

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 869 171 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
07.10.1998 Patentblatt 1998/41(51) Int. Cl.⁶: C11D 3/395

(21) Anmeldenummer: 98105257.4

(22) Anmeldetag: 24.03.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 05.04.1997 DE 19714122

(71) Anmelder: Clariant GmbH
65929 Frankfurt am Main (DE)(72) Erfinder: Nestler, Bernd, Dr.
65929 Frankfurt (DE)

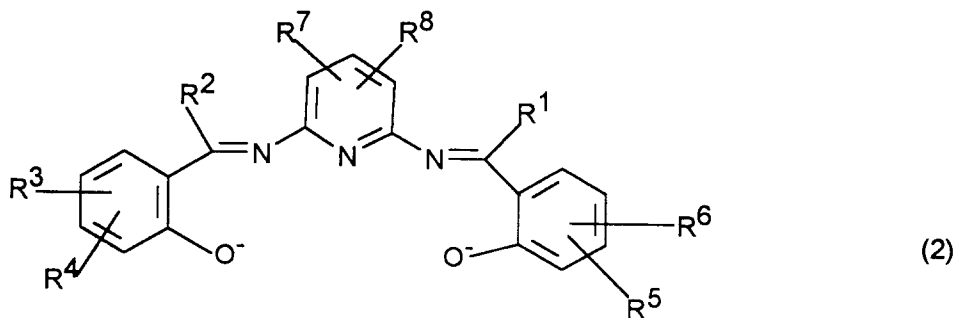
(54) Bleichaktive Metall-Komplexe

(57) Verbindungen der folgenden allgemeinen Formel eignen sich als Aktivatoren für Peroxyverbindungen in Wasch- und Reinigungsmitteln:



wobei

- M Mangan in der Oxidationsstufe II, III, IV, V und/oder VI oder Kobalt in der Oxidationsstufe II und/oder III,
 X eine Koordinations- oder Brückengruppe,
 Y ein Gegenion in der entsprechenden stöchiometrischen Menge zum Ausgleich einer vorhandenen Ladung z, wobei
 z als Ladung des Metall-Komplexes positiv, null oder negativ sein kann,
 n und m unabhängig voneinander ganze Zahlen von 1 bis 4,
 p eine ganze Zahl von 0 bis 15,
 q z/Ladung von Y und
 L einen Liganden der Formel (2)

bedeutet, wobei die Substituenten R¹ bis R⁸ die in der Beschreibung genannte Bedeutung haben.

EP 0 869 171 A2

Beschreibung

Es ist bekannt, daß sich das Bleichvermögen peroxidischer Bleichmittel in Wasch- und Reinigungsmitteln, wie Wasserstoffperoxid, Perboraten, Percarbonaten, Persilikaten und Perphosphaten und somit die Effizienz dieser Bleichmittel zur Entfernung von Tee-, Kaffee-, Obst- oder Rotweinflecken erst bei höheren Temperaturen von deutlich über 60 °C voll entfaltet. Zur Verbesserung der bei niedrigeren Temperaturen, vor allem unter 60 °C, stark herabgesetzten Bleichwirkung können Verbindungen zur Aktivierung der Peroxidbleichmittel eingesetzt werden. Für diesen Zweck wurden eine Reihe von Übergangsmetallsalzen bzw. entsprechende Komplexe mit meist chelatisierenden Verbindungen vorgeschlagen, doch ist die Wirksamkeit eines Metalls bzw. einer speziellen Kombination von Übergangsmetall und Komplexligand nicht voraussagbar.

Solche Metall-Komplexe zur Aktivierung von Peroxyverbindungen sind beschrieben in US 4728455, US 5314635, US 5244594, US 5114611, US 5114606, EP 549272, EP 544519, EP 544490, EP 544440, EP 509787, EP 458398, WO 9615136.

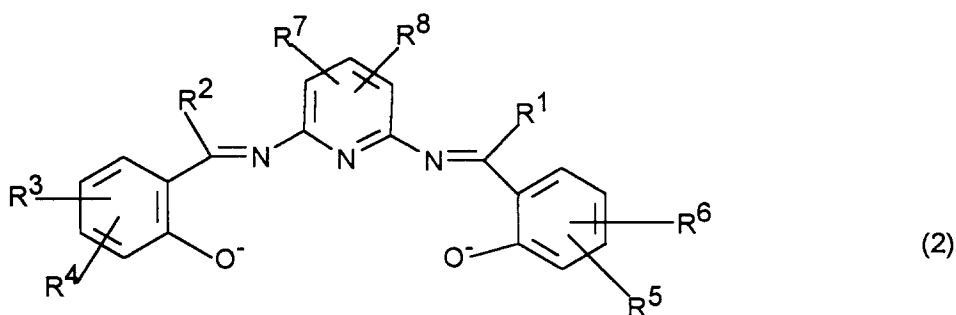
Aus J. Inorg. Nucl. Chem. 1975, Vol. 37, pp. 2005 - 2006 sind auch neutrale Metallkomplexe mit Bis-(2-hydroxybenzyliden)-2,6-pyridindiamin als Ligand bekannt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind bisher nicht bekannte Verbindungen der allgemeinen Formel 1



