

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 783 035 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
09.07.1997 Patentblatt 1997/28

(51) Int. Cl.⁶: C11D 3/39

(21) Anmeldenummer: 96120743.8

(22) Anmeldetag: 23.12.1996

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

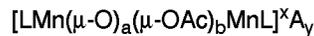
(30) Priorität: 04.01.1996 DE 19600159

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:
• Tafesh, Ahmed, Dr.
Corpus Christi, Texas 78413 (US)
• Beller, Matthias, Prof. Dr.
85737 Ismaning (DE)
• Friderichs, Vera
54518 Kesten (DE)
• Reinhardt, Gerd, Dr.
65779 Kelkheim (DE)

(54) **Bleichmittelsysteme enthaltend Bis- und Tris-(μ-oxo)-di-Mangan-Komplexsalze**

(57) Bis- und Tris-(μ-oxo)-di-Mangan-Komplexsalze
der Formel



als Katalysator zur Oxidation organischer Verbindungen
in Bleichmittelsystemen für Textilmaterial, wobei in obiger
Formel

- Ac eine C₂-C₈-Acylgruppe ist,
- a ist 1, 2 oder 3,
- b ist 0, wenn a 2 oder 3 ist oder b ist 2, wenn a 1 ist,
- x bezeichnet die Anzahl der positiven Ladungen und ist 2 oder 3,
- A ist ein Anion,
- y bedeutet die für den Ausgleich der positiven Ladungen erforderliche äquivalente Menge an Anion A und
- L bedeutet einen Ligand, vorzugsweise [N,N-bis(2-pyridyl(methyl)-)N-methylamin oder [N,N,N',N'-tetrakis-(2-pyridylmethyl)-1,2-ethylen-diamin.

EP 0 783 035 A2

Beschreibung

Bleichmittel, die aktiven Sauerstoff freisetzen, sind 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 Geruchsstoffe neutralisiert.

Als bleichendes Agens werden meist Wasserstoffperoxid, organische oder anorganische Persäure verwendet. In pulverförmigen Produkten wird als Quelle für aktiven Sauerstoff meist ein Persalz eingesetzt. Typische Beispiele dafür sind Natriumperborate oder -percarbonate oder Harnstoffaddukte.

Um die Wirksamkeit dieser Perverbindungen im Temperaturbereich von 40 bis 60°C zu steigern, werden vielfach Bleichaktivatoren zugesetzt. Beispiele hierfür sind Tetraacetylenhydriammin (TAED), Diacetyldioxohexahydrotriazin (DADHT), Pentaacetylglucose (PAG), Benzoyloxibenzolsulfonat (BOBS) und Nonanoyloxibenzolsulfonat (NOBS). In Gegenwart des Aktivators werden aus den Persalzen die entsprechenden Persäuren freigesetzt, die meist ein breiteres Wirkspektrum aufweisen als Wasserstoffperoxid.

In vielen Fällen führt aber auch die Kombination eines Persalzes mit einem Aktivator noch nicht zu den optimalen Bleicheigenschaften. Problematisch ist insbesondere die eingeschränkte Wirksamkeit solcher Bleichsysteme bei niedrigeren Anwendungstemperaturen und ihre fehlende Reaktivität gegenüber bestimmten Anschmutzungen.

Wünschenswert sind daher Systeme mit weiter gesteigerter Leistung. Aus ökonomischen und ökologischen Gründen werden katalytisch wirkende Additive bevorzugt. Daneben besteht aber auch ein Bedarf an Katalysatoren, die direkt mit Wasserstoffperoxid oder Caroten reagieren und durch die die Aktivatorkonzentration deutlich reduziert oder überflüssig wird.

Es ist seit vielen Jahren bekannt, daß Übergangsmetalle in freier oder komplexierter Form die Zersetzung von Wasserstoffperoxiden 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 dagegen das Metallsalz in komplexierter Form verwendet muß der entsprechende Komplex während der Lagerung und unter Anwendungsbedingungen hydrolyse- und oxidationsstabil sein, um diese Nebenwirkungen zu unterdrücken.

Komplexe des Kupfers oder Cobalts mit Pyridincarbonsäure oder -dicarbonsäure sind in US 3,156,654 beschrieben. US 3,532,634 lehrt die Verwendung von Picolinsäuren, Pyrrolidincarbonsäuren oder Phenanthrolin. In US 4,430,243 werden EDTA und EDTMP-Komplexe von Kupfer, Eisen und Mangan als Bleichkatalysatoren beansprucht, nach US 4,478,733 können Mangansalze in Waschmittelformulierungen auf Basis Zeolith/Orthophosphat erfolgreich verwendet werden. Als effektive Komplexmierungsmittel für Übergangsmetalle wurden zudem Hydroxycarbonsäuren (EP A 237 111), Porphinsysteme (EP A 306 089), 2,2'-Bispyridylamine (EP A 392 592), Salen-Derivate (EP A 408 131), makrocyclische Polyamine (EP A 439 387) oder Polyole wie Sorbitol (EP A 443 651) beschrieben. Aus ökologischen Gründen wird meist Mangan als Zentralatom gewählt, daneben sind aber auch Komplexe von Eisen, Kupfer und Cobalt bekannt.

