



(11) **EP 3 409 753 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
05.12.2018 Patentblatt 2018/49

(51) Int Cl.:
C11D 3/04 (2006.01) C11D 3/12 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **18172235.6**

(22) Anmeldetag: **15.05.2018**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

(72) Erfinder:
• **Haetzelt, Andre**
40591 Düsseldorf (DE)
• **Dzierbinski, Adam**
52070 Aachen (DE)
• **Hausoul, Peter**
6371 GE Landgraaf (NL)
• **Palkovits, Regina**
52074 Aachen (DE)
• **Jung, Sean**
40789 Monheim am Rhein (DE)

(30) Priorität: **01.06.2017 DE 102017209335**

(71) Anmelder: **Henkel AG & Co. KGaA**
40589 Düsseldorf (DE)

(54) **BLEICHVERSTÄRKUNG BEIM WASCHEN UND REINIGEN**

(57) Die Oxidations- und Bleichleistung beim Waschen von Textilien und beim Reinigen harter Oberflächen, insbesondere bei niedrigen Temperaturen sollte verbessert werden. Dies gelang im Wesentlichen durch den Einsatz bestimmter Polyoxometallate.

EP 3 409 753 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von bestimmten Polyoxometallaten zur Aktivierung von molekularem Sauerstoff in Zusammenhang mit dem Bleichen von Anschmutzungen beim Waschen von Textilien, sowie Wasch- und Reinigungsverfahren, bei denen derartige Polyoxometallate eingesetzt werden.

[0002] Anorganische Persauerstoffverbindungen, insbesondere Wasserstoffperoxid und feste Persauerstoffverbindungen, die sich in Wasser unter Freisetzung von Wasserstoffperoxid lösen, wie Natriumperborat und Natriumcarbonat-Perhydrat, werden seit langem als Oxidationsmittel zu Desinfektions- und Bleichzwecken verwendet. Die Oxidationswirkung dieser Substanzen hängt in verdünnten Lösungen stark von der Temperatur ab; so erzielt man beispielsweise mit H_2O_2 oder Alkaliperborat in alkalischen Bleichflotten erst bei Temperaturen oberhalb von etwa 80°C eine ausreichend schnelle Bleiche verschmutzter Textilien. Bei niedrigeren Temperaturen kann die Oxidationswirkung der anorganischen Persauerstoffverbindungen durch Zusatz sogenannter Bleichaktivatoren verbessert werden, die in der Lage sind, unter den angesprochenen Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäuren zu liefern und für die zahlreiche Vorschläge, vor allem aus den Stoffklassen der N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin, acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Hydrotriazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid und Alkylbernsteinsäureanhydride, Carbonsäureester, insbesondere Natriumnonanoyloxy-benzolsulfonat, Natrium-isononanoyloxy-benzolsulfonat, O-acylierte Zuckerderivate, wie Pentaacetylglukose, und N-acylierte Lactame, wie N-Benzoylcaprolactam, in der Literatur bekannt geworden sind. Durch Zusatz dieser Substanzen kann die Bleichwirkung wäßriger Peroxidflotten so weit gesteigert werden, daß bereits bei Temperaturen um 60°C im Wesentlichen die gleichen Wirkungen wie mit der Peroxidflotte allein bei 95°C eintreten.

[0003] Im Bemühen um energiesparende Wasch- und Bleichverfahren gewinnen in den letzten Jahren Anwendungstemperaturen deutlich unterhalb 60°C , insbesondere unterhalb 45°C bis herunter zur Kaltwassertemperatur an Bedeutung.

[0004] Bei niedrigen Temperaturen läßt die Wirkung der bisher bekannten Aktivatorverbindungen in der Regel erkennbar nach.

[0005] Aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 761 809 A1 sind Bleichmittel bekannt, die Persauerstoffverbindungen und Polyoxometallate als Bleichkatalysatoren enthalten, wobei in den Polyoxometallaten Mo, W, Nn, Ta und/oder V enthalten sein müssen und zusätzlich Übergangsmetalle der 2. und 8. Nebengruppe enthalten sein können. Konkret offenbart sind $(\text{Na}/\text{N}(\text{CH}_3)_4)_8[\text{MnMo}_6\text{O}_{24}]$, $\text{K}_4[\text{MnMo}_6\text{O}_8(\text{OH})_6]$, $(\text{NH}_4)_{10}[\text{Mn}_3\text{Sb}_2\text{W}_{19}\text{O}_{68}]$, $\text{Na}_{17}[\text{Mn}_2\text{Se}_6\text{W}_{24}\text{O}_{94}\text{Cl}]$, $\text{Na}_2(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2[\text{Mn}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_{12}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Na}/\text{K})_{10}[\text{Mn}_3\text{Se}_2\text{W}_{18}\text{O}_{66}]$, $\text{Na}_8[\text{MnW}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_6[\text{MnW}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_7[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}]$, und $\text{K}_7[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}]$.

[0006] Aus der internationalen Patentanmeldung WO 97/07886 A1 sind peroxidische Verbindungen und/oder Sauerstoff aktivierende Mangankatalysatoren einer allgemeinen Formel $(\text{Q})_q (\text{Mn}_p \text{A}_a \text{X}_x \text{Y}_y \text{M}_m \text{O}_d \text{Z}_z (\text{H}_2\text{O})_b) \cdot c \text{H}_2\text{O}$ bekannt, in der Q für H, Li, K, Na, Rb, Cs, Ca, Mg, Sr, Ba, Al, $\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$ und/oder $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$ mit R^1 , R^2 , R^3 und $\text{R}^4 = \text{H}$ oder C_1 - C_{20} -Alkyl, C_5 - C_8 -Cycloalkyl oder Aryl steht; q im Bereich von 1 bis 60 liegt; p im Bereich von 0,1 bis 10 liegt; A für eines oder mehrere Übergangsmetalle der 2. bis 8. Nebengruppe außer Zn steht; X für Ga, B, P, Si, Ge, As, F, Cl, Br und/oder J steht; Y für Sb, S, Se, Te oder Bi steht; y im Bereich von 0,1 bis 10 liegt; M für Mo, W, Nb, Ta und/oder V steht; m im Bereich von 0,5 bis 60 liegt; Z für eines oder mehrere Anionen steht; a, x und z jeweils im Bereich von 0 bis 10 liegen; d für die zum Ladungsausgleich notwendige Anzahl von Sauerstoffatomen steht; und b und c Zahlen im Bereich von 0 bis 50 sind.