wobei

M für Mangan in der Oxidationsstufe II, III, IV, V und/oder VI oder Kobalt in der Oxidationsstufe II und/oder III,
 X eine Koordinations- oder Brückengruppe,
 Y ein Gegenion in der entsprechenden stöchiometrischen Menge zum Ausgleich einer vorhandenen Ladung z, wobei
 z als Ladung des Metall-Komplexes positiv, null oder negativ sein kann,
 n und m unabhängig voneinander ganze Zahlen von 1 bis 4
 p eine ganze Zahl von 0 bis 15,
 q z/Ladung von Y
 L einen Liganden der Formel (2)



bedeutet, wobei

R¹, R² unabhängig voneinander Wasserstoff, einen C₁- bis C₁₀-Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest,
 R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁- bis C₃₀-Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylreste, C₁- bis C₄-Alkoxygruppen, substituierte oder unsubstituierte Amino- bzw. Ammoniumgruppen, Halogenatome, Sulfogruppen, Carboxylgruppen, oder Gruppierungen der Formel -(CH₂)_r-COOH, -(CH₂)_r-SO₃H, -(CH₂)_r-PO₃H₂, -(CH₂)_r-OH bedeuten, wobei r eine ganze Zahl von 0 bis 4 und l eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet und die genannten Säuregruppen auch in Salzform vorliegen können, ausgenommen Verbindungen der Formel 1 worin M = Mn, x = H₂O, z = Null und R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ Wasserstoff sind.

X ist vorzugsweise eine der folgenden Gruppen:

F⁻, Cl⁻, Br⁻, SCN⁻, OH⁻, O₂²⁻, O₂⁻, O₂⁻, HOO⁻, R⁹OO⁻, H₂O, SH⁻, CN⁻, OCN⁻, S²⁻, N₃⁻, NH₃, NR⁹₃, NR⁹₂⁻, R⁹O⁻, R⁹COO⁻, R⁹SO₃⁻ und R⁹SO₄⁻, wobei R⁹ jeweils für Wasserstoff, C₁ - bis C₈-Alkyl, Cycloalkyl oder C₆-bis C₁₈-Aryl steht. Das Gegenion Y ist vorzugsweise ein Ion der folgenden Formeln:

- bei positivem z: F⁻, Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻, SCN⁻, PF₆⁻, R⁹SO₄⁻, R⁹COO⁻, R⁹SO₃⁻, BF₄⁻, BPh₄⁻, SO₄²⁻ und SO₄²⁻;

- bei negativem z: Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Al³⁺, NH₄⁺, R⁹NH₃⁺, R⁹₂NH₂⁺, R⁹₃NH⁺ und R⁹₄N⁺,

wobei R⁹ die zuvor genannte Bedeutung hat.

ist vorzugsweise Mangan, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ sind vorzugsweise eine der oben genannten Gruppen, ausgenommen Wasserstoff, und R⁷ und R⁸ sind vorzugsweise Wasserstoff.

Die Liganden der Formel 2 werden hergestellt durch Umsetzung von Salicylaldehyd und 2,6-Diaminopyridin oder deren entsprechend substituierten Derivaten analog zu den Angaben in J. Inorg. Nucl. Chem. 1975, Vol. 37, pp. 2005 - 2006. Die Herstellung der erfindungsgemäßen Metallkomplexe durch Umsetzung von Mn- oder Co-Salzen mit diesen Liganden erfolgt ebenfalls analog zu den Angaben dieser Literaturstelle.

Die erfindungsgemäßen ein- oder mehrkernigen Komplexe der allgemeinen Formel 1 eignen sich hervorragend als Bleich- und Oxidationskatalysatoren, insbesondere in Wasch- und Reinigungsmitteln und bei der Textil- und Papierbleiche. Besonders hervorzuheben sind hier Textilwaschmittel in Form von Pulverwaschmitteln oder als flüssige Formulierungen und Geschirreinigungsmittel. Ein Vorteil der erfindungsgemäßen Bleichkatalysatoren ist hierbei ihre Stabilität gegen Hydrolyse und Oxidation sowie ihre katalytische Wirkung bereits bei niedrigen Temperaturen. Sie verbessern in solchen Formulierungen nicht nur die Bleichwirkung von Wasserstoffperoxid, sondern auch von organischen und anorganischen Peroxy-Verbindungen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß auch ein Verfahren zum Bleichen von verschmutzten Substraten, wobei man das verschmutzte Substrat in wäßriger Bleichflotte mit Peroxyverbindungen und einer wirksamen Menge eines oder mehrerer der erfindungsgemäßen Metall-Komplexe als Bleichkatalysatoren in Kontakt bringt.