EP A 458 397 und 458 398 beschreibt die Verwendung von macrocyclischen Polyaminen als Komplexligenanden in mehrkernigen, sauerstoffverbrückten Mangankomplexen. Diese Komplexe zeigen in Kombination mit Oxidationsmitteln, insbesondere an Tee-Anschmutzungen, gute Bleicheigenschaften. Als nachteilig wirkt sich allerdings der schwer zugängliche Komplexligand vom Triazacyclononan-Typ aus. Er ist nur in einem mehrstufigen, nebenproduktreichen Herstellprozeß zugänglich. In EP 544 519 sind ähnliche Komplexe beschrieben, wiederum ist die Synthese des Komplexliganden sehr aufwendig und großtechnisch schwer zu realisieren.

Es besteht daher auch weiterhin ein Bedarf an einfach herzustellenden, effektiven Bleichkatalysatoren mit breiten Wirkspektren zum Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß sich die im folgenden beschriebenen Mangankomplexsalze auszeichnen zum Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln eignen und bereits in katalytischen Mengen die Wirksamkeit von Wasserstoffperoxid, Peressigsäure und anderen Bleichsystemen um ein Mehrfaches steigern. Von besonderem Vorteil gegenüber dem Stand der Technik erweist sich die leichte Zugänglichkeit dieser Katalysatoren.

Gegenstand der Erfindung sind Bleichmittelsysteme enthaltend Bis- und Tris-(μ -oxo)-di-Mangan-Komplexsalze der Formel I

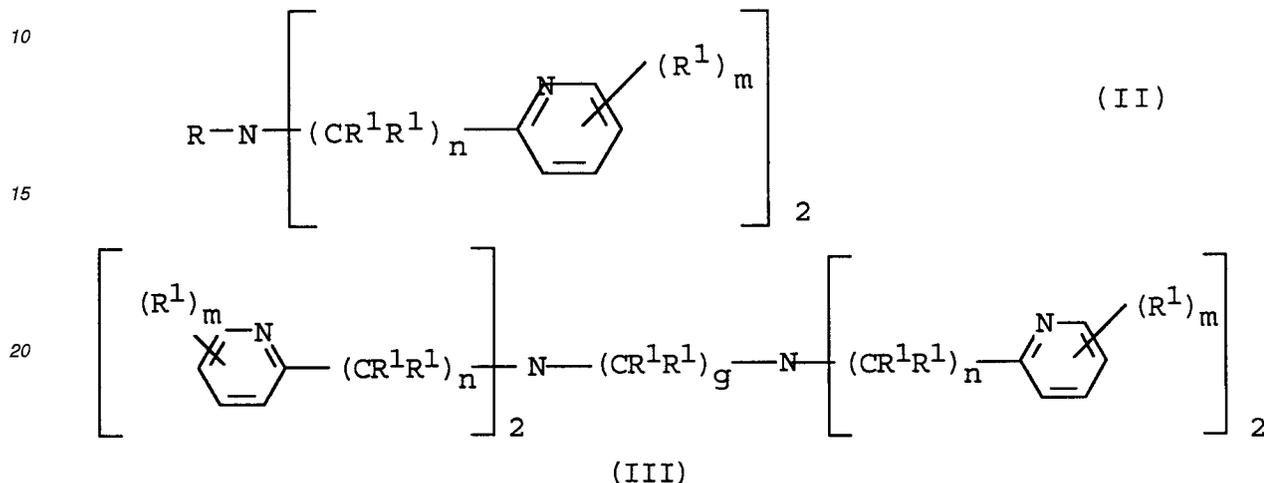


worin

Ac eine C₂-C₈-Acylgruppe ist,

a ist 1, 2 oder 3,

- b ist 0, wenn a 2 oder 3 ist oder b ist 2, wenn a 1 ist,
 x bezeichnet die Anzahl der positiven Ladungen und ist 2 oder 3,
 A ist ein ein- oder zweifach negativ geladenes Anion,
 y bedeutet die für den Ausgleich der positiven Ladungen erforderliche äquivalente Menge an Anion A und
 L bedeutet einen Liganden der Formel II oder III



worin R C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl, Phenyl, NH₂, NHR², N(R²)₂, OH, OR² oder COOH, R¹ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl, NH₂, NHR², N(R²)₂, OH, OR², COOH, COOR², Cl, Br, F oder CN, R² C₁-C₁₂-Alkyl oder C₅-C₁₀-Cycloalkyl bedeuten, g 2 oder 3 und m und n Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist.

Bevorzugt sind Liganden der Formeln II und III, bei denen alle Substituenten R¹ in den Liganden L Wasserstoff bedeuten und n = 1 ist. Für den Fall a = 3 und b = 0, ist L vorzugsweise ein Ligand der Formel II. Bevorzugt sind auch Komplexsalze der Formel I, worin a = 1 und b = 2 ist und L einen Liganden der Formel II bedeutet. Bei Verbindungen der Formel I, worin L einen Liganden der Formel II bedeutet, ist R vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl. Als Anion A kommen in Frage Cl⁻, Br⁻, J⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻, NCS⁻, PF₆⁻, RSO₃⁻, RSO₄⁻, SO₄²⁻, BPh₄⁻, OAc⁻. Bevorzugte Anionen sind PF₆⁻, ClO₄⁻, Tosylat.