[0007] Die internationale Patentanmeldung WO 99/28426 A1 betrifft Zusammensetzungen, die einen Bleichwirkstoff und als Bleichkatalysator ein Polyoxocobaltat mit Keggin-, Dawson- oder Finke-Struktur enthalten.

[0008] Die internationale Patentanmeldung WO 00/39264 A1 betrifft ein Bleichverfahren unter Einsatz einer Bleichzusammensetzung, die ein Polyoxometallat enthält, und Luft als primärer Quelle für Sauerstoffatome. Konkret offenbart sind die Polyoxometallate NaWO_4 , $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, α - und γ - $\text{K}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$, β - $\text{Na}_{10}\text{SiW}_9\text{O}_{34}$, α - $\text{K}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$, $\text{K}_7\text{SiVMnW}_{10}\text{O}_{39}$, $\text{K}_8[\text{P}_2\text{CuW}_{17}\text{O}_{62}\text{H}_2]$, $\text{K}_8[\text{P}_2\text{CuW}_{17}\text{O}_{62}\text{H}_2]$, $\text{K}_{10}[\alpha\text{-}2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]$, $\text{Cs}_5\text{NbSiW}_{11}\text{O}_{40}$, $\text{K}_5(\text{NbO}_2)\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$, $((\text{CH}_3)_3\text{NH})_4(\text{NbO}_2)\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$, $\text{K}_7\text{Mo}_2\text{VSiW}_9\text{O}_{40}$, $\text{K}_7\text{VMnSiW}_{10}\text{O}_{39}$ und $\text{K}_7\text{VCoSiW}_{10}\text{O}_{39}$.

[0009] 10-Molybdo-2-vanadophosphorsäure und ihre Herstellung sind in G.A. Tsigdinos, C-J. Hallada, Inorg. Chem. 7, 1068, 437-441 beschrieben.

[0010] Die vorliegende Erfindung hat die Verbesserung der Oxidations- und Bleichwirkung von beim Waschen von Textilien oder beim Reinigen harter Oberflächen eingesetzter Flotten, insbesondere bei niedrigen Temperaturen im Bereich von ca. 10°C bis 45°C , zum Ziel.

[0011] Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Polyoxometallaten, ausgewählt aus der Gruppe umfassend umfassend oxometallische Polyeder-Basiseinheiten MO_x mit $x = 5$ oder 6 , in denen M frühe Übergangsmetalle umfassend die Elemente der Gruppen 3 bis 6 des Periodensystems, insbesondere der Gruppen 5 und 6 und vorzugsweise V, Cr, Mo, und W repräsentiert, die gegebenenfalls anteilig durch spätere Übergangsmetalle umfassend die Elemente der Gruppen 3 bis 12, insbesondere der Gruppen 5 bis 10 des Periodensystems substituiert worden sein können, wobei

die oxometallischen Polyeder um ein zentrales Heteroatom aus der Gruppe umfassend die Elemente der Gruppen 13 bis 17, insbesondere von Gruppe 14 bis 16 des Periodensystems herum zu einem Cluster angeordnet sein können, und deren Mischungen, zur Aktivierung von molekularem Sauerstoff, insbesondere Luftsauerstoff, beim Waschen von Textilien oder Reinigen harter Oberflächen. Ein zweiter Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von diesen

5 Polyoxometallaten zur Verstärkung der Reinigungsleistung von Wasch- oder Reinigungsmitteln in wässriger, insbesondere tensidhaltiger Flotte in Anwesenheit einer gasförmigen Phase, die neben der flüssigen Phase der Flotte vorliegt und molekularen Sauerstoff, insbesondere Luftsauerstoff, enthält.

[0012] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Polyoxometallaten, ausgewählt aus der Gruppe umfassend umfassend oxometallische Polyeder-Basiseinheiten MO_x mit $x = 5$ oder 6 , in denen M frühe Übergangsmetalle umfassend die Elemente der Gruppen 3 bis 6 des Periodensystems, insbesondere der Gruppen 5 und 6 und vorzugsweise V, Cr, Mo, und W repräsentiert, die gegebenenfalls anteilig durch spätere Übergangsmetalle umfassend die Elemente der Gruppen 3 bis 12, insbesondere der Gruppen 5 bis 10 des Periodensystems substituiert worden sein können, wobei die oxometallischen Polyeder um ein zentrales Heteroatom aus der Gruppe umfassend die Elemente der Gruppen 13 bis 17, insbesondere von Gruppe 14 bis 16 des Periodensystems herum zu einem Cluster angeordnet sein können, und deren Mischungen, zum Bleichen von Farbanschmutzungen beim Waschen von Textilien in wässriger, insbesondere tensidhaltiger, Flotte, oder in wässrigen, insbesondere tensidhaltigen, Reinigungslösungen für harte Oberflächen, insbesondere für Geschirr, zum Bleichen von gefärbten Anschmutzungen, insbesondere von Tee, in Anwesenheit einer gasförmigen Phase, die neben der flüssigen Phase der Flotte vorliegt und molekularen Sauerstoff, insbesondere Luftsauerstoff, enthält. Die Formulierung "Bleichen von Anschmutzungen" ist dabei in ihrer weitesten Bedeutung zu verstehen und umfaßt sowohl das Bleichen von sich auf dem Textil befindendem gefärbten Schmutz, das Bleichen von in der Waschlote befindlichem, vom Textil abgelösten gefärbten Schmutz als auch das oxidative Zerstören von sich in der Waschlote befindenden Textilfarben, die sich unter den Waschbedingungen von Textilien ablösen, bevor sie auf andersfarbige Textilien aufziehen können.

