

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 761 809 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
12.03.1997 Patentblatt 1997/11

(51) Int. Cl.⁶: **C11D 3/39**

(21) Anmeldenummer: **96113058.0**

(22) Anmeldetag: **14.08.1996**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL

(30) Priorität: **22.08.1995 DE 19530786**

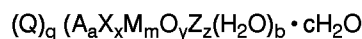
(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
65926 Frankfurt am Main (DE)**

(72) Erfinder:
• **Reinhardt, Gerd, Dr.
65779 Kelkheim (DE)**

- **Friderichs, Vera
54518 Kesten (DE)**
- **Scharbert, Bernd, Dr.
65934 Frankfurt (DE)**
- **Schulz, Rolf Peter, Dr.
65931 Frankfurt (DE)**
- **Krebs, Bernt, Prof. Dr.
48163 Münster (DE)**
- **Böhner, Rainer, DI.
26506 Norden (DE)**
- **Thülig, Christian, DI.
59227 Ahlen (DE)**

(54) **Bleichmittelzusammensetzung enthaltend Polyoxometallate als Bleichmittelkatalysator**

(57) Bleichmittelzusammensetzung enthaltend ein oder mehrere Bleichmittel und einen oder mehrere Polyoxometallate der Formel



als Bleichkatalysator, wobei die Symbole Q, A, X, M, Z, q, a, x, m, y, z, b und c die in der Beschreibung genannten Bedeutung haben.

EP 0 761 809 A2

Beschreibung

Die Aktivsauerstoffbleiche ist ein wesentlicher Bestandteil moderner Wasch- und Reinigungsmittel. Ihre Hauptaufgabe ist die Entfernung hartnäckiger Anschmutzungen, wie Tee, Kaffee, Rotwein oder Fruchtsäften, von textilen Fasern oder festen Oberflächen. Dies erfolgt durch oxidative Zerstörung des chromophoren Systems; gleichzeitig werden anhaftende Mikroorganismen abgetötet und anhaftende Geruchsstoffe neutralisiert.

Als Bleich- oder Oxidationsmittel werden meist Wasserstoffperoxid, organische oder anorganische Persäuren verwendet. In pulverförmigen Wasch- und Reinigungsmitteln wird als Wasserstoffperoxidquelle meist ein Persalz eingesetzt.

Um die Wirksamkeit dieser Wasch- und Reinigungsmittel im Temperaturbereich von 40 bis 60°C zu steigern, werden diesen vielfach Bleichaktivatoren zugesetzt. Beispiele hierfür sind reaktive Carbonsäureester und Carbonsäureamide. Bevorzugt sind Tetraacetythyldiamin (TAED), Nonanoyloxibenzolsulfonat (NOBS), Benzoyloxibenzolsulfonat (BOBS), Diacetyldioxohexahydrotriazin (DADHT), Pentaacetylglucose (PAG), Nonanoyl- und Benzoylcaprolactam, Isatosäure-, Malein-, Bernstein- und Zitronensäureanhydride sowie acylierte Zucker oder Zuckerderivate, daneben Alkyl- oder Arylnitrile.

In Gegenwart des Bleichmittels werden aus den Bleichaktivatoren die entsprechenden Persäuren freigesetzt, die meist ein breiteres Wirkspektrum aufweisen als Wasserstoffperoxid.

In vielen Fällen führt aber auch die Kombination eines Bleichmittels mit einem Bleichaktivator noch nicht zu den optimalen Bleicheigenschaften. Problematisch ist insbesondere die eingeschränkte Wirksamkeit derartiger Bleichsysteme bei niedrigen Anwendungstemperaturen kleiner 40°C und ihre fehlende Reaktivität gegenüber bestimmten Anschmutzungen.

An Stelle des Aktivatorsystems (Bleichmittel und Bleichaktivator) können auch organische Peroxycarbonsäuren als Bleichmittel direkt Verwendung finden.

Wünschenswert sind daher Bleichmittelzusammensetzungen, durch die die Leistung der oben genannten Zusammensetzungen (d.h. Bleichmittel oder Bleichmittel und Bleichaktivator) weiter gesteigert werden kann. Aus ökonomischen und ökologischen Gründen werden katalytisch wirkende Verbindungen bevorzugt. Daneben besteht aber auch ein Bedarf an Bleichkatalysatoren, die in geringer Konzentration direkt mit dem anorganischen Persalz reagieren und so den Einsatz von Bleichaktivatoren überflüssig machen.