Die Herstellung der in diesen Mangan-Komplexsalzen enthaltenen Liganden der Formel III erfolgt durch Umsetzung von 2-(Chlormethyl)pyridiniumchlorid mit einem Alkylendiamin in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators (s. Synthesis, June 1992, p. 539-540) bzw. in analoger Weise für die substituierten anderen Liganden der Formel III. In gleicher Weise werden die Liganden der Formel II hergestellt durch Umsetzung von 2-(Chlormethyl)pyridiniumchlorid bzw. von analogen Pyridiniumverbindungen mit einem Amin R-NH₂. Die Herstellung der Mangan-Komplexsalze der Formel I erfolgt entsprechend den Angaben in Inorg. Chem. 1989, 28, 3606-3608, indem man eine wässrige Lösung, die MnCl₂ und den Liganden enthält, mit H₂O₂ oxidiert oder analog zu dem in Inorg. Chem. 1994, 33, 4105-4111 beschriebenen Verfahren, bei dem die Oxidation mit Ammoniumperoxodisulfat vorgenommen wird.

Beispiele für besonders bevorzugte Komplexligenanden sind:

- N,N'-bis(2-pyridylmethyl)-N-methylamin
 N,N,N',N'-Tetrakis(2-pyridylmethyl)-1,2-ethylendiamin
 N,N,N',N'-Tetrakis(2-pyridylmethyl)-1,3-propylendiamin
 N,N,N',N'-Tetrakis(2-pyridylethyl)-1,3-propylendiamin
 N,N,N',N'-Tetrakis(2-pyridylethyl)-1,4-butylendiamin

Die Metallkomplexe können entweder in vorgefertigter Form dem Wasch- und Reinigungsmittel zugegeben oder während des Waschprozesses aus Ligand und Übergangsmetall insitu generiert werden.

Beispiele für erfindungsgemäß zu verwendende Komplexsalze sind:

- Bis(μ-oxo)bis[N,N,N',N'-tetrakis(2-pyridylmethyl)-1,2-ethylendiamin]-dimangan(III,IV)Perchlorat
 Tris(μ-oxo)bis[N,N,N',N'-tetrakis(2-pyridylmethyl)-1,2-ethylendiamin]-dimangan(IV,IV)Hexafluorophosphat
 (μ-Oxo)bis(μ-OAc)bis[N,N,N',N'-tetrakis(2-pyridylmethyl)-1,2-ethylendiamin]-dimangan(III,III)Perchlorat
 (μ-Oxo)bis(μ-OBu)bis[N,N,N',N'-tetrakis(2-pyridylmethyl)-1,2-ethylendiamin]-dimangan(III,III)Perchlorat
 Tris(μ-oxo)bis[N,N,N',N'-tetrakis(2-pyridylmethyl)-1,3-propylendiamin]-dimangan(IV,IV)Hexafluorophosphat

Bis(μ -oxo)bis[N,N'-bis(2-pyridylmethyl)-N-methylamin]-dimangan(III,IV)Perchlorat
 Tris(μ -oxo)bis[N,N'-bis(2-pyridylmethyl)-N-methylamin]-dimangan(IV,IV)Hexafluorophosphat
 (μ -Oxo)bis(μ -OBu)bis[N,N'-bis(2-pyridylmethyl)-N-methylamin]-dimangan(IV,IV)Hexafluorophosphat

5 Diese Komplexsalze besitzen katalytische Eigenschaften und sind in der Lage die Bleichleistung von Persäuren, Persalzen oder Wasserstoffperoxid im Wasch- und Reinigungsprozeß beträchtlich zu steigern.

In den erfindungsgemäßen Bleichmittelsystemen werden die Bleichkatalysatoren in Kombination mit einem Oxidationsmittel eingesetzt. Beispiele solcher Oxidationsmittel, die Verwendung finden können, sind Wasserstoffperoxid, Alkalimetallperborate, -percarbonate, -perphosphate oder -persulfate. Besonders bevorzugt werden, wenn die Katalysatoren in pulverförmigen Produkten eingesetzt werden, Natriumperborat Mono- oder Tetrahydrat, Caroat in Form des Tripelsalzes und Natriumpercarbonat, letzteres insbesondere in gecoateter Form. Diese Verbindungen können entweder mit den Katalysatoren allein oder gemäß einer bevorzugten Ausführungsform, zusätzlich zusammen mit einem Bleichaktivator verwendet werden. Hierdurch wird das Anwendungsspektrum erweitert und die keimabtötenden Eigenschaften der Formulierung verstärkt.

15 Bleichaktivatoren sind aus zahlreichen Patentanmeldungen bekannt. Beispiele hierfür sind reaktive Ester und Amide wie in GB 836,988, 864,798, 907,356, 1,003,310 und 1,519,351; EP 284,292, 331,229, 303,520, 185,522, 174,132, 120,591 und US 1,246,339, 3,332,882, 4,128,494, 4,412,934, 4,675,393, 4,751,015 und 4,397,757 beschrieben. Besonders bevorzugt sind Tetraacetylenylendiamin, Nonanoyloxibenzolsulfonat, Benzoyloxibenzolsulfonat, Nonanoyl- und Benzoylcaprolactam, Isatosäure-, Malen-, Bernstein- und Zitronensäureanhydride sowie acylierte Zucker oder Zuckerderivate, daneben Alkyl- oder Arylnitrile.