[0013] Das Polyoxometallat wird vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend $Na_5[Mo_6O_{24}] \cdot 3 H_2O$, $K_5[SiW_{11}VO_{40}] \cdot 12 H_2O$, $Na_5PMo_{10}V_2O_{40}$ und Mischungen aus mindestens zweien von diesen.

[0014] Die erfindungsgemäße Verwendung besteht in wesentlichen darin, Bedingungen zu schaffen, unter denen der insbesondere über die Darreichungsform Luft bereitgestellte molekulare Sauerstoff und das genannte Polyoxometallat miteinander reagieren können, mit dem Ziel, stärker oxidierend wirkende Folgeprodukte zu erhalten. Solche Bedingungen liegen insbesondere dann vor, wenn das Polyoxometallat in einem wässrigen System vorliegt und neben der flüssigen Phase dieses wässrigen Systems eine gasförmige Phase, beispielsweise Luft, vorliegt, die molekularen Sauerstoff enthält. Dieser kann durch die Grenzfläche zur flüssigen Phase in das wässrige System eindringen und dort oder an der genannten Grenzfläche mit dem Polyoxometallat ein stärker oxidierendes Folgeprodukt bilden. Mittels Durchmischung der flüssigen und der gasförmigen Phase kann die Bildung des stärker oxidierenden Folgeprodukts noch verstärkt werden. Der Einsatz unter Umgebungsdruck und -temperatur stehender Luft ist möglich. Allerdings kann die Bildung des stärker oxidierenden Folgeprodukts durch den Einsatz einer höheren Konzentration an molekularem Sauerstoff aufweisenden Gasphase und/oder einer molekularen Sauerstoff enthaltenden Gasphase unter erhöhtem Druck gewünschtenfalls verstärkt und/oder beschleunigt werden. Wenn eine nicht bei Normaldruck oder üblichem Umgebungsdruck vorliegende Gasphase eingesetzt wird, ist ein Druck bis 100 bar, insbesondere im Bereich von 10 bar bis 80 bar, bevorzugt. Die das Polyoxometallat enthaltende Flotte kann daneben übliche Bestandteile von Wasch- oder Reinigungsmitteln enthalten, die in üblicher Weise aus dem Einbringen von derartigen Mitteln in die Flotte stammen. Da die bleichende Wirkung der Flotte durch das Zusammenwirken des genannten Polyoxometallats mit molekularem Sauerstoff verstärkt wird, können die bei der Zubereitung der Flotte zum Einsatz kommenden Wasch- oder Reinigungsmittel frei von Persauerstoffverbindungen sein. Gewünschtenfalls kann die Bildung des stärker oxidierenden Folgeprodukts beschleunigt werden, wenn man von einer gegebenenfalls wasch- oder reinigungsmittelhaltigen Flotte ausgeht, die soviel an H_2O_2 oder in Wasser H_2O_2 -liefernder Substanz enthält, dass deren Konzentration (berechnet als H_2O_2) in der Flotte 0,01 mmol/l bis 0,5 mmol/l, insbesondere 0,06 mmol/l bis 0,12 mmol/l beträgt. Durch die Reaktion mit dem Polyoxometallat wird das H_2O_2 oder die in Wasser H_2O_2 -liefernde Substanz verbraucht, muss aber nicht ersetzt werden, da stärker oxidierendes Folgeprodukt nach dessen Abreaktion mit zu bleichenden Anschmutzungen im Sinne eines Kreislaufs mit Hilfe von molekularem Sauerstoff neu gebildet wird. In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung ist das neben dem Polyoxometallat in der Flotte eingesetzte Wasch- oder Reinigungsmittel daher frei von Persauerstoffverbindungen oder enthält nur so viel an H_2O_2 oder in Wasser H_2O_2 -liefernder Substanz, dass deren Konzentration (berechnet als H_2O_2) in der Flotte 0,01 mmol/l bis 0,5 mmol/l, insbesondere 0,06 mmol/l bis 0,12 mmol/l beträgt. Da sich die eingesetzte Persauerstoffverbindung nicht zur Gänze gleichzeitig löst und das H_2O_2 in der Flotte wie geschildert abreakt, ist der Versuch, die Konzentration des H_2O_2 in der zum Waschen oder Reinigen eingesetzten Flotte zu messen, wenig zweckmäßig; die vorstehend angegeben Konzentrationsbereiche beziehen sich daher auf die rechnerisch aus der Gesamtmenge von zugegebenem Mittel freisetzbare H_2O_2 .

[0015] Weitere Gegenstände der Erfindung sind ein Verfahren zum Waschen von Wäsche und ein Verfahren zum Reinigen harter Oberflächen, umfassend die Verfahrensschritte (a) Bereitstellen einer wässrigen Flotte, enthaltend das