Dabei enthält die wäßrige Bleichflotte vorzugsweise diese Metall-Komplexe bezogen auf das Gewicht der Bleichflotte, in einer Menge von 0,001 bis 100 ppm Metall, insbesondere 0,01 bis 50 ppm Metall, vor allem 0,03 bis 20 ppm Metall (ppm bedeutet parts per million, bezogen auf das Gewicht). Höhere Gehalte an Metallkomplexen, etwa bis zu 500 ppm, können bei industriellen Bleichprozessen, beispielsweise auf dem Textil- oder Papiersektor, zweckmäßig sein. Die zuerst genannten niedrigen Metall-Gehalte beziehen sich vornehmlich auf Haushaltstextilwaschmittel.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung dieser Bleichkatalysatoren in bleichenden Wasch- und Reinigungsmitteln. Diese Wasch- und Reinigungsmittel enthalten neben einer Peroxidverbindung oder einer peroxidfreisetzenden Verbindung und dem Bleichkatalysator üblicherweise auch oberflächenaktive Verbindungen und weitere bekannte Inhaltsstoffe.

Geeignete Peroxide bzw. peroxidfreisetzende Verbindungen sind Alkalimetallperoxide, organische Peroxide wie Harnstoff-Wasserstoffperoxid-Addukte, und anorganische Persalze, wie die Alkaliperborate, -percarbonate, -perphosphate, -persilikate und -persulfate. Besonders bevorzugt sind Natriumperborat-Tetrahydrat und insbesondere Natriumperborat-Monohydrat. Natriumperborat-Monohydrat ist wegen seiner guten Lagerbeständigkeit und seiner guten Löslichkeit in Wasser bevorzugt. Natriumpercarbonat kann aus Umweltschutzgründen bevorzugt sein. Alkylhydroperoxide sind eine weitere geeignete Gruppe von Peroxidverbindungen. Beispiele für diese Stoffe sind Cumolhydroperoxid und t-Butylhydroperoxid. Auch aliphatische oder aromatische Mono- oder Dipercarbonsäuren sowie die entsprechenden Salze eignen sich als Peroxyverbindungen. Beispiele hierfür sind Peroxy- α -naphthoesäure, Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, N,N-Phthaloylaminoperoxyacpronsäure, 1,12-Diperoxydodecandisäure, 1,9-Diperoxyazelaissäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxyisophthalsäure, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure und 4,4'-Sulfonylbisperoxybenzoesäure. Weiterhin eignen sich als Peroxyverbindungen anorganische Peroxysäure-Salze, z. B. Kaliummonopersulfat. Mischungen aus zwei oder mehreren dieser Verbindungen sind ebenfalls geeignet.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel-Formulierungen enthalten üblicherweise 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 2 bis 25 Gew.-% an Peroxyverbindungen.

Neben den Peroxyverbindungen können die Wasch- und Reinigungsmittel zusätzlich auch sogenannte Bleichaktivatoren in üblichen Mengen (ca. 1 bis 10 Gew.-%) enthalten.

Beispiele für solche Bleichaktivatoren sind Verbindungen mit quaternären Ammonium-Strukturen wie beispielsweise 2-(N,N,N-Triethylammonio)ethyl-4-sulfophenylcarbonat, N-Octyl-N,N-dimethyl-N-10-carbophenoxydecylammoniumchlorid, 3-(N,N,N-Trimethylammonio)-propyl-Natrium-4-sulfobenzoat und N,N,N-Trimethylammonium-toluyl-oxybenzolsulfonat.

Neben den oben genannten quaternären Ammoniumsalzen sind Ester wie z. B. Acylphenolsulfonate und der Acylalkylphenolsulfonate sowie Acylamide als Bleichaktivator bevorzugt. Von besonderem Interesse sind hierbei die in der

Praxis gerne eingesetzten Verbindungen Natrium-4-benzoyloxybenzol-sulfonat, N,N,N',N'-Tetraacetylenethyldiamin (TAED), Natrium-1-methyl-2-benzoyloxy-benzol-4-sulfonat, Natrium-4-methyl-3-benzoyloxybenzoat, Natriumnonanoxylbenzolsulfonat, Natrium-3,5,5-trimethylhexanoxylbenzol-sulfonat, Benzoylcaprolactam, 2-Phenyl-4H-3,1-benzoxazin-4-on, Glucosepentaacetat und Tetraacetylxylose aber auch Ketone sowie nitrilische Aktivatoren.