20 An Stelle des Aktivatorsystems (Persalz plus Bleichaktivator) können auch bestimmte organische Peroxycarbonsäuren als Oxidationsmittel direkt Verwendung finden. Typische Vertreter sind Peroxibenzoesäure und substituierte Derivate, aliphatische Mono- und Dicarbonsäuren wie Pernonansäure, Perlaurinsäure, 1,9-Diperoxiazeldinsäure und 1,12-Dodecandipersäure. Weitere Beispiele sind N,N'-Phthaloylaminoperoxycarbonsäuren wie N,N'-Phthaloylaminoperoxihexansäure (PAP), 6-Octylamino-6-oxoperoxihexansäure, Monoperoxiphthalsäure und ihre Salze, 2-Alkylperoxy-1,4-butandisäuren oder 4,4'-Sulphonylbisperoxibenzoesäure.

25 Die Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Bleichmittelsystems kann in weiten Grenzen schwanken und liegt im allgemeinen zwischen 0,0005 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 0,5 Gew.-% des beschriebenen Bleichkatalysators und 1 bis 99,9995 %, vorzugsweise 5 bis 99,999 % eines Oxidationsmittels aus der Gruppe der anorganischen oder organischen Persäuren oder Persalze, und gegebenenfalls 0 bis 70 %, vorzugsweise 10 bis 60 % eines Bleichmittelaktivators.

30 Die erfindungsgemäßen Bleichsysteme finden Verwendung in Vollwaschmitteln, Mehrkomponentenwaschmitteln (Baukastensysteme), Fleckensalzen, Fleckenvorbehandlungsmitteln, Maschinengeschirrspülmitteln, Reinigungsmitteln für harte Oberflächen, Desinfektionsmitteln, und Gebißreinigern. Neben der Bleiche übernehmen die Katalysatoren auch die Funktion von Dye-Transfer-Inhibitoren. Normalerweise werden die Katalysatoren in granulierter Form dem Wasch- und Reinigungsmittel zugesetzt. Als Granulierhilfsmittel können dabei anorganische Salze wie Natriumsulfat, -chlorid, -phosphat oder Silikate verwendet werden. In einer bevorzugten Anwendungsform werden sie in das Aktivatorgranulat eingearbeitet. Zur Granulierung können dem Stand der Technik entsprechend anorganische oder organische Hilfsstoffe verwendet werden, bevorzugt sind filmbildende Materialien wie Tenside, Fettsäuren, Celulosederivate, oder 40 Polymere. Die Granulate können zusätzlich mit einem Coating versehen sein, wodurch zum einen ihre Lagerstabilität erhöht und Wechselwirkungen mit anderen Waschmittelinhaltsstoffen während der Lagerung unterbunden werden können, zum anderen aber auch ihre Auslösekinetik beeinflusst werden kann.

Üblicherweise werden die erfindungsgemäßen Bleichmittelsysteme, bestehend aus Katalysator und Oxidationsmittel und gegebenenfalls Aktivator, in den Wasch- und Reinigungsmitteln in folgenden Konzentrationen eingesetzt:

45 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.-%
 50 Gebißreiniger: 2 bis 20 Gew.-%

Das erfindungsgemäße Bleichmittelsystem kann den Wasch- und Reinigungsmitteln in Form eines Pulvers oder als Granulat zugesetzt werden.

55 Neben dem Bleichmittelsystem enthalten die Wasch- und Reinigungsmittel normalerweise noch oberflächenaktive Verbindungen wie anionischen, nichtionischen, zwitterionischen, amphoterischen oder kationischen Tenside, Builder, Enzyme und Additive.

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, die in Kombination mit den erfindungsgemäßen Bleichmittelsystemen verwendet werden können, sind Phosphate wie Natriumtripolyphosphat, Zeolithe vom Typ A, X und P, Alkalimetallcarbonate und -hydrogencarbonate, amorphe und kristalline Silikate, insbesondere Schichtsilikate wie SKS-6, 7, 9 oder 10 der Hoechst AG oder Disilikate wie sie von Akzo unter dem Handelsnamen Britesil[®] vertrieben werden. Als Co-Builder können u.a. organische Carbonsäuren wie Zitronensäure oder Aminosäuren verwendet werden, daneben aber auch Polymere vom Typ der Polyacrylsäure oder Mischpolymerisate aus Acrylsäure und Maleinsäure oder deren Derivate. Weiterhin können Phosphonat 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.

Beispiele für die Herstellung der Katalysatoren.