genannte Polyoxometallat, und (b) In-Kontakt-Bringen dieser Flotte mit zu waschenden Textilien oder zu reinigenden harten Oberflächen in Anwesenheit einer gasförmigen Phase, die neben der flüssigen Phase der wässrigen Flotte vorliegt und molekularen Sauerstoff, insbesondere Luftsauerstoff, enthält. Vorzugsweise stellt man den Kontakt zwischen der wässrigen Flotte und dem zu waschenden oder zu reinigenden Gegenstand bei Temperaturen im Bereich von 20 °C bis 95 °C, insbesondere von 30 °C bis 60 °C, her. Insbesondere bei maschineller Anwendung müssen die Verfahrensschritte (a) und (b) nicht nacheinander ausgeführt werden, sondern ergeben sich bei Einbringen des zu reinigenden Gutes in die Maschine und anschließendes Einspülen eines Mittels, welches das Polyoxometallat enthält, mit Wasser gleichzeitig. Vorzugsweise bleibt der zu waschende oder zu reinigende Gegenstand über einen Zeitraum von 15 Minuten bis 2,5 Stunden, insbesondere von 45 Minuten bis 1,5 Stunden, mit der wässrigen Flotte in Kontakt. Die erfindungsgemäßen Verfahren können manuell oder mit Hilfe üblicher Vorrichtungen, beispielsweise Waschmaschinen oder Geschirrspülmaschinen, ausgeführt werden. Im Rahmen einer erfindungsgemäßen Verwendung und eines erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Einsatzmengen an Polyoxometallat so gewählt, dass dessen Konzentration in der Flotte vorzugsweise im Bereich von 0,05 µmol/l bis 5 µm/l, insbesondere 0,1 µmol/l bis 0,12 µmol/l liegt. Die oben genannten Konzentrationen an H₂O₂ oder in Wasser H₂O₂-liefernder Substanz in der Flotte gelten auch für bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Verfahren.

[0016] Die im Rahmen der Erfindung zum Einsatz kommende Flotte weist vorzugsweise einen pH-Wert im Bereich von pH 6 bis pH 14, insbesondere von pH 8,5 bis pH 12 auf.

[0017] Wasch- und Reinigungsmittel, die als insbesondere pulverförmige Feststoffe, in nachverdichteter Teilchenform, als homogene Lösungen oder als Suspensionen beziehungsweise Dispersionen vorliegen können, können außer der erfindungsgemäß verwendeten bleichverstärkenden Verbindung im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. In festen Mitteln, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, sind in der Regel 0,0005 Gew.-% bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,00076 Gew.-% bis 0,4 Gew.-%, und insbesondere 0,0015 Gew.-% bis 0,01 Gew.-% an oben definiertem Polyoxometallat enthalten. Vorzugsweise sind in flüssigen Mitteln, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, in der Regel 0,0005 Gew.-% bis 6 Gew.-%, vorzugsweise 0,0006 Gew.-% bis 0,54 Gew.-%, und insbesondere 0,001 Gew.-% bis 0,013 Gew.-% an oben definiertem Polyoxometallat enthalten. Die Wasch- und Reinigungsmittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, wassermischbare organische Lösungsmittel, Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und weitere Hilfsstoffe, wie optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren, Schaumregulatoren sowie Farb- und Duftstoffe enthalten.

[0018] Als gegebenenfalls zusätzlich vorhandene geeignete Persauerstoffverbindungen kommen insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen wie Wasserstoffperoxid und unter den Einsatzbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende anorganische Salze, wie Perborat, Percarbonat und/oder Persilikat, und Wasserstoffperoxid-Einschlußverbindungen, wie H₂O₂-Harnstoffaddukte, in Betracht. Wasserstoffperoxid kann dabei auch mit Hilfe eines enzymatischen Systems, das heißt einer Oxidase und ihres Substrats, erzeugt werden. Sofern feste Persauerstoffverbindungen eingesetzt werden sollen, können diese in Form von Pulvern oder Granulaten verwendet werden, die auch in im Prinzip bekannter Weise umhüllt sein können. Die Persauerstoffverbindungen können als solche oder in Form dieser enthaltender Mittel, die prinzipiell alle üblichen Wasch- oder Reinigungsmittelbestandteile enthalten können, zu der Wasch beziehungsweise Reinigungslauge zugegeben werden. Besonders bevorzugt wird Alkalipercarbonat, Alkaliperborat-Monohydrat oder Wasserstoffperoxid in Form wässriger Lösungen, die 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% Wasserstoffperoxid enthalten, eingesetzt. Falls ein im Rahmen der Erfindung eingesetztes Wasch- oder Reinigungsmittel Persauerstoffverbindungen enthält, sind diese vorzugsweise in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt von 7 Gew.-% bis 17 Gew.-% und äußerst bevorzugt 8 Gew.-% bis 15 Gew.-% vorhanden.

[0019] Die Mittel können ein oder mehrere Tenside enthalten, wobei insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische in Frage kommen. Geeignete nichtionische Tenside sind insbesondere Alkylglykoside und Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von Alkylglykosiden oder linearen oder verzweigten Alkoholen mit jeweils 12 bis 18 C-Atomen im Alkylteil und 3 bis 20, vorzugsweise 4 bis 10 Alkylethergruppen. Weiterhin sind entsprechende Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von N-Alkyl-aminen, vicinalen Diolen, Fettsäureestern und Fettsäureamiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten langkettigen Alkoholderivaten entsprechen, sowie von Alkylphenolen mit 5 bis 12 C-Atomen im Alkylrest brauchbar.

[0020] Geeignete anionische Tenside sind insbesondere Seifen und solche, die Sulfat- oder Sulfonatgruppen mit bevorzugt Alkaliionen als Kationen enthalten. Verwendbare Seifen sind bevorzugt die Alkalisalze der gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen. Derartige Fettsäuren können auch in nicht vollständig neutralisierter Form eingesetzt werden. Zu den brauchbaren Tensiden des Sulfat-Typs gehören die Salze der Schwefelsäurehalbester von Fettalkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen und die Sulfatierungsprodukte der genannten nichtionischen Tenside mit niedrigem Ethoxylierungsgrad. Zu den verwendbaren Tensiden vom Sulfonat-Typ gehören lineare Alkylbenzolsulfonate mit 9 bis 14 C-Atomen im Alkylteil, Alkylsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, sowie Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, die bei der Umsetzung entsprechender Monoolefine mit Schwefeltrioxid entstehen, sowie alpha-Sulfofettsäureester, die bei der Sulfonierung von Fettsäuremethyl- oder -ethylestern entstehen.

[0021] Derartige Tenside sind in den im Rahmen der Erfindung eingesetzten Waschmitteln in Mengenanteilen von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, enthalten, während Mittel zur Reinigung von harten Oberflächen, insbesondere von Geschirr vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-% Tenside, enthalten.