Als wirksame Menge der Metall-Komplexe der Formel 1 sind üblicherweise Mengen von 0,0001 bis 0,5 Gew.-% Metall, insbesondere 0,00025 bis 0,25 Gew.-% Metall, vor allem 0,0005 bis 0,1 Gew.-% Metall, bezogen auf das Gewicht der Formulierungen, in diesen Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen enthalten. Diese Mengen können je nach landesüblichen Gepflogenheiten leicht schwanken.

Die oberflächenaktive Substanz in den Wasch- und Reinigungsmitteln kann von Naturprodukten abgeleitet sein, wie etwa Seife, oder ist eine synthetische Verbindung aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen, amphoteren, (zwitterionischen) oder kationischen oberflächenaktiven Substanzen, oder Mischungen aus diesen. Viele geeignete Substanzen sind kommerziell erhältlich, und sind in der Literatur beschrieben, beispielsweise in "Surface active agents and detergents", Vol. 1 und 2, von Schwartz, Perry und Berch. Der Gesamtanteil der oberflächenaktiven Verbindungen kann bis zu 50 Gew.-% betragen, vorzugsweise 1 Gew.-% bis 40 Gew.-%, insbesondere 4 Gew.-% bis 25 Gew.-% des gesamten Wasch- oder Reinigungsmittels betragen.

Synthetische anionische oberflächenaktive Substanzen sind üblicherweise wasserlösliche Alkalimetallsalze organischer Sulfate und Sulfonate mit Alkylresten von etwa 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei der Ausdruck "Alkyl" die Alkylsubstituenten höherer Arylreste einschließt.

Beispiele geeigneter anionischer Detergentien sind Natrium- und Ammoniumalkylsulfonate, speziell die durch Sulfatierung höherer (C_8 bis C_{18}) Alkohole erhaltenen Sulfate; Natrium- und Ammoniumalkylbenzolsulfonate mit einem Alkylrest von C_9 bis C_{20} , insbesondere lineare sekundäre Natriumalkylbenzolsulfonate mit einem Alkylrest von C_{10} bis C_{15} ; Natriumalkylglycerinethersulfate, besonders die Ester der höheren, von Talg- und Kokosnußöl abgeleiteten Alkohole; die Natriumsulfate und -sulfonate der Kokosfettsäuremonoglyceride; Natrium- und Ammoniumsalze der Schwefelsäureester höherer (C_9 bis C_{18}) oxalkylierter, insbesondere der mit Ethylenoxid oxalkylierten Fettalkohole; die Reaktionsprodukte der Veresterung von Fettsäuren mit Isethionsäure und nachfolgender Neutralisierung mit Natriumhydroxid; Natrium- und Ammoniumsalze der Fettsäureamide des Methyltaurins; Alkan-Monosulfonate wie diejenigen aus der Reaktion von α -Olefinen (C_8 - C_{20}) mit Natriumbisulfit und diejenigen aus der Reaktion von Paraffinen mit SO_2 und Cl_2 mit anschließender basischer Hydrolyse, wobei ein Gemisch verschiedener Sulfonate entsteht; Natrium- und Ammoniumdialkylsulfosuccinate mit Alkylresten von C_7 bis C_{12} ; und Olefinsulfonate, die bei der Reaktion von Olefinen insbesondere C_{10} - bis C_{20} - α -Olefinen, mit SO_3 und nachfolgender Hydrolyse der Reaktionsprodukte entstehen. Die bevorzugten anionischen Detergentien sind Natriumalkylbenzolsulfonate mit Alkylresten von C_{15} bis C_{18} , und Natriumalkylether-sulfate mit Alkylresten von C_8 bis C_{18} .

Beispiele für geeignete nichtionische oberflächenaktive Verbindungen, die bevorzugt zusammen mit anionischen oberflächenaktiven Verbindungen benutzt werden, sind insbesondere die Reaktionsprodukte von Alkylenoxiden (gewöhnlich Ethylenoxid) mit Alkylphenolen (Alkylreste von C_5 bis C_{22}), wobei die Reaktionsprodukte im allgemeinen 5 bis 25 Ethylenoxid (EO)-Einheiten im Molekül enthalten; die Reaktionsprodukte aliphatischer (C_8 bis C_{18}) primärer oder sekundärer, linearer oder verzweigter Alkohole mit Ethylenoxid, mit im allgemeinen 6 bis 30 EO, und die Additionsprodukte von Ethylenoxid an Reaktionsprodukte aus Propylenoxid und Ethyldiamin. Andere nichtionische oberflächenaktive Verbindungen sind Alkylpolyglycoside, langkettige tertiäre Aminoxide, langkettige tertiäre Phosphinoxide und Dialkylsulfide.