Beispiel 1

(μ -Oxo)bis(μ -acetato)bis[N,N,N',N'-tetrakis(2-pyridylmethyl)-1,2-ethylendiamin]-di-mangan IV,IV-perchlorat (Katalysator K1)

Eine Mischung aus 25,5 ml Ethanol und 4,5 ml Wasser wurde durch dreimaliges Anlegen eines Vakuums entgast und mit Argon behandelt, um alle Reste an Sauerstoff zu entfernen, die sonst eine Oxidation von MnII zu MnIV bewirken würden. Zu dieser Mischung wurden 2,47 g (5,82 mmol) N,N,N',N'-Tetrakis(2-pyridylmethyl)-ethylendiamin gegeben. Man erhielt eine gelbe Lösung mit einem pH-Wert von 8,8. Dann wurden 0,96 g (3,6 mmol) Mangantriacetat ($Mn(OAc)_3 \cdot 2H_2O$) zugegeben. Die Lösung wurde braun und wies einen pH-Wert von 6,2 auf. Anschließend wurden 2 g (14,58 mmol) Natriumacetat zugegeben (pH 6,5), dann Perchlorsäure (55 Tropfen) bis zu einem pH-Wert von 5. Nach Zugabe von 3 g (24,48 mmol) Natriumperchlorat fiel bei pH 6,1 ein Niederschlag aus. Die Reaktionsmischung wurde 4 Stunden lang gerührt. Die ausgefallenen Kristalle wurden abgefiltert und unter Stickstoff getrocknet. Man erhielt 3,08 g Rohprodukt der Verbindung (μ -Oxo) bis (μ -acetato)bis[N,N,N',N'-tetrakis-(2-pyridylmethyl)-1,2-ethylendiamin]-di-mangan-IV,IV-perchlorat.

Analyse:	ber.:	Mn 8,39 %	C 51,35 %	H 4,92 %	N 12,83 %	O 17,1 %
	gef.:	Mn 8,4 %	C 48,0 %	H 4,9 %	N 12,7 %	O 17,9 %

Beispiel 2

(μ -Oxo)bis(μ -butyrato)bis[N,N,N',N'-tetrakis(2-pyridylmethyl)-1,2-ethylen-di-amin]dimangan III,IV perchlorat (Katalysator K2)

2,47 (5,82 mmol) N,N,N',N'-Tetrakis-(2-pyridylmethyl)-1,2-ethylendiamin wurden in 30 ml einer Mischung aus Ethanol und Wasser (5:1) gelöst und anschließend $Mn(Acetat)_3 \cdot 2H_2O$ (0,96 g; 3,6 mmol) hinzugegeben. Dann wurde 2,2 g (20 mmol) Natriumbutyrat zugegeben und anschließend 2 ml $HClO_4$ (70 %ig). Es stellte sich ein pH-Wert von 7,5 ein. Dann wurden 3 g (24,48 mmol) $NaClO_4$ zugegeben und diese Mischung wurde 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es bildete sich ein Niederschlag, der abfiltriert, mit einer Ethanol/Wasser-Mischung (85 % EtOH/15 % H_2O) gewaschen und getrocknet wurde. Rohausbeute 2,3 g. Der Feststoff wurde mit 70 ml Aceton behandelt und die Aceton-Lösung von den unlöslichen anorganischen Salzen abfiltriert. Nach Adestillation des Acetons und Umkristallisation mit Ethanol/Wasser 5:1 erhielt man das oben genannte Komplexsalz.

Analyse:	ber.:	Mn 7,5 %	C 49,17 %	H 4,95 %	N 11,47 %
	gef.:	Mn 8,0%	C 44,8 %	H 4,5 %	N 12,1 %

Beispiel 3

Tris(μ -oxo)bis[N,N,N',N'-tetrakis(2-pyridylmethyl)-1,3-diaminopropan-di-mangan-IV,IV-Hexafluorophosphat (Katalysator K3)

5

3,5 g (19 mmol) KPF_6 und 3,86 g (8,8 mmol) N,N,N',N'-tetrakis-(2-pyridylmethyl)-1,3-diaminopropan wurden bei 5°C zu 120 ml einer Äthanol/-Wasser-Mischung (5:1) zugegeben und gerührt. Die Lösung verfärbte sich gelb und es wurden 3,48 g (17,6 mmol) $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zugegeben. Zu der schwach gelben Lösung wurden dann 20 ml H_2O_2 (3 %ig) und 5,2 ml NaOH (20 %ig) zugegeben. Die Temperatur stieg auf 12°C und das Reaktionsgemisch verfärbte sich braun.

10

Die Reaktionsmischung wurde dann 1 Stunde lang auf 5°C gekühlt und dann 2 Stunden bei Raumtemperatur gehalten. Die Lösemittel wurden im Vakuum abdestilliert und das angefallene Rohprodukt wurde mit Aceton behandelt um überschüssiges Mangandioxid zu entfernen.