[0022] Ein im Rahmen der Erfindung eingesetztes Mittel enthält vorzugsweise mindestens einen wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder. Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure, Zuckersäuren und Carboxymethylinuline, monomere und polymere Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Glycindiessigsäure, Methylglycindiessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Iminodisuccinate wie Ethylendiamin-N,N'-dibernsteinsäure und Hydroxyiminodisuccinate, Ethylendiamintetraessigsäure sowie Polyasparaginsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotris-(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure), Lysintetra(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, polymere Hydroxyverbindungen wie Dextrin sowie polymere (Poly-)carbonsäuren, insbesondere durch Oxidation von Polysacchariden zugängliche Polycarboxylate, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative mittlere Molekülmasse (hier und im Folgenden: Gewichtsmittel) der Homopolymeren ungesättigter Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5 000 g/mol und 200 000 g/mol, die der Copolymeren zwischen 2 000 g/mol und 200 000 g/mol, vorzugsweise 50 000 g/mol bis 120 000 g/mol, jeweils bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative mittlere Molekülmasse von 50 000 g/mol bis 100 000 g/mol auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als wasserlösliche organische Buildersubstanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei ungesättigte Säuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/ oder ein Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C₃-C₄-Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth)-acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer C₄-C₈-Dicarbonsäure sein, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist. Die dritte monomere Einheit wird in diesem Fall von Vinylalkohol und/oder vorzugsweise einem veresterten Vinylalkohol gebildet. Insbesondere sind Vinylalkohol-Derivate bevorzugt, welche einen Ester aus kurzkettingen Carbonsäuren, beispielsweise von C₁-C₄-Carbonsäuren, mit Vinylalkohol darstellen. Bevorzugte Polymere enthalten dabei 60 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 Gew.-% bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat, und Maleinsäure bzw. Maleinat sowie 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Vinylalkohol und/oder Vinylacetat. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Polymere, in denen das Gewichtsverhältnis von (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat zu Maleinsäure beziehungsweise Maleinat zwischen 1:1 und 4:1, vorzugsweise zwischen 2:1 und 3:1 und insbesondere 2:1 und 2,5:1 liegt. Dabei sind sowohl die Mengen als auch die Gewichtsverhältnisse auf die Säuren bezogen. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann auch ein Derivat einer Allylsulfonsäure sein, die in 2-Stellung mit einem Alkylrest, vorzugsweise mit einem C₁-C₄-Alkylrest, oder einem aromatischen Rest, der sich vorzugsweise von Benzol oder Benzol-Derivaten ableitet, substituiert ist. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 40 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure beziehungsweise Acrylat, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Methallylsulfonsäure bzw. Methallylsulfonat und als drittes Monomer 15 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% eines Kohlenhydrats. Dieses Kohlenhydrat kann dabei beispielsweise ein Mono-, Di-, Oligo- oder Polysaccharid sein, wobei Mono-, Di- oder Oligosaccharide bevorzugt sind. Besonders bevorzugt ist Saccharose. Durch den Einsatz des dritten Monomers werden vermutlich Sollbruchstellen in das Polymer eingebaut, die für die gute biologische Abbaubarkeit des Polymers verantwortlich sind. Diese Terpolymere weisen im Allgemeinen eine relative mittlere Molekülmasse zwischen 1 000 g/mol und 200 000 g/mol, vorzugsweise zwischen 200 g/mol und 50 000 g/mol auf. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze beziehungsweise Vinylacetat aufweisen. Die organischen Buildersubstanzen können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wäßriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wäßriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Säuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

[0023] Derartige organische Buildersubstanzen können gewünschtenfalls in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und vorzugsweise von 1 Gew.-% bis 8 Gew.-% enthalten sein. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen, Mitteln eingesetzt.

[0024] Als wasserlösliche anorganische Buildersubstanzen kommen insbesondere Polyphosphate, vorzugsweise Natriumtriphosphat, in Betracht. Als wasserunlösliche anorganische Buildersubstanzen werden insbesondere kristalline oder amorphe, wasserdispergierbare Alkalialumosilikate, in Mengen nicht über 25 Gew.-%, vorzugsweise von 3 Gew.-% bis 20 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Natriumalumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, Zeolith P sowie Zeolith MAP und gegebenenfalls

Zeolith X, bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 µm. Ihr Calciumbindevermögen liegt in der Regel im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm.

[0025] Zusätzlich oder alternativ zum genannten wasserunlöslichen Alumosilikat und Alkalicarbonat können weitere wasserlösliche anorganische Buildermaterialien enthalten sein. Zu diesen gehören neben den Polyphosphaten wie Natriumtriphosphat insbesondere die wasserlöslichen kristallinen und/oder amorphen Alkalisilikat-Builder. Derartige wasserlösliche anorganische Buildermaterialien sind in Mitteln vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% enthalten. Die als Buildermaterialien brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO₂ unter 0,95, insbesondere von 1:1,1 bis 1:12 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis Na₂O:SiO₂ von 1:2 bis 1:2,8. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel Na₂Si_xO_{2x+1} · y H₂O eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β- als auch δ-Natriumdisilikate (Na₂Si₂O₅ · y H₂O) bevorzugt. Auch aus amorphen Alkalisilikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, können eingesetzt werden. Weiter bevorzugt wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5 werden in einer weiteren Ausführungsform der Mittel eingesetzt. In einer bevorzugten Ausgestaltung setzt man ein granulares Compound aus Alkalisilikat und Alkalicarbonat ein, wie es zum Beispiel unter dem Namen Nabion® 15 im Handel erhältlich ist.