Es ist seit vielen Jahren bekannt, daß Übergangsmetalle in freier oder komplexierter Form die Zersetzung von Wasserstoffperoxid katalysieren. Die Wirksamkeit der bisher beschriebenen Verbindungen ist aber in den meisten Fällen unbefriedigend. Vielfach führt der Zusatz von Metallsalzen zwar zu einer katalytischen Zersetzung des Wasserstoffperoxids, ein Bleicheffekt wird jedoch nicht beobachtet. Meist ist dies mit einer Schädigung des textilen Gewebes verbunden. Das Auftreten freier Übergangsmetalle während des Wasch- und Reinigungsprozesses ist daher unerwünscht. Wird das Metall in komplexierter Form verwendet, muß der entsprechende Komplex während Lagerung und unter Anwendungsbedingungen hydrolyse- und oxidationsstabil sein, damit diese Nebenwirkungen unterdrückt werden.

Die Verwendung von Heteropolysäuren für die Oxidation von Alkanen in organischen Lösemitteln ist aus EP-A-0 301 723 bekannt. Die Verwendung von Vanadium-dotierten Polyoxometallaten in der Papierindustrie wird in WO-94/05849 beschrieben. In J. Amer. Chem. Soc. 1991, 113, 7209-7221 und 7222-7226 wird die Verwendung von Polyoxometallaten zur Oxidation von Olefinen in organischen Lösemitteln beschrieben.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß sich Polyoxometallate bzw. Polysäuren ausgezeichnet als Bleichkatalysatoren in Bleichmittelzusammensetzungen eignen und bereits in geringen, d.h. katalytischen Mengen, die Wirksamkeit von Bleichmitteln, wie Wasserstoffperoxid, anorganischen und organischen Persäuren bzw. Carboxaten steigern.

Gegenstand der Erfindung ist eine Bleichmittelzusammensetzung enthaltend

- ein oder mehrere Bleichmittel und
- einen oder mehrere Bleichkatalysatoren,

die dadurch gekennzeichnet ist,

daß Polyoxometallate als Bleichkatalysatoren enthalten sind.

Polyoxometallate sind anorganische Metall-Sauerstoff-Cluster mit definierten oligomeren oder polymeren Struktureinheiten, die sich spontan unter geeigneten Bedingungen in wäßrigem Milieu aus einfachen Vanadium-, Niob-, Tantal-, Molybdän- oder Wolframverbindungen bilden (siehe M.T. Pope, Heteropoly and Isopoly Oxometalates, Springer-Verlag, Berlin, 1983).

Ihrer Struktur entsprechend werden die Polyoxometallate in Iso- und Heteropolyoxometallate unterteilt.

Isopolyoxometallate sind die einfachsten Formen von Polyoxometallaten und lassen sich als binäre, d.h. nur Metallion und Sauerstoff enthaltende Oxid-Anionen der Formel $[M_m O_n]^{p-}$ beschreiben. Typische Beispiele für derartige Isopolyoxometallate sind $[Mo_2 O_7]^{2-}$, $[W_6 O_{24}]^{12-}$, $[Mo_6 O_{16}]^{2-}$, $[Mo_{36} O_{112}]^{8-}$.

Im Unterschied hierzu enthalten Heteropolyoxometallate noch weitere Nichtmetall-, Halbmetall- und/oder Über-

gangsmetallionen.

Heteropolyoxometallate der allgemeinen Form $[X_x A_a M_m O_y]^{p-}$, worin X ein Nicht- oder Halbmetallion bedeutet und A ein Übergangsmetallion bedeutet, besitzen ein oder mehrere sogenannte Heteroatome X und/oder A. Beispielfhaft sei $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ (worin X = P) genannt. Durch eine Substitution von $M_m O_y$ -Struktureinheiten sowohl in Iso- als auch in Heteropolyoxometallaten gegen ein Übergangsmetallion A ist es möglich, redoxative Übergangsmetallionen des Typs A in die Festkörperstrukturen einzuführen. So sind z.B. Übergangsmetall-dotierte, sogenannte Keggin-Anionen der Formel $[APW_{11}O_{39}]^{7-/8-}$ mit A = Zn, Co, Ni, Mn (J. Amer. Chem. Soc., 113, 1991, 7209) und Dawson-Anionen $[AP_2W_{17}O_{61}]^{7-/8-}$ mit A = Mn, Fe, Co, Ni, Cu (J. Amer. Chem. Soc. 109, 1987, 402) bekannt, die zusätzlich auch Kristallwasser gebunden haben können. Weitere Substitutionen, auch unterschiedlicher Übergangsmetallionen, sind bekannt, z.B. $[WZnMn_2(ZnW_9O_{34})_2]^{12-}$ (J. Amer. Chem. Soc. 116, 1994, 5509). Der Ladungsausgleich der vorstehend beschriebenen Anionen erfolgt über Protonen (damit werden die entsprechenden Polysäuren erhalten) oder über Kationen (Bildung der Salze der Polysäuren = Heteropoly-oxometallate).

Der Vereinfachung wegen umfasst der in der Beschreibung verwendete Begriff Polyoxometallat sowohl die Salze der Polysäuren als auch die entsprechenden Polysäuren.