15

Analyse:	ber.:	C 35,86 %	H 3,75 %	N 9,29 %
	gef.:	C 33,8 %	H 3,2 %	N 8,3 %

20

Beispiel 4

Tris-(μ -oxo)bis[N,N'-bis(2-pyridylmethyl)-N-methylamin]dimangan IV,IV hexafluorophosphat (Katalysator K4)

25

1,74 g (8,8 mmol) $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 1,88 g (8,8 mmol) N,N'-bis-(2-pyridylmethyl)-N-methylamin und 1,75 g (9,5 mmol) KPF_6 wurden in 600 ml einer Mischung aus Ethanol und Wasser (2:1) gelöst. Die Lösung wurde 20 Min. bei Raumtemperatur gerührt und dann im Eisbad auf 5°C gekühlt. Dann wurden 10 ml H_2O_2 (3 %ig) und 2,6 ml einer 20 %igen wäßrigen NaOH-Lösung zugegeben, wobei die Temperatur auf 10°C anstieg und ein Niederschlag ausfiel. Diese Mischung wurde 1 Stunde lang bei 5°C und eine weitere Stunde bei 20°C gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Rohausbeute 6,1 g. Nach dem Trocknen wurde der Feststoff mit Aceton behandelt, wobei MnO_2 als Feststoff zurückblieb. Die Acetonlösung wurde vom unlöslichen MnO_2 abfiltriert und das Aceton abdestilliert. Man erhielt 1,25 g eines grau-grünen Feststoffs.

30

35

Analyse:	ber.:	C 40,9 %	H 3,8 %	N 10,9 %
	gef.:	C 35,0 %	H 3,6 %	N 9,42 %

40

Beispiel 5

(μ -Oxo)bis(μ -butyrato)bis[N,N'-bis(2-pyridylmethyl)-N-methylamin]-di-mangan-IV,IV-perchlorat (Katalysator K5)

45

Eine Mischung von 25,5 ml Ethanol und 4,5 ml Wasser wurde durch dreimaliges Anlegen eines Vakuums und Einleiten von Argon frei von Sauerstoff gemacht. Zu dieser Mischung wurden 1,25 g (5,82 mmol) N,N'-bis(2-pyridylmethyl)-N-methylamin in Form einer Lösung in 25,5 ml Ethanol und 4,5 ml Wasser zugegeben. Der Reaktionsansatz verfärbte sich braun. Dann wurden 0,96 g (3,6 mmol) $\text{Mn}(\text{Acetat})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zugegeben und nachdem sich der Reaktionsansatz dunkelbraun verfärbt hatte, wurden 2,2 g (20 mmol) Natriumbutyrat zugegeben. Dann wurden 1,8 ml HClO_4 (70 %ig) zugegeben, wobei der pH-Wert von 5,0 erreicht wurde, und anschließend 3,0 g (24,48 mmol) NaClO_4 . Nach 4 Stunden wurde der erhaltene Niederschlag abfiltriert, um überschüssiges Mangandioxid zu entfernen. Das Lösemittel wurde aus dem Filtrat abdestilliert und nach Umkristallisation mit 20 ml Isopropanol erhielt man die Titelverbindung als weißen Feststoff.

50

Als Vergleichsverbindungen wurden Mangan(II)sulfat und der 4-zählige Mangankomplex Bis(μ -oxo)bis[N,N'-bis(2-pyridylmethyl)-N,N'-dimethyl-1,2-ethylendiamin]-dimangan(III,IV) Perchlorat (Katalysator V1) verwendet.

55

Anwendungstechnische Beispiele

Beispiel 1: Stabilität von Wasserstoffperoxid in Gegenwart der Katalysatoren

5 0,5 g Natriumperborat-Monohydrat wurden in 1 l Wasser (15°dH) gelöst und auf 20°C temperiert. Nach Zugabe von 4 mg einer Manganverbindung wurde die Wasserstoffperoxidkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit durch jodometrische Titration verfolgt.

Gehalt an Wasserstoffperoxid in der Lösung

10

15

20

25

Zeit	0 min	10 min	20 min	30 min
Katalysator				
ohne Zusatz	100 %	100 %	99 %	99 %
Mn ₂ SO ₄	100 %	75 %	42 %	23 %
K1	100 %	99 %	100 %	99 %
K2	100 %	100 %	99 %	98 %
K5	100 %	100 %	98 %	98 %

30

Die Ergebnisse zeigen, daß die erfindungsgemäßen Katalysatoren im Gegensatz zu freien Manganionen Wasserstoffperoxid nicht unkontrolliert zersetzen.

Beispiel 2: Stabilität von Peressigsäure in Gegenwart der Katalysatoren

35 1 g Natriumpercarbonat und 0,5 g TAED-Pulver (TAED: Tetraacetylenylendiamin) werden zusammen mit 0,01 g der Manganverbindung in 1 l Wasser (15°dH) gegeben, das auf 40°C temperiert ist. Die freigesetzte Menge an Peressigsäure wird in Abhängigkeit von der Zeit durch jodometrische Titration bestimmt.

Gehalt an Peressigsäure in der Lösung

40

45

50

Zeit	0 min	10 min	20 min	30 min
Katalysator				
ohne Zusatz	0 %	88 %	77 %	70 %
Mn ₂ SO ₄	0 %	66 %	37 %	27 %
K1	0 %	88 %	70 %	59 %
K4	0 %	75 %	64 %	56 %

55

Die Ergebnisse zeigen, daß weder die Freisetzung der Persäure noch ihre Stabilität in wäßriger Lösung durch die erfindungsgemäßen Katalysatoren wesentlich beeinflußt werden. Eine unkontrollierte Zersetzung durch Metallspuren findet nicht statt.