Amphotere oder zwitterionische oberflächenaktive Verbindungen können ebenfalls in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendet werden, was aber wegen deren hoher Kosten meistens nicht erwünscht ist. Wenn amphotere bzw. zwitterionische Verbindungen verwendet werden, so geschieht das in der Regel in kleinen Mengen in Zusammensetzungen, die hauptsächlich anionische und nichtionische Tenside enthalten.

Auch Seifen können in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendet werden, vorzugsweise mit einem Anteil von weniger als 25 Gew.-%. Sie sind besonders geeignet in geringen Mengen in binären (Seife/nichtionisches Tensid) oder in ternären Mischungen zusammen mit nichtionischen oder gemischten synthetischen anionischen und nichtionischen Tensiden. Die verwendeten Seifen sind bevorzugt die Natriumsalze, und weniger bevorzugt die Kaliumsalze gesättigter und ungesättigter C_{10} - bis C_{24} -Fettsäuren, oder deren Mischungen. Die Anteile solcher Seifen können von 0,5 Gew.-% bis 25 Gew.-% betragen, geringere Mengen von 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% sind im allgemeinen ausreichend zur Schaumkontrolle. Seifenanteile zwischen etwa 2 % und etwa 20 %, besonders zwischen etwa 5 % und etwa 10 %, haben einen positiven Effekt. Dieses ist besonders der Fall in hartem Wasser, wo die Seife als zusätzliche Buildersubstanz dient.

Die Wasch- und Reinigungsmittel enthalten im allgemeinen auch einen Builder. Als Builder kommen in Betracht: Calcium-bindende Stoffe, Fällungsmittel, Calcium-spezifische Ionenaustauscher und deren Mischungen. Beispiele für Calcium-bindende Stoffe umfassen Alkalimetallpolyphosphate, wie Natriumtripolyphosphat; Nitrilotriessigsäure und ihre wasserlöslichen Salze; die Alkalimetallsalze der Carboxymethyloxybernsteinsäure, Ethyldiamintetraessigsäure, Oxydibersteinsäure, Mellithsäure, Benzopolycarbonsäuren, Zitronensäure; und Polyacetalcarboxylate, wie in U. S. Pat.

4144226 und 4146495 offenbart. Beispiele für Fällungsmittel sind Natriumorthophosphat, Natriumcarbonat und Seifen aus langkettigen Fettsäuren.

Beispiele für Ionenaustauscher, die für Calcium spezifisch sind, sind die verschiedenen Arten von wasserunlöslichen, kristallinen oder amorphen Aluminiumsilicate, von denen die Zeolithe die bekanntesten Vertreter sind.

Die Buildersubstanzen können in Mengen von 5 Gew.-% bis 80 Gew.-% vorhanden sein, bevorzugt ist ein Anteil von 10 Gew.-% bis 60 Gew.-%.

Neben den bereits erwähnten Inhaltsstoffen können die Wasch- und Reinigungsmittel konventionelle Zusatzstoffe in Mengen enthalten, die man üblicherweise in solchen Mitteln vorfindet. Beispiele hierfür sind Schaumbildner, wie etwa Alkanolamide, besonders die Monoethanolamide aus Palmkernöl-Fettsäuren und Kokosnuß-Fettsäuren; schaumverhindernde Substanzen, wie etwa Alkylphosphate und -silicone; Vergrauungsinhibitoren und ähnliche Hilfsmittel, wie etwa Natriumcarboxymethylcellulose und Alkyl- oder substituierte Alkylcelluloseether; Stabilisatoren, wie Ethylendiamintetraessigsäure; Weichmacher für Textilien; anorganische Salze, wie Natriumsulfat; und, in üblicherweise kleinen Mengen, fluoreszierende Stoffe, Parfüme, Enzyme wie Proteasen, Cellulasen Lipasen und Amylasen, Desinfektionsmittel und Farbstoffe. Die Bleichkatalysatoren dieser Erfindung können in einer Vielzahl von Produkten eingesetzt werden. Diese umfassen Textilwaschmittel, Textilbleichmittel, Oberflächenreiniger, Toilettenreiniger, Geschirrspülmaschinenreiniger, und auch Gebißreiniger. Die Waschmittel können in fester Form oder flüssiger Form vorliegen.