Zu den erfindungsgemäß verwendeten Polyoxometallaten zählen sowohl die vorstehend genannten Polyoxometallate des Standes der Technik als auch die in der prioritäts gleichen deutschen Anmeldung 195 30 787.9 beschriebenen Polyoxometallate. Diese deutsche Patentanmeldung wird hier ausdrücklich mit einbezogen.

Die erfindungsgemäß verwendeten Bleichkatalysatoren besitzen bevorzugt die allgemeine Formel (1)



wobei die Symbole Q, A, X, M, Z, q, a, x, m, y, z, b und c folgende Bedeutungen haben:

Q steht für eines oder mehrere Kationen ausgewählt aus der Gruppe H, Li, K, Na, Rb, Cs, Ca, Mg, Sr, Ba, Al, $PR^1R^2R^3R^4$ und $NR^1R^2R^3R^4$, wobei R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und H, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_5 - C_8 -Cycloalkyl oder C_6 - C_{24} -Aryl bedeuten;

q steht für eine Zahl von 1 bis 60, insbesondere von 1 bis 40 und beschreibt bei einwertigen Gegenkationen gleichzeitig die Ladung der anionischen Einheit;

A steht für ein oder mehrere Übergangsmetalle der 2. bis 8. Nebengruppe, bevorzugt Mn, Ru, V, Ti, Zr, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Ni, Re und Os, besonders bevorzugt Mn, Ru, V, Ti, Fe, Co und Zn ;

a steht für eine Zahl von 0 bis 10, bevorzugt von 0 bis 8;

X steht für eines oder mehrere Atome ausgewählt aus der Gruppe Sb, S, Se, Te, Bi, Ga, B, P, Si, Ge, F, Cl, Br und I, bevorzugt P, B, S, Sb, Bi, Si, F, Cl, Br und I;

x steht für eine Zahl von 0 bis 10, bevorzugt 0 bis 8;

M steht für eines oder mehrere Übergangsmetalle ausgewählt aus der Gruppe Mo, W, Nb, Ta und V;

m steht für eine Zahl von 0,5 bis 60, bevorzugt 4 bis 10;

Z steht für eines oder mehrere Anionen ausgewählt aus der Gruppe OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , J^- , N_3^- , NO_3^- , ClO_4^- , NCS^- , SCN^- , PF_6^- , RSO_3^- , RSO_4^- , $CF_3SO_3^-$, BR_4^- , BF_4^- , CH_3COO^- mit R gleich H, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_5 - C_8 -Cycloalkyl oder C_6 - C_{24} -Aryl;

z steht für eine Zahl von 0 bis 10, bevorzugt von 0 bis 8;

O steht für Sauerstoff;

y steht für die zum Struktur-/Ladungsausgleich notwendige Anzahl an Sauerstoffatomen und

b und c stehen unabhängig voneinander für Zahlen von 0 bis 50, bevorzugt von 0 bis 30.

In der vorstehend angegebenen Formel bedeuten q, a, x, m, y, z, b und c, in den jeweils dafür angegebenen Bereichen, bevorzugt ganze Zahlen.

Besonders bevorzugt sind folgende Polyoxometallate:

$Q_8[MnMo_6O_{24}]$ (Q = Na oder NMe_4 oder die Mischung aus beiden)

$K_4[MnMo_6O_8(OH)_6]$

$(NH_4)_{10}[Mn_3Sb_2W_{19}O_{68}]^*$

$Na_{17}[Mn_2Se_6W_{24}O_{94}Cl]^*$

$Na_2(NMe_4)_2[Mn_2W_{12}O_{40}(OH)_{12}] \cdot 12H_2O$

$(Na/K)_{10}[Mn_3Se_2W_{18}O_{66}]^*$

$Na_8[MnW_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 6H_2O$

$Na_6[MnW_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 6H_2O$

$Na_7[MnMo_9O_{32}]^*$

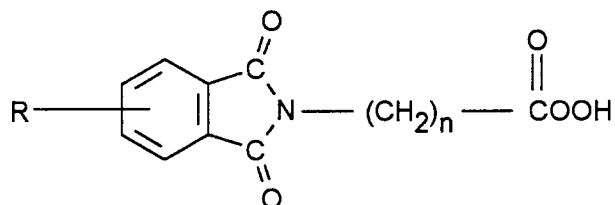
* = kristallwasserhaltig



Normalerweise werden diese Bleichkatalysatoren in granulierter Form der Bleichmittelzusammensetzung zuge-
 5 setzt. In einer bevorzugten Anwendungsform werden sie in das Bleichaktivatorgranulat eingearbeitet. Als Granulier-
 hilfsmittel können anorganische Salze, wie Natriumsulfat, -chlorid, -phosphat oder Silikate verwendet werden. Zur
 Granulierung können dem Stand der Technik entsprechend anorganische oder organische Hilfsstoffe verwendet wer-
 den, bevorzugt sind filmbildende Materialien, wie Tenside, Fettsäuren, Cellulosederivate oder Polymere. Die Granulate
 können zusätzlich mit einem Coating versehen sein, wodurch zum einen ihre Lagerstabilität erhöht und Wechselwir-
 10 kungen mit anderen Waschmittelinhaltsstoffen während der Lagerung unterbunden werden, zum anderen aber auch
 ihre Auflösekinetik positiv beeinflusst wird.