[0026] Maschinelle Geschirreinigungsmittel sind vorzugsweise niederalkalisch und enthalten die üblichen Alkaliträger wie zum Beispiel Alkalisilikate, Alkalicarbonate und/oder Alkalihydrogencarbonate. Zu den üblicherweise eingesetzten Alkaliträgern zählen Carbonate, Hydrogencarbonate und Alkalisilikate mit einem Molverhältnis SiO₂/M₂O (M = Alkalium) von 1,5 : 1 bis 2,5 : 1. Alkalisilikate können dabei in Mengen von bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten sein. Auf den Einsatz der hoch alkalischen Metasilikate als Alkaliträger wird vorzugsweise ganz verzichtet. Das bevorzugt eingesetzte Alkaliträgersystem ist ein Gemisch aus Carbonat und Hydrogencarbonat, vorzugsweise Natriumcarbonat und -hydrogencarbonat, das in einer Menge von bis zu 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 40 Gew.-%, enthalten ist. Je nachdem, welcher pH-Wert letztendlich gewünscht wird, variiert das Verhältnis von eingesetztem Carbonat und eingesetztem Hydrogencarbonat, üblicherweise wird jedoch ein Überschuß an Natriumhydrogencarbonat eingesetzt, so daß das Gewichtsverhältnis zwischen Hydrogencarbonat und Carbonat im allgemeinen 1 : 1 bis 15 : 1 beträgt.

[0027] In einer weiteren Ausführungsform der Mittel zur Reinigung von Geschirr sind in diesen 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% wasserlöslicher organischer Builder, insbesondere Alkalicitrat, 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% Alkalicarbonat und 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% Alkalidisilikat enthalten.

[0028] Als in den Mitteln gegebenenfalls enthaltene Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulasen, Xylanasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Peroxidasen sowie Oxidasen beziehungsweise deren Gemische in Frage, wobei der Einsatz von Protease, Amylase, Lipase und/oder Cellulase besonders bevorzugt ist. Der Anteil beträgt vorzugsweise 0,2 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 1 Gew.-%. Die Enzyme können in üblicher Weise an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein oder als konzentrierte, möglichst wasserfreie Flüssigformulierungen eingearbeitet werden.

[0029] Geeignete Vergrauungsinhibitoren beziehungsweise soil-release-Wirkstoffe sind Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulosen und Cellulosemischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose und Methyl-Carboxymethylcellulose. Vorzugsweise werden Natrium-Carboxymethylcellulose und deren Gemische mit Methylcellulose eingesetzt. Zu den üblicherweise eingesetzten Soil-release-Wirkstoffen gehören Copolyester, die Dicarbonsäureeinheiten, Alkylenglykoleinheiten und Polyalkylenglykoleinheiten enthalten. Der Anteil an Vergrauungsinhibitoren und/oder soil-release-Wirkstoffen liegt im allgemeinen nicht über 2 Gew.-% und beträgt vorzugsweise 0,5 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel.

[0030] Als optische Aufheller für insbesondere Textilien aus Cellulosefasern (zum Beispiel Baumwolle) können beispielsweise Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure beziehungsweise deren Alkalimetallsalze enthalten sein. Geeignet sind zum Beispiel Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazin-6-yl-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholinogruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ des substituierten 4,4'-Distyryl-diphenyl anwesend sein, zum Beispiel 4,4'-Bis-(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyl. Auch Gemische von Aufhellern können verwendet werden. Für Polyamidfasern eignen sich besonders gut Aufheller vom Typ der 1,3-Diaryl-2-pyrazoline, beispielsweise 1-(p-Sulfoamoylphenyl)-3-(p-chlorphenyl)-2-pyrazolin sowie gleichartig aufgebaute Verbindungen. Der Gehalt des Mittels an optischen Aufhellern beziehungsweise Aufhellergemischen liegt im allgemeinen nicht über 1 Gew.-%

%, vorzugsweise 0,05 Gew.-% bis 0,5 Gew.-%.

[0031] Zu den in den Mitteln einsetzbaren üblichen Schaumregulatoren gehören beispielsweise Polysiloxan-Kieselsäure-Gemische, wobei die darin enthaltene feinteilige Kieselsäure vorzugsweise silaniert oder anderweitig hydrophobiert ist. Die Polysiloxane können sowohl aus linearen Verbindungen wie auch aus vernetzten Polysiloxan-Harzen sowie aus deren Gemischen bestehen. Weitere Entschäumer sind Paraffinkohlenwasserstoffe, insbesondere Mikroparaffine und Paraffinwaxe, deren Schmelzpunkt oberhalb 40 °C liegt, gesättigte Fettsäuren beziehungsweise Seifen mit insbesondere 20 bis 22 C-Atomen, zum Beispiel Natriumbehenat, und Alkalisalze von Phosphorsäuremono- und/oder -dialkylestern, in denen die Alkylketten jeweils 12 bis 22 C-Atome aufweisen. Unter diesen wird bevorzugt Natriummonoalkylphosphat und/oder -dialkylphosphat mit C₁₆- bis C₁₈-Alkylgruppen eingesetzt. Der Anteil der Schaumregulatoren kann vorzugsweise 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-% betragen.

[0032] Zu den in den Mitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, verwendbaren organischen Lösungsmitteln gehören Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert.-Butanol, Diole mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol und Propylenglykol, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Derartige wassermischbare Lösungsmittel sind in in Mengen von vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, vorhanden.

[0033] Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die Mittel system- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure oder Alkalihydrogensulfate, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind in den Mitteln vorzugsweise nicht über 10 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 6 Gew.-%, enthalten.

[0034] Die Herstellung fester Mittel bietet keine Schwierigkeiten und kann in im Prinzip bekannter Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen, wobei das Polyoxometallat gegebenenfalls später getrennt zugesetzt werden kann.

[0035] Mittel in Form wäßriger oder sonstige übliche Lösungsmittel enthaltender Lösungen werden besonders vorteilhaft durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt.