Es ist aus Gründen der Stabilität und Handhabbarkeit vorteilhaft, die Bleichaktivatoren in Form von Granulaten zu verwenden, die neben dem Bleichkatalysator ein Bindemittel enthalten. Verschiedene Methoden, solche Granulate herzustellen, sind in der Patentliteratur beschrieben, so beispielsweise in Kanada Pat. Nr. 1102966, GB 1561333, US 4087369, EP 240057, EP 241962, EP 101634 und EP 62523.

Die die erfindungsgemäßen Bleichkatalysatoren enthaltenden Granulate werden im allgemeinen der Waschmittelzusammensetzung zusammen mit den anderen, trockenen Bestandteilen wie etwa Enzymen, anorganischen Peroxidbleichmitteln zugesetzt. Die Waschmittelzusammensetzung, zu der die Katalysatorgranulate zugegeben werden, kann auf verschiedenen Wegen erhalten werden, wie etwa Mischen der trockenen Komponenten, Extrudieren, Sprühtrocknung.

In einer weiteren Ausführungsform sind die erfindungsgemäßen Bleichkatalysatoren besonders geeignet für nicht-wäßrige flüssige Waschmittel, zusammen mit einer bleichenden Peroxidverbindung, etwa Natriumperborat, um dem Waschmittel ein großes Reinigungsvermögen für Gewebe und Textilien zu verleihen. Derartige nicht-wäßrige, flüssige Waschmittel, die pastöse und gelatinöse Detergentien zusammensetzungen mit einschließen, sind beispielsweise in US 2864770, US 2940938, US 4772412, US 3368977, GB 1205711, GB 1370377, GB 1270040, GB 1292352, GB 2194536, DE 2233771, EP 28849 beschrieben. Es handelt sich dabei um Zusammensetzungen in Form eines nicht-wäßrigen, flüssigen Mediums, in dem eine feste Phase dispergiert sein kann. Das nicht wäßrige, flüssige Medium kann eine flüssige, oberflächenaktive Substanz sein, vorzugsweise eine nichtionische oberflächenaktive Substanz, ein nicht polares flüssiges Medium wie etwa flüssiges Paraffin, ein polares Lösungsmittel, wie etwa Polyole, zum Beispiel Glycerin, Sorbitol, Ethylenglycol, eventuell in Verbindung mit niedermolekularen einwertigen Alkoholen wie Ethanol oder Isopropanol oder Mischungen daraus.

Die feste Phase kann aus Buildersubstanzen, Alkalien, abrasiven Stoffen, Polymeren und festen ionischen oberflächenaktiven Verbindungen, Bleichmitteln, fluoreszierenden Stoffen und anderen üblichen festen Inhaltsstoffen bestehen.

Die folgenden Beispiele sollen einen Überblick über die Ausführungsformen der Erfindung geben.

Beispiel 1: Bis(3,5-di-tert.butyl-2-hydroxybenzyliden)-2,6-pyridindiamin-Mangan-Komplex

Eine Lösung von 23,7 g 3,5-Ditert.butyl-2-hydroxybenzaldehyd in 100 ml Ethanol wurde mit 5,57 g 2,6-Diaminopyridin versetzt und die erhaltene Lösung zwei Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der ausgefallene Feststoff wurde abgetrennt, mit Isopropanol gewaschen und getrocknet, dabei wurden 19,6 g Bis(3,5-ditert.butyl-2-hydroxybenzyliden)-2,6-pyridindiamin erhalten. 3,25 g der so erhaltenen Verbindung wurden in einem Gemisch aus 300 ml Ethanol und 105 ml Dimethylformamid gelöst und portionsweise 1,47 g Mangan-(II)-acetat (Tetrahydrat) zugegeben. Nach zweistündigem Rühren in der Siedehitze wurde das Solvens am Rotationsverdampfer (Wasserstrahlvakuum) entfernt und der Rückstand mit Ethanol gewaschen. Es wurden 3,60 g Bis(3,5-ditert.butyl-2-hydroxybenzyliden)-2,6-pyridindiamin-Mangan-Komplex in Form eines gelb-braunen amorphen Feststoffs erhalten.