In den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden die Bleichkatalysatoren in Kombination mit einem oder
 mehreren Bleichmitteln, bevorzugt aus der Klasse der organischen und anorganischen Persäuren, organischen und
 anorganischen Persalze, Wasserstoffperoxid, Caroschen Säure sowie deren Salze (= Caroate), eingesetzt.
 Bevorzugte organische Persäuren und Persalze sind

- a) Monoperoxycarbonsäuren und deren Salze, wie Peroxibenzoesäure, Peroxinonansäure, Peroxilaurinsäure,
 Monoperoxiphthalsäure,
- b) Diperoxycarbonsäuren und deren Salze, wie 2-Alkylperoxi-1,4-butandisäure, 1,7-Heptandiperoxycarbonsäure,
 1,9-Nonandiperoxycarbonsäure, 1,12-Dodecandiperoxycarbonsäure, Diperoxiphthalsäure,
- 20 c) Peroxycarbonsäuren und deren Salze mit einer Amidbindung in der Kohlenwasserstoffkette, wie N-Decanoyl-
 aminoperoxycapronsäure, 5-(N-Nonylcarbamoyl)-peroxivaleriansäure und 3-(N-Nonylcarbamoyl)-peroxipropi-
 onsäure,
- d) Sulfonylperoxycarbonsäuren und deren Salze, wie 3,3'-Sulfonyldiperoxibenzoesäure, 4,4'-Sulfonyldiperoxipropi-
 onsäure, 4-Methylsulfonylperoxibenzoesäure und 3-Decylsulfonylperoxipropionsäure und
- 25 e) gegebenenfalls ein oder mehrfach substituierte Phthaloylaminoperoxycarbonsäuren der Formel



35 worin R Wasserstoff, Chlor, Brom, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkenyl, Aryl, bevorzugt Phenyl oder Alkaryl, bevorzugt C₁-
 C₄-Alkylphenyl und n eine ganze Zahl von 1 bis 20 bedeuten, z.B. N,N'-Phthaloylaminoperoxi-n-hexansäure (PAP),
 N,N'-Phthaloylaminoperoxilaurinsäure.

40 Bevorzugte anorganische Persalze sind Alkalimetallperborate, -percarbonate, perphosphate oder -persulfate.
 Besonders bevorzugt als Bleichmittel werden, wenn die Bleichkatalysatoren in pulverförmigen Produkten eingesetzt
 werden, Perborate, wie Natriumperborat Mono- oder Tetrahydrat, Percarbonate, wie Natriumpercarbonat, Carosche
 Säure oder Salze der Caroschen Säure in Form des Tripelsalzes.

Die Bleichmittel können entweder mit den erfindungsgemäßen Bleichkatalysatoren allein oder, in einer bevorzug-
 45 ten Ausführungsform, in Kombination mit einem Bleichaktivator verwendet werden. Hierdurch werden das Anwen-
 dungsspektrum erweitert und die keimabtötenden Eigenschaften der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen
 verstärkt.

Zu den Bleichmitteln, die ohne Bleichaktivator eingesetzt werden können, zählen bevorzugt die vorstehend genannten
 organischen Bleichmittel. Der Einsatz eines Bleichaktivators ist besonders bei anorganischen Bleichmitteln von Vorteil.

50 Unter Bleichaktivatoren versteht man Verbindungen, die in wäßrigen, Wasserstoffperoxid oder Persalze enthalten-
 den Lösungen unter Bildung von bleichend wirkenden Persäuren reagieren. Als Bleichaktivatoren eignen sich grund-
 sätzlich alle bekannten Bleichaktivatoren. Hierzu zählen insbesondere die N-acylierten Amine, N-acylierten Diamine,
 N-acylierten Amide und Glykolorile, wie sie beispielsweise aus DE-AS-11 62 967, DE-AS-12 91 317,
 DE-OS-20 38 106 bekannt sind. Es sind dies z.B. Tetraacetylmethylendiamin, Tetraacetylethylendiamin, Diacetylanilin,
 55 Diacetyl-p-toluidin, 1,3-Diacetyl-5,5-dimethylhydantoin, Tetraacetylglykoloril, Tetrapropionylglykoloril, 1,4-Diacetyl-2,5-
 diketopiperazin und 1,4-Diacetyl-3,6-dimethyl-2,5-diketopiperazin und Diacetyldioxohexahydrotriazin (DADHT).