Beispiele

Beispiel 1: Herstellung von Na₅[Mo₆O₂₄] · 3 H₂O

[0036] 1,35 g Na₂MoO₄ · 2 H₂O und 0,2 g NaIO₃ wurden in jeweils 1 ml heißem destillierten Wasser (≈ 95 °C) gelöst. Anschließend wurden tropfenweise 0,62 ml 12 N HCl-Lösung zur Natriummolybdatlösung gegeben und die Natriumperiodatlösung mit der Natriummolybdatlösung vereinigt. Die Mischung wurde bei 85 °C auf etwa 1,3 ml eingeeengt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Die ausgefallenen farblosen plättchenartigen Kristalle wurden abzentrifugiert, drei Mal mit 5 bis 10 ml Ethanol gewaschen und für einige Stunden bei 60 °C im Trockenschrank getrocknet. Man erhielt 9 g Na₅[Mo₆O₂₄] · 3 H₂O.

Beispiel 2: Herstellung von Molybdovanadophosphorsäuren

a) 11-Molybdo-1-vanadophosphorsäure

[0037] Zu einer Lösung von 0,61 g Natriummetavanadat in 10 ml kochendem Wasser wurden 0,71 g in 5 ml Wasser gelöstem Natriumhydrogenphosphat zugegeben. Die Lösung wurde mit 0,5 ml konzentrierter Schwefelsäure angesäuert und zu der nun rot gefärbten Lösung 13,3 g in 20 ml Wasser gelöstes Natriummolybdat-Dihydrat gegeben. Unter starkem Rühren wurden 8,5 ml konzentrierter Schwefelsäure langsam zugegeben, wodurch sich der rote Farbton der Lösung etwas aufhellte. Nach dem Abkühlen auf 25 °C wurde die Heteropolysäure 4 Mal mit jeweils 10 ml Diethylether extrahiert. Während der Extraktion bildete sich ein Dreiphasensystem aus, in dessen mittlerer Schicht sich das Heteropolyetherat befand. Die mittleren Phasen wurden isoliert und bei 60 °C getrocknet. Das entstandene Produkt wurde aus 5 ml Wasser umkristallisiert und an der Luft getrocknet. Man erhielt 2,8 g 11-Molybdo-1-vanadophosphorsäure.

b) 10-Molybdo-2-vanadophosphorsäure

[0038] Die Synthese erfolgte analog zum Vorgehen unter a) unter Einsatz angepasster Mengen an Natriummetavanadat (2,44 g in 10 ml Wasser) und Natriummolybdat-Dihydrat (12,1 g in 20 ml Wasser). Man erhielt 3,5 g 10-Molybdo-2-vanadophosphorsäure.

EP 3 409 753 A1

c) 9-Molybdo-3-vanadophosphorsäure

[0039] Die Synthese erfolgte analog zum Vorgehen unter a) unter Einsatz angepasster Mengen an Natriummetavanadat (3,66 g in 20 ml Wasser) und Natriummolybdat-Dihydrat (5,45 g in 15 ml Wasser). Man erhielt 0,72 g 9-Molybdo-3-vanadophosphorsäure.

Beispiel 3: Herstellung von $\text{Na}_5[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]$

[0040] Die in 2 b) hergestellte Molybdovanadophosphorsäure wurde durch Ionenaustausch über das Ionenaustauscherharz Amberlite IR-120 in Natriumform überführt

Beispiel 4: Herstellung von $\text{K}_5[\text{SiW}_{11}\text{VO}_{40}]$

[0041] 16,5 ml 4 M HCl-Lösung wurden innerhalb von 10 min in Schritten von 1 ml zu einer stark gerührten (≈ 750 rpm) Lösung von 18,2 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0,55 mmol) in 30 ml destilliertem Wasser gegeben. Anschließend wurde eine Lösung von 1,1 g Na_2SiO_3 (5 mmol) in 10 ml destilliertem Wasser hinzugefügt und etwa 4 ml 4 M HCl-Lösung zugegeben, um einen pH-Wert von 5 bis 6 zu erreichen. Die Lösung wurde für 100 min gerührt und der pH-Wert währenddessen durch Zugabe von weiterer 4 M HCl-Lösung konstant bei 5 bis 6 gehalten. 9 g KCl wurden anschließend der Lösung zugesetzt und die Lösung manuell für 15 min gerührt. Der weiße Niederschlag aus $\text{K}_8[\beta_2\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ wurde abfiltriert und einige Stunden bei 60 °C im Trockenschrank getrocknet.

[0042] Zu einer Lösung von 0,25 g $\text{VO}_2\text{SO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in 3 ml Pufferlösung (Essigsäure-Acetatpuffer mit einem pH-Wert von ca. 4,7) wurden 2,4 g $\text{K}_8[\beta_2\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ zugegeben, die Lösung wurde auf 60 °C erhitzt und innerhalb von 3 min wurden 0,75 g KCl hinzugefügt. Die Lösung wurde über Nacht im Kühlschrank bei ca. 5 °C aufbewahrt, und am nächsten Tag wurde der schwarze Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wurde erneut über Nacht im Kühlschrank bei ca. 5 °C aufbewahrt, und am nächsten Tag wurde der zusätzlich ausgefallene schwarze Niederschlag ebenfalls abfiltriert. Nach dem zweiten Filtriervorgang wurde die Lösung für 2 h in ein Eisbad gestellt, wodurch zusätzliche Mengen an Produkt als dunkelvioletter Feststoff auskristallisierten. Man erhielt insgesamt 1,6 g $\text{K}_5[\text{SiW}_{11}\text{VO}_{40}]$.