EP 0 783 035 A2

Beispiel 3: Waschversuche im Linitestgerät

2 g/l Testwaschmittel (P-frei, WMP, Wäschereiforschung Krefeld) wurden in 200 ml Wasser (15°dH) gelöst. Anschließend wurden 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 wurden bei 40°C in einem Linitest-Gerät der Fa. Haraeus, Hanau, durchgeführt, Waschdauer 30 min. Der Weißgrad der Wäsche wurde anschließend mit einem Elrepho-Gerät (Fa. Datacolor) bestimmt. In einer zweiten Versuchsreihe wurden die Versuche unter Zugabe von 10 mg/l eines Katalysators durchgeführt. In den Ergebnistabelle sind die Remissionsdifferenzen (Wäsche mit Katalysator) - (Wäsche ohne Katalysator) aufgeführt.

Katalysator	ΔRE
ohne	0
K1	+ 5,9
K2	+ 6,5
K3	+ 5,5
K4	+ 5,8
K5	+ 5,2
Mn ₂ SO ₄	+ 4,3
V1	+ 5,0

Die Ergebnisse zeigen die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Katalysatoren auf Basis 3- und 6-zähliger Komplexliganden gegenüber freien Manganionen und dem nicht erfindungsgemäßen Katalysator V1.

Beispiel 4: Waschversuche im Linitestgerät

Die Versuche wurden wie in Beispiel 3 beschrieben durchgeführt. Anstelle der Testanschmutzung Tee (BC-1) wurden Rote Bete und Curry auf Baumwolle (Hersteller Wäschereiforschung Krefeld) verwendet.

Katalysator	Rote Bete ΔRE	Curry ΔRE
ohne	0	0
K1	+ 2,0	+ 0,6
K4	+ 1,1	+ 0,1
K2	+ 4,0	+ 0,9

Durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Katalysatoren lassen sich auch die Bleichergebnisse an den Testanschmutzungen Rote Bete und Curry deutlich steigern.

Beispiel 5: Konzentrationsabhängigkeit der katalysierten Wasserstoffperoxid-Bleiche

Die Waschversuche wurden im Linitestgerät bei 40°C durchgeführt; Waschzeit 30 min. 1,5 g/l WMP wurden in 200 ml Wasser (15°dH) vorgelöst und 0,5 g/l Natriumperborat-Monohydrat hinzugegeben. Vor Beginn der Waschversuche wurden 0; 1,5; 3; 6; 12; 25 mg/l der Katalysatoren hinzugefügt. Die Waschversuche wurden analog Beispiel 3 durchgeführt. In der Tabelle aufgeführt sind die Remissionsdifferenzen ΔRE der Wäschen mit und ohne Katalysator.

5

Katalysator	Katalysator-Konzentration [mg/l]					
	0	1,5	3	6	12	25
K1	0	+ 2,0	+ 2,0	+ 3,2	+ 2,6	+ 2,7
K4	0	+ 2,7	+ 3,0	+ 3,7	+ 5,8	+ 4,6
K2	0	+ 1,6	+ 2,3	+ 3,2	+ 4,8	+ 5,1

10

Die Ergebnisse zeigen, daß die erfindungsgemäßen Katalysatoren bereits in geringsten Konzentrationen eine deutliche Verstärkung der Bleichleistung von Wasserstoffperoxid bewirken.

15

Beispiel 6: Konzentrationsabhängigkeit der katalysierten Peressigsäure-Bleiche

20

Die Versuche wurden analog Beispiel 5 durchgeführt. Zusätzlich wurden jeweils 0,25 g/l TAED zur Waschlauge hinzugegeben. In der folgenden Tabelle sind die jeweiligen Remissionsdifferenzen ΔRE der Wäschen mit und ohne Katalysator aufgeführt.

25

Katalysator	Katalysator-Konzentration [mg/l]				
	0	1,5	3	6	12
K1	0	+ 1,6	+ 2,2	+ 3,0	+ 3,3
K4	0	+ 1,6	+ 2,6	+ 1,5	+ 0,7
K2	0	+ 2,4	+ 2,8	+ 4,5	+ 5,4

30

Die Ergebnisse zeigen, daß die erfindungsgemäßen Katalysatoren bereits in geringsten Konzentrationen eine deutliche Verstärkung der Bleichleistung von Peressigsäure bewirken.

35

Beispiel 7: Einfluß verschiedener Oxidationsmittel auf das Bleichergebnis

Die Waschversuche wurden im Linitestgerät bei 20°C durchgeführt.

40

Wasserhärte: 15°dH
 Waschzeit: 30 min
 Anschmutzung: Tee auf Baumwolle (BC-1)
 Waschmittel: 1,5 g/l WMP-Waschmittel

45

Oxidationssysteme:

PAP: Phthalimidoperoxycaprinsäure (0,5 g/l)
 BOBS: Benzoyloxybenzolsulfonat-Natrium (0,25 g/l) in Kombination mit 0,5 g/l Natriumperborat-Monohydrat
 Caroot: Kaliumperoxomonosulfat (0,5 g/l)

50

In der folgenden Tabelle sind die jeweiligen Remissionsdifferenzen ΔRE der Wäschen mit und ohne Katalysator aufgeführt.