* = kristallwasserhaltig

Weitere geeignete Bleichaktivatoren sind dem Stand der Technik entsprechend Acyloxibenzolsulfonate, wie Nonanoyloxibenzolsulfonat (NOBS) und Benzoyloxibenzolsulfonat (BOBS), acylierte Zucker, wie Pentaacetylglucose (PAG), Zuckerderivate, wie Zuckeramide, aktivierte Carbonsäureester, Carbonsäureanhydride, wie Isato-, Malein-, Bernstein- und Zitronensäureanhydrid, Lactone, Acylale, Acyllactame, wie Nonanoyl- und Benzoylcaprolactam, Alkylnitride und Arylnitride.

Neben dem Bleichmittel, Bleichkatalysator und ggf. Bleichaktivator können die erfindungsgemäßen Bleichmittelzusammensetzungen noch weitere Zusatzstoffe aus den Gruppen der oberflächenaktiven Verbindungen, wie anionische, nichtionische, zwitterionische, amphoterische oder kationische Tenside, Builder, Cobuilder, Enzyme und Additive enthalten.

Tenside können natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein und sind z.B. in "Surface Active Agents and Detergents" Band I und II von Schwartz, Perry und Berch beschrieben. Beispiele sind Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, alpha-Sulfofettsäuremethylester, Seifen und Alkylethersulfonate. Nichtionische Tenside, wie Alkylpolyglykoether, Alkylpolyglucoside, Glucamide, Zuckerester und Aminoxide, können ebenfalls verwendet werden.

Wichtige Builder- und Cobuildersubstanzen sind Phosphate, wie Natriumpolyphosphat, Zeolithe vom Typ A, X und P, Alkalimetallcarbonate und Alkalimetallhydrogencarbonate, amorphe und kristalline Silikate, insbesondere Schichtsilikate, wie SKS-6, SKS-7, SKS-9 und SKS-10 der Hoechst AG (Deutschland) oder Disilikate wie sie von Akzo unter dem Handelsnamen Britesil vertrieben werden. Als Cobuilder können u.a. organische Carbonsäuren, wie Zitronensäure oder Aminosäuren verwendet werden, daneben aber auch Polymere vom Typ der Polyacrylsäuren oder Mischpolymerisate aus Acrylsäure

und Maleinsäure oder deren Derivate. Weiterhin können Phosphonate oder andere Komplexbildner zugesetzt werden.

Als Enzyme können Amylase, Proteasen, Lipasen, Cellulasen und Peroxidasen, als weitere Additive Celluloseether, Silikone, Bentonite, optische Aufheller und Parfum verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Bleichmittelzusammensetzungen bestehen im allgemeinen zu 1 bis 99,9995 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 99,999 Gew.-% aus einem oder mehreren Bleichmitteln, 0,0005 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 0,5 Gew.-% aus einem oder mehreren Bleichkatalysatoren, 0 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% eines Bleichaktivators und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen ad 100 Gew.-% der Zusammensetzung.

Die erfindungsgemäßen Bleichmittelzusammensetzungen finden Verwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln, z.B. Vollwaschmitteln, Mehrkomponentenwaschmitteln (Baukastensysteme), Fleckensalzen, Fleckenvorbehandlungsmitteln, Maschinengeschirrspülmitteln, Reinigungsmitteln für harte Oberflächen, Desinfektionsmitteln, und Gebißreinigern. Neben der Bleiche übernehmen die erfindungsgemäß verwendeten Bleichkatalysatoren auch die Funktion von Dye-transfer- Inhibitoren.

Die erfindungsgemäß verwendeten Polyoxometallate besitzen katalytische Eigenschaften und sind in der Lage, in Kombination mit einem oder mehreren Bleichmitteln deren Bleichleistung, insbesondere im Wasch- und Reinigungsprozeß um ein Mehrfaches zu steigern ohne Faserschädigung zu zeigen. Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäß verwendeten Bleichkatalysatoren besteht darin, daß sich keine Probleme mit der biologischen Abbaubarkeit ergeben.

Üblicherweise werden die erfindungsgemäßen Bleichmittelzusammensetzungen bestehend aus Bleichkatalysator und Bleichmittel und ggf. Bleichaktivator in den Wasch- und Reinigungsmitteln in folgenden Konzentrationen eingesetzt:

Vollwaschmittel:	2 bis 40 Gew.-%
Fleckensalze und Wäschevorbehandlungsmittel:	20 bis 100 Gew.-%
Maschinengeschirrspülmittel:	1 bis 30 Gew.-%
Reinigungsmittel für harte Oberflächen und Desinfektionsreiniger:	2 bis 50 Gew.-%
Gebißreiniger:	2 bis 20 Gew.-%

Die erfindungsgemäßen Bleichmittelzusammensetzungen können den Wasch- und Reinigungsmitteln in Form eines Pulvers oder Granulats zugefügt werden.