In analoger Weise werden die folgenden Metallkomplexe hergestellt. Soweit diese Metallkomplexe Kobalt enthalten, wurden diese Verbindungen ausgehend von Kobalt-(II)-acetat in Form des Tetrahydrats hergestellt:

Beispiel 2: Bis(3,5-ditert.butyl-2-hydroxybenzyliden)-2,6-pyridindiamin-Kobalt-Komplex

Beispiel 3: Bis(2-hydroxybenzyliden)-2,6-pyridindiamin-Mangan-Komplex

- Beispiel 4: Bis(2-hydroxybenzyliden)-2,6-pyridindiamin-Kobalt-Komplex
- Beispiel 5: Bis(2-hydroxy-3-methoxybenzyliden)-2,6-pyridindiamin-Mangan-Komplex
- 5 Beispiel 6: Bis(2-hydroxy-3-methoxybenzyliden)-2,6-pyridindiamin-Kobalt-Komplex
- Beispiel 7: Bis(2-hydroxy-4-methoxybenzyliden)-2,6-pyridindiamin-Mangan-Komplex
- Beispiel 8: Bis(2-hydroxy-4-methoxybenzyliden)-2,6-pyridindiamin-Kobalt-Komplex
- 10 Beispiel 9: Bis(2-hydroxy-4-diethylaminobenzyliden)-2,6-pyridindiamin-Mangan-Komplex
- Beispiel 10: Bis(2-hydroxy-4-diethylaminobenzyliden)-2,6-pyridindiamin-Kobalt-Komplex
- 15 Beispiel 11: Bis(2-hydroxy-5-nitrobenzyliden)-2,6-pyridindiamin-Mangan-Komplex
- Beispiel 12: Bis(2-hydroxy-5-nitrobenzyliden)-2,6-pyridindiamin-Kobalt-Komplex

Bleichversuche

20 Durch Zusammengeben von 200 ml einer wäßrigen Lösung Referenzwaschmittel WMP (Wäschereiforschungsinstitut Krefeld, 5 g/l in Wasser mit 15° dH), 150 mg Natriumperborat-Monohydrat, 50 mg Tetraethylendiamin (TAED) und 2 mg des jeweiligen Katalysators wurde eine Bleichmittelzusammensetzung hergestellt. Mit dieser Zusammensetzung wurde mit schwarzem Tee verschmutzte Gewebestücke (BC-1-Tee auf Baumwolle, Wäschereiforschungsinstitut Krefeld) in einem Linitest-Gerät (Heraeus) einer Behandlung bei einer Temperatur von 40 °C unter isothermen Waschbedingungen unterworfen. Nach einer dreißigminütigen Waschzeit wurden die Gewebestücke mit Wasser gespült, getrocknet und gebügelt; anschließend wurde die Bleichwirkung durch eine Bestimmung der Differenzen $\Delta R_{(KAT-TAED)}$ der Remissionen vor und nach dem Bleichen mittels eines Weißgrad-Meßgerätes ELREPHO 2000 (Firma Datacolor) quantifiziert. Aus diesen $\Delta R_{(KAT-TAED)}$ -Werten und den in Kontrollversuchen ohne Bleichkatalysator ermittelten $\Delta R_{(TAED)}$ -Werten wurden die in Tabelle 1 aufgelisteten $\Delta\Delta R$ -Werte berechnet, die einen direkten Maßstab für die durch den Zusatz an Katalysator hervorgerufene Verbesserung der Bleichwirkung darstellen:

30 $\Delta\Delta R = \Delta R_{(Kat-TAED)} - \Delta R_{(TAED)}$

Tabelle 1

Katalysator aus Beispiel-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$\Delta\Delta R$	3,9	2,3	3,1	1,7	2,5	0,7	2,3	2,2	2,8	0,9	2,9	2,2

40 Weitere vorteilhafte Eigenschaften der beschriebenen Komplexe sind geringe Farbschädigung und geringe Faserschädigung.

Patentansprüche

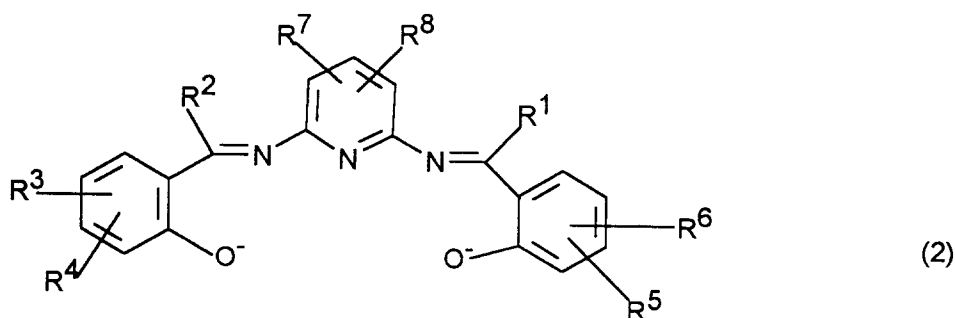
- 45 1. Verbindungen der allgemeinen Formel 1



wobei

- 50 M Mangan in der Oxidationsstufe II, III, IV, V und/oder VI oder Kobalt in der Oxidationsstufe II und/oder III,
 X eine Koordinations- oder Brückengruppe,
 Y ein Gegenion in der entsprechenden stöchiometrischen Menge zum Ausgleich einer vorhandenen Ladung z, wobei
- 55 z als Ladung des Metall-Komplexes positiv, null oder negativ sein kann,
 n und m unabhängig voneinander ganze Zahlen von 1 bis 4,
 p eine ganze Zahl von 0 bis 15,
 q z/Ladung von Y