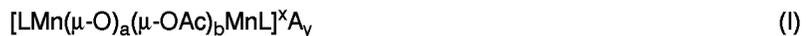
55

Katalysator		Oxidationsmittel		
		PAP	BOBS	Caroat
K1	ohne	+7,1	+6,0	+3,2
	mit	+9,2	+6,5	+5,8
K4	ohne	+7,6	+6,5	+3,7
	mit	+9,1	+7,2	+5,6
K2	ohne	+7,0	+5,9	+3,1
	mit	+9,0	+8,8	+6,7

Die Ergebnisse zeigen, daß die Katalysatoren bereits in geringsten Konzentrationen in der Lage sind, die Bleichleistung verschiedenartiger Oxidationsmittel bei 20°C zu steigern.

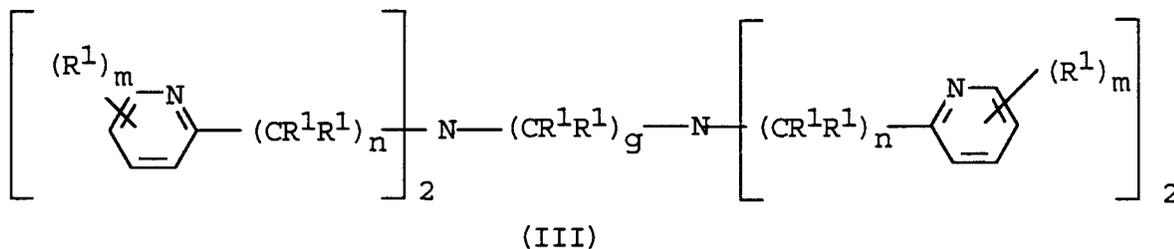
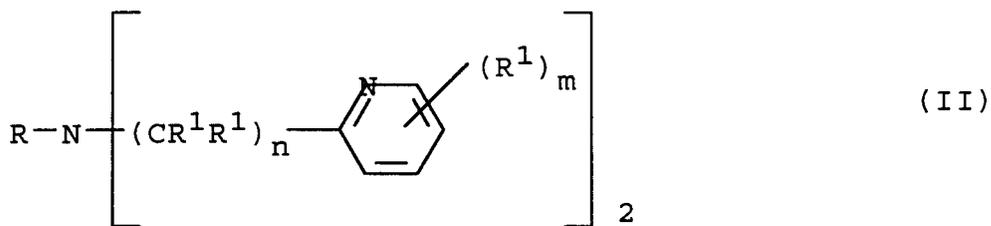
20 **Patentansprüche**

1. Bleichmittelsysteme enthaltend enthaltend Bis- und Tris-(μ-oxo)-di-Mangan-Komplexsalze der Formel I



worin

- Ac eine C₂-C₈-Acylgruppe ist,
- a ist 1, 2 oder 3,
- b ist 0, wenn a 2 oder 3 ist oder b ist 2, wenn a 1 ist,
- x bezeichnet die Anzahl der positiven Ladungen und ist 2 oder 3,
- A ist ein ein- oder zweifach negativ geladenes Anion,
- y bedeutet die für den Ausgleich der positiven Ladungen erforderliche equivalente Menge an Anion A und
- L bedeutet einen Liganden der Formel II



worin R C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl, Phenyl, NH₂, NHR², N(R²)₂, OH, OR² oder COOH, R¹ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl, NH₂, NHR², N(R²)₂, OH, OR², COOH, COOR², Cl, Br, F oder CN, R² C₁-C₁₂-Alkyl oder C₅-C₁₀-Cycloalkyl bedeuten, g 2 oder 3 und m und n Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist.

2. Bleichmittelsysteme nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Verbindungen der Formel I enthalten,

EP 0 783 035 A2

worin alle Substituenten R¹ in den Liganden L Wasserstoff bedeuten und n = 1 ist.

- 5
3. Bleichmittelsysteme nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Verbindungen der Formel I enthalten, worin L einen Liganden der Formel II bedeutet und R C₁-C₄-Alkyl ist.
- 10
4. Bleichmittelsysteme nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Verbindungen der Formel I enthalten, wobei A Cl⁻, Br⁻, J⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻, NCS⁻, PF₆⁻, RSO₃⁻, RSO₄⁻, SO₄²⁻, BPh₄⁻, OAc⁻.
- 15
5. Bleichmittelsysteme nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein anorganisches Peroxid aus der Gruppe der Percarbonate, Perborate, Perphosphate, Persilikate oder Peroxymono- oder disulfate enthalten.
- 20
6. Bleichmittelsysteme nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich einen Bleichaktivator aus der Gruppe der reaktiven Ester, amide, Imide, Anhydride oder Nitrile enthält.
- 25
7. Bleichmittelsysteme nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie den Bleichkatalysator in granulierter Form enthalten.
- 30
8. Bleichmittelsysteme nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie den Bleichkatalysator als Bestandteil eines Bleichaktivatorgranulates enthalten.
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
9. Wasch- und Reinigungsmittel enthaltend ein Bleichmittelsystem gemäß Anspruch 1.