Beispiele:

Für die anwendungstechnische Ausprüfung wurden die nachfolgend beschriebenen Katalysatoren verwendet.

Beispiel 1: $(\text{NH}_4)_{10}[\text{Mn}_3\text{Sb}_2\text{W}_{19}\text{O}_{68}]^*$ (K-1)

50 g Natriumwolframat-Dihydrat werden in 200 ml Wasser gelöst, zu der eine Lösung von 2,5 g Antimon(III)oxid in 30 ml konz. Salzsäure langsam zugetropft wird. Anschließend wird die Lösung mit 5 g Mangan(II)chlorid-Tetrahydrat, in 100 ml Wasser gelöst, versetzt. Die Reaktionsmischung wird durch Zugabe von Natriumcarbonat auf einen pH-Wert von 7,5 eingestellt und 10 Minuten bei 50°C gerührt. Durch Zugabe von 2 g Ammoniumchlorid in 20 ml Wasser werden orange gefärbte Kristalle ausgefällt. Die Zusammensetzung wird mittels Einkristallstrukturanalyse ermittelt.

Beispiel 2: Polyoxywolframat mit Mn und Se (K-2)

Zu einer Lösung von 0,12 Mol Natriumwolframat-Dihydrat und 15 mMol Selensäure in 200 ml Wasser wird eine Lösung von 7,5 mMol Mangan(II)nitrat und 7,5 mMol Mangan(II)acetat in 120 ml einer 1-normalen Salzsäure getropft. Nach 2 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird mit einem Überschuß festen Caesiumchlorids (6,8 g) versetzt, nach 24 Stunden abfiltriert und der Niederschlag mit gesättigter CsCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum werden 3,8 g eines braunen Pulvers erhalten.

Beispiel 3: Polyoxywolframat mit Mn und Se (K-3)

Zu einer Lösung von 0,12 Mol Natriumwolframat-Dihydrat und 15 mMol Selensäure in 200 ml Wasser wird eine Lösung von 7,5 mMol Mangan(II)nitrat und 7,5 mMol Mangan(II)acetat in 120 ml einer 1-normalen Salzsäure getropft. Nach 2 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird mit einem Überschuß festen Kaliumchlorids (3,0 g) versetzt, nach 24 Stunden abfiltriert und der Niederschlag mit gesättigter CsCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum werden 2,4 g eines braunen Pulvers erhalten.

Beispiel 4: $\text{Na}_2(\text{NMe}_4)_2[\text{Mn}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (K-4)

Zu einer Lösung von 12 mMol des Salzes Na_2WO_4 und 1,5 mMol selenige Säure in 20 ml Wasser wird eine Lösung von 1,5 mMol Mangan(II)nitrat in 12 ml 1-normaler Salzsäure getropft. Nach zweistündigem Rühren bei 25°C wird mit einer Lösung von 1,5 mMol Tetramethylammoniumbromid versetzt. Nach Stehenlassen bei 0°C werden 1,0 g leicht braun gefärbter Kristalle erhalten. Die elementaranalytische Bestimmung ergab die Zusammensetzung $\text{Na}_2(\text{NMe}_4)_2[\text{Mn}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

Beispiel 5: $\text{Na}_{17}[\text{Mn}_2\text{Se}_6\text{W}_{24}\text{O}_{94}\text{Cl}]^*$ (K-5)

50 g Natriumwolframat-Dihydrat, 4,5 g selenige Säure und 8 g Mangan(II)chlorid-Tetrahydrat werden in 500 ml einer 1-normalen Pufferlösung (Essigsäure/Natriumacetat) gelöst. Nach 5-minütigem Rühren bei 25°C wird filtriert und aus dem Filtrat nach langsamem Einengen des Lösemittels orange gefärbte Kristalle isoliert. Die Zusammensetzung wird mittels Einkristallstrukturanalyse ermittelt.

Beispiel 6: $\text{K}_7[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}]^*$ (K-6)

Vorschrift wie in Beispiel 5. Die Fällung erfolgte im Unterschied zu Beispiel 5 mit 60 ml einer 1-normalen KCl-Lösung in Wasser. Mo/Mn-Verhältnis entspricht 9:1, kein Selen enthalten, kein ESR-Signal, IR (KBr) 874, 895, 914, 930 cm^{-1} .

Anwendungstechnische Ausprüfungen:

I) Stabilität von Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Polyoxometallatkatalysatoren

0,5 g Natriumperborat-Monohydrat werden in 1 l Wasser (15° dH) gelöst und auf 20°C temperiert. Nach Zugabe von 4 mg Mangansulfat bzw. der gleichen Menge der nachfolgend genannten Bleichkatalysatoren wird die Wasserstoffperoxidkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit durch iodometrische Titration verfolgt.