L einen Liganden der Formel (2)



bedeutet, wobei

20 R^1, R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff, einen C_1 - bis C_{10} -Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest,
 $R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$ unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_{30} -Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylreste, C_1 -
 bis C_4 -Alkoxygruppen, substituierte oder unsubstituierte Amino- bzw. Ammoniumgrup-
 pen, Halogenatome, Sulfogruppen, Carboxylgruppen, oder Gruppierungen der Formel -
 (CH₂)_r-COOH, -(CH₂)_r-SO₃H, -(CH₂)_r-PO₃H₂, -(CH₂)₁-OH bedeuten, wobei r eine ganze
 25 Zahl von 0 bis 4 und l eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet und die genannten Säure-
 gruppen auch in Salzform vorliegen können, ausgenommen Verbindungen der Formel 1
 worin M = Mn, x = H₂O, z = Null und $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ und R^8 Wasserstoff sind.

30 2. Verbindungen der Formel 1 nach Anspruch 1, wobei $X F^-, Cl^-, Br^-, SCN^-, OH^-, O_2^{2-}, O_2^-, HOO^-, R^9OO^-, H_2O,$
 $SH^-, CN^-, OCN^-, S^{2-}, N_3^-, NH_3, NR^9_3, NR^9_2, R^9O^-, R^9COO^-, R^9SO_3^-,$ und $R^9SO_4^-$, ist wobei R^9 jeweils Wasserstoff,
 C_1 - bis C_8 -Alkyl, Cycloalkyl oder C_6 - bis C_{18} -Arylrest bedeutet.

35 3. Verbindungen der Formel 1 nach Anspruch 1 wobei das Gegenion $Y F^-, Cl^-, Br^-, NO_3^-, ClO_4^-, SCN^-, PF_6^-, R^9SO_4^-$
 $, R^9COO^-, R^9SO_3^-, BF_4^-, BPh_4^-, SO_4^{2-}$ und $SO_4^{2-}; Li^+ Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Al^{3+}, NH_4^+, R^9NH_3^+, R^9_2NH_2^+, R^9_3NH^+$
 und $R^9_4N^+$ bedeutet und R^9 die in Anspruch 2 genannte Bedeutung hat.

4. Verbindungen der Formel 1 nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei M Mangan in der Oxidationsstufe II, III, IV, V oder
 VI bedeutet, m und n jeweils für die Zahl 1 stehen und p eine ganze Zahl von 0 bis 3 bezeichnet.

40 5. Verbindungen der Formel 1 nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei M Mangan in der Oxidationsstufe II oder III bedeu-
 tet, m und n jeweils für die Zahl 1 stehen und p eine ganze Zahl von 0 bis 3 bezeichnet.

6. Verbindungen der Formel 1 nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei M Mangan in der Oxidationsstufe II, III, IV, V
 und/oder VI bedeutet m für die Zahl 2, n für die Zahl 1 oder 2 und p für eine ganze Zahl von 0 bis 5 steht.

45 7. Verbindungen der Formel 1 nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei M Mangan in der Oxidationsstufe II und/oder III
 bedeutet, m für die Zahl 2, n für die Zahl 1 oder 2 und p für eine ganze Zahl von 0 bis 5 steht.

8. Verbindungen der Formel 1 nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei M Kobalt in der Oxidationsstufe II oder III bedeu-
 50 tet, m und n jeweils für die Zahl 1 stehen und p eine ganze Zahl von 0 bis 3 bedeutet.

9. Verbindungen der Formel 1 nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei M Kobalt in der Oxidationsstufe II oder III bedeu-
 tet, m und n jeweils für die Zahl 1 stehen und p Null ist.

55 10. Verwendung der Verbindungen der Formel 1 gemäß Anspruch 1 als Bleich- und Oxidationskatalysatoren.

11. Verwendung der Verbindungen der Formel 1 gemäß Anspruch 1 als Bleich- und Oxidationskatalysatoren in Wasch-
 und Reinigungsmitteln und bei der Textil- und Papierbleiche.