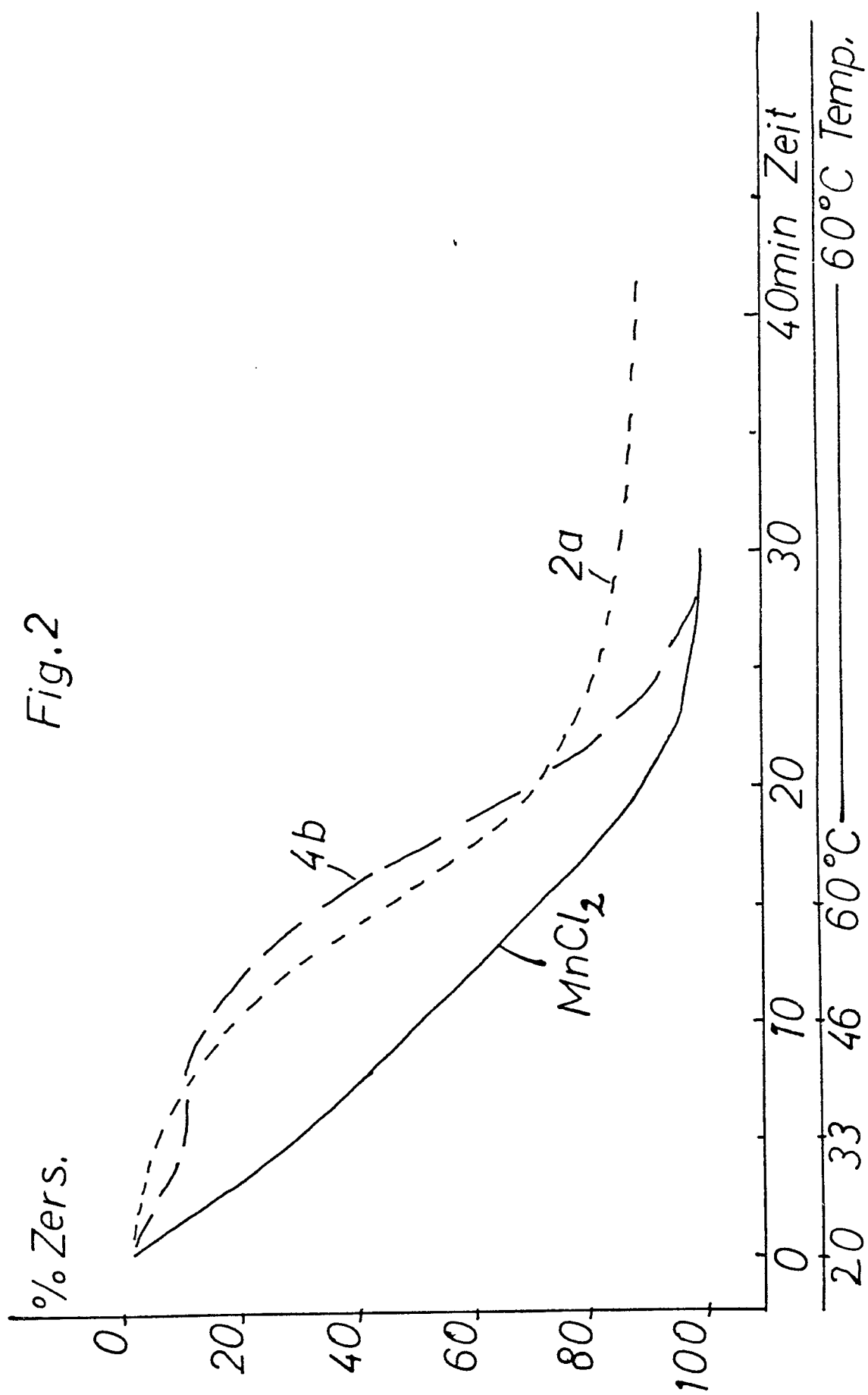


Fig. 3