Tabelle 1

Gehalt an Wasserstoffperoxid in der Lösung				
	0 Min.	10 Min.	20 min.	30 Min.
Ohne Zusatz	100 %	100 %	99 %	99 %
Mn ₂ SO ₄	100 %	75 %	42 %	23 %
K-1	100 %	100 %	99 %	98 %
K-2	100 %	100 %	99 %	98 %
K-3	100 %	100 %	98 %	98 %

Die Ergebnisse zeigen, daß die erfindungsgemäß verwendeten Polyoxometallate im Gegensatz zu freien Manganionen Wasserstoffperoxid nicht unkontrolliert zersetzen.

II) Waschversuche im Linitestgerät

2 g/l Testwaschmittel (phosphatfrei, WMP, Wäschereiforschung Krefeld) werden in 200 ml Wasser (15° dH) gelöst. Anschließend werden 1 g/l Natriumpercarbonat und 0,5 g/l TAED und jeweils 4 Lappen einer Testanschmutzung (Tee auf Baumwolle, BC-1, Wäschereiforschung Krefeld) hinzugegeben. Die Waschversuche werden bei 40°C in einem Linitest-Gerät der Firma Heraeus, Hanau, durchgeführt, Waschkdauer 30 min. Der Weißgrad der Wäsche wird anschließend mit einem Elrepho-Gerät (Fa. Datacolor) bestimmt. Anschließend werden die Versuche unter Zugabe von 10 mg/l eines Bleichkatalysators durchgeführt.

In der Tabelle 2 sind die Remissionsdifferenzen (ΔRE) aufgeführt.

Tabelle 2

Katalysator	ΔRE
ohne Zusatz	0
K-1	+ 3,8
K-2	+ 1,3
K-3	+ 2,2
K-4	+ 2,5
K-5	+ 2,0
K-6	+ 1,9

Die Ergebnisse zeigen die positive Auswirkung der erfindungsgemäßen Katalysatoren auf den Bleichprozeß.

III) Einfluß verschiedener Oxidationsmittel auf das Bleichergebnis

Die Waschversuche wurden im Linitestgerät bei 20°C durchgeführt.

Wasserhärte: 15° dH

Waschzeit: 30 Min.

Anschmutzung: Tee auf Baumwolle (BC-1)

Waschmittel: 1,5 g/l WMP-Waschmittel

Bleichmittel: 0,5 g/l Phthalimidoperoxycapronsäure (PAP)

0,25 g/l Benzoyloxibenzolsulfonat-Natrium (BOBS) in Kombination mit 0,5 g/l Natriumperborat-Monohydrat

0,5 g/l Kaliumperoxomonosulfat (Caroat)

Tabelle 3

		ΔRE		
		PAP	BOBS	Caroat
K-2	ohne	+ 9,2	+ 8,7	+ 5,8
	mit	+ 9,8	+ 10,2	+ 7,1
K-4	ohne	+ 8,7	+ 9,2	+ 5,9
	mit	+ 10,7	+ 9,8	+ 6,7
K-5	ohne	+ 10,8	-	+ 8,0
	mit	+ 11,4	-	+ 8,2

Die Ergebnisse zeigen, daß die erfindungsgemäß verwendeten Bleichkatalysatoren bereits in geringen Konzentrationen in der Lage sind, die Bleichleistung verschiedenartiger Bleichmittel bei 20°C zu steigern.

IV) Einfluß der Testverschmutzung auf den Bleicheffekt

Es wurde gemäß Abschnitt III verfahren. An Stelle der Anschmutzung Tee auf Baumwolle wurde jedoch Rotwein auf Baumwolle verwendet. Als Oxidationsmittel wurde Caroat geprüft.

Katalysator	ΔRE
ohne	0
K-1	+ 1,1
K-3	+ 0,6
K-4	+ 2,4
K-5	+ 1,1

Es zeigt sich, daß durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren auch an Rotwein-Anschmutzung eine Verbesserung des Bleicheffektes von Caroat erzielbar ist.

Patentansprüche

1. Bleichmittelzusammensetzung enthaltend

- ein oder mehrere Bleichmittel und
- einen oder mehrere Bleichkatalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß Polyoxometallate als Bleichkatalysatoren enthalten sind.

2. Bleichmittelzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Polyoxometallate der allgemeinen Formel



enthalten sind, wobei die Symbole Q, A, X, M, Z, q, a, x, m, y, z, b und c folgende Bedeutungen haben:

Q steht für eines oder mehreren Kationen ausgewählt aus der Gruppe H, Li, K, Na, Rb, Cs, Ca, Mg, Sr, Ba, Al, $PR^1R^2R^3R^4$ und $NR^1R^2R^3R^4$, wobei R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und H, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_5 - C_8 -Cycloalkyl oder C_6 - C_{24} -Aryl bedeuten;

q steht für eine Zahle von 1 bis 60, insbesondere 1 bis 40 und beschreibt bei einwertigen Gegenkationen

gleichzeitig die Ladung der anionischen Einheit;

A steht für ein oder mehrere Übergangsmetalle der 2. und 8. Nebengruppe, bevorzugt Mn, Ru, V, Ti, Zr, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Ni, Re und Os, besonders bevorzugt Mn, Ru, V, Ti, Fe, Co und Zn;

a steht für eine Zahl von 0 bis 10, bevorzugt von 0 bis 8;

X steht für eines oder mehrere Atome, ausgewählt aus der Gruppe Sb, S, Se, Te, Bi, Ga, B, P, Si, Ge, F, Cl, Br und I; bevorzugt P, B, S, Sb, Bi, Si, F, Cl, Br und I;

x steht für eine Zahl von 0 bis 10, bevorzugt 0 bis 8;

M steht für eines oder mehrere Übergangsmetalle, ausgewählt aus der Gruppe Mo, W, Nb, Ta und V;

m steht für eine Zahl von 0,5 bis 60, bevorzugt 4 bis 10;

z steht für eines oder mehrere Anionen, ausgewählt aus der Gruppe OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , J^- , N_3^- , NO_3^- , ClO_4^- , NCS^- , SCN^- , PF_6^- , RSO_3^- , RSO_4^- , CF_3SO_3^- , BR_4^- , BF_4^- , CH_3COO^- mit R gleich H, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_5 - C_8 -Cycloalkyl oder C_6 - C_{24} -Aryl;

z steht für eine Zahl von 0 bis 10, bevorzugt 0 bis 8;

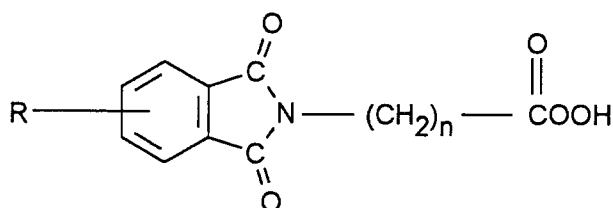
O steht für Sauerstoff;

y steht für die zum Struktur-/Ladungsausgleich notwendige Anzahl an Sauerstoffatomen und

b und c stehen unabhängig voneinander für Zahlen von 0 bis 50, bevorzugt von 0 bis 30.

3. Bleichmittelzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Bleichmittel Wasserstoffperoxid, organische Persäuren, anorganische Persäuren, organische Persalze, anorganische Persalze, Carosche Säure und Caroate darin enthalten sind.

4. Bleichmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Persäuren bzw. deren Salze ausgewählt werden aus der Gruppe der Monoperoxycarbonsäuren, Diperoxycarbonsäuren, Peroxycarbonsäuren mit einer Amidbindung in der Kohlenwasserstoffkette, Sulfonylperoxycarbonsäuren, Phthaloylaminoperoxycarbonsäuren der Formel



worin R Wasserstoff, Chlor, Brom, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Alkenyl, Aryl, bevorzugt Phenyl oder Alkaryl, bevorzugt C_1 - C_4 -Alkylphenyl und n eine ganze Zahl von 1 bis 20 bedeuten.

5. Bleichmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganischen Persalze ausgewählt werden aus der Gruppe der Alkalimetallperborate, Alkalimetallpercarbonate, Alkalimetallpersulfate sowie Alkalimetallphosphate.
6. Bleichmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich ein oder mehrere Bleichaktivatoren enthalten sind.
7. Bleichmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Bleichaktivator ausgewählt wird aus der Gruppe der N-acylierten Amine, N-acylierten Diamine, N-acylierten Amide, Glykolorile, Acyloxibenzolsulfonate, acylierte Zucker, Zuckerderivate, aktivierte Carbonsäureester, aktivierte Carbonsäureamide, Carbonsäureanhydride, Lactone, Acylale, Acylactame, Alkylnitrile und Arylnitrile.
8. Bleichmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß noch weitere Zusatzstoffe enthalten sind.
9. Bleichmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bestehend aus 1 bis 99,9995 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 99,999 Gew.-% aus einem oder mehreren Bleichmitteln, 0,0005 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 0,5 Gew.-% eines oder mehrerer Bleichkatalysatoren, 0 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% eines oder mehrerer Bleichaktivatoren und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen ad 100 Gew.-% der Zusammensetzung.

10. Verwendung der Bleichmittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9 in Waschmittel, Reinigungsmittel, Desinfektionsmittel und Gebißreiniger.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55