Beispiel 5: Bleichversuche

[0043] 15 ml jeweils einer wässrigen Lösung, enthaltend 0,6 g/l eines bleichmittelfreien Waschmittels, 2 $\mu\text{mol/l}$ $\text{Na}_5[\text{IMo}_6\text{O}_{24}]$ sowie die in der nachfolgenden Tabelle 1 angegebene Konzentration [mmol/l] an H_2O_2 , und ein mit einer standardisierten Heidelberg-Anschmutzung versehenes Baumwollläppchen wurden in einen Glaseinsatz überführt und dieser in einen Autoklaven eingesetzt. Der Autoklav wurde verschlossen, mit 80 bar an synthetischer Luft oder Stickstoff beaufschlagt, auf Dichtigkeit überprüft, in eine auf 40 °C vortemperierte Heizmanschette eingesetzt und für 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlen des Autoklaven im Wasserbad und Ablassen des Drucks wurde die Textilprobe für 30 Sekunden in 50 ml vollentsalztem Wasser geschwenkt, um die Waschlösung abzuspülen. Die Auswertung der Fleckentfernungsleistung erfolgte an den getrockneten Textilproben über Farbabstandsmessung gemäß der $L^*a^*b^*$ -Werte und die daraus berechneten Y-Werte als Maß für die Helligkeit. Die folgende Tabelle zeigt die Y-Werte, die sich nach dem Waschen ergaben. Zum Vergleich wurden die Versuche ohne den Zusatz von $\text{Na}_5[\text{IMo}_6\text{O}_{24}]$, und unter Ersatz dieses Wirkstoffs durch die gleiche Menge an Mn-Me₃TACN wiederholt, was zu ebenfalls in Tabelle 1 angegebenen Werten führte.

	ohne		$\text{Na}_5[\text{IMo}_6\text{O}_{24}]$		Mn-Me ₃ TACN	
	Luft	N ₂	Luft	N ₂	Luft	N ₂
H ₂ O ₂						
0,09	57,9	52,0	64,6	57,5	61,0	54,7
0,18	59,4	54,2	64,2	58,0	61,6	55,9
0,26	59,7	53,5	65,3	58,6	61,4	55,9
0,35	58,4	52,7	64,2	58,2	62,4	55,5
0,44	58,4	52,7	64,8	57,7	60,6	54,7

[0044] Die Y-Werte bei Einsatz des erfindungswesentlichen Wirkstoffs in Anwesenheit von Luft sind größer als diejenigen bei Anwesenheit von Stickstoff; sie sind außerdem größer als diejenigen, die sich bei seinem Ersatz durch einen bekannten Bleichkatalysator oder beim Einsatz nur des Waschmittels ergeben, was einem höheren Weißgrad und somit

einer verbesserten Fleckentfernung entspricht.

Patentansprüche

5

1. Verwendung von Polyoxometallaten, ausgewählt aus der Gruppe umfassend oxometallische Polyeder-Basiseinheiten MO_x mit $x = 5$ oder 6 , in denen M frühe Übergangsmetalle umfassend die Elemente der Gruppen 3 bis 6 des Periodensystems, insbesondere der Gruppen 5 und 6 und vorzugsweise V, Cr, Mo, und W repräsentiert, die gegebenenfalls anteilig durch spätere Übergangsmetalle umfassend die Elemente der Gruppen 3 bis 12, insbesondere der Gruppen 5 bis 10 des Periodensystems substituiert worden sein können, wobei die oxometallischen Polyeder um ein zentrales Heteroatom aus der Gruppe umfassend die Elemente der Gruppen 13 bis 17, insbesondere von Gruppe 14 bis 16 des Periodensystems herum zu einem Cluster angeordnet sein können, und deren Mischungen, zur Verstärkung der Reinigungsleistung von Wasch- oder Reinigungsmitteln in wässriger, insbesondere tensidhaltiger Flotte in Anwesenheit einer gasförmigen Phase, die neben der flüssigen Phase der Flotte vorliegt und molekularen Sauerstoff, insbesondere Luftsauerstoff, enthält.

10

15

2. Verwendung von Polyoxometallaten, ausgewählt aus der Gruppe umfassend oxometallische Polyeder-Basiseinheiten MO_x mit $x = 5$ oder 6 , in denen M frühe Übergangsmetalle umfassend die Elemente der Gruppen 3 bis 6 des Periodensystems, insbesondere der Gruppen 5 und 6 und vorzugsweise V, Cr, Mo, und W repräsentiert, die gegebenenfalls anteilig durch spätere Übergangsmetalle umfassend die Elemente der Gruppen 3 bis 12, insbesondere der Gruppen 5 bis 10 des Periodensystems substituiert worden sein können, wobei die oxometallischen Polyeder um ein zentrales Heteroatom aus der Gruppe umfassend die Elemente der Gruppen 13 bis 17, insbesondere von Gruppe 14 bis 16 des Periodensystems herum zu einem Cluster angeordnet sein können, und deren Mischungen, zum Bleichen von Farbschmutzungen beim Waschen von Textilien in wässriger, insbesondere tensidhaltiger, Flotte, oder in wässrigen, insbesondere tensidhaltigen, Reinigungslösungen für harte Oberflächen, insbesondere für Geschirr, zum Bleichen von gefärbten Anschmutzungen, insbesondere von Tee, in Anwesenheit einer gasförmigen Phase, die neben der flüssigen Phase der Flotte vorliegt und molekularen Sauerstoff, insbesondere Luftsauerstoff, enthält.

20

25

3. Verwendung von Polyoxometallaten, ausgewählt aus der Gruppe umfassend oxometallische Polyeder-Basiseinheiten MO_x mit $x = 5$ oder 6 , in denen M frühe Übergangsmetalle umfassend die Elemente der Gruppen 3 bis 6 des Periodensystems, insbesondere der Gruppen 5 und 6 und vorzugsweise V, Cr, Mo, und W repräsentiert, die gegebenenfalls anteilig durch spätere Übergangsmetalle umfassend die Elemente der Gruppen 3 bis 12, insbesondere der Gruppen 5 bis 10 des Periodensystems substituiert worden sein können, wobei die oxometallischen Polyeder um ein zentrales Heteroatom aus der Gruppe umfassend die Elemente der Gruppen 13 bis 17, insbesondere von Gruppe 14 bis 16 des Periodensystems herum zu einem Cluster angeordnet sein können, und deren Mischungen, zur Aktivierung von molekularem Sauerstoff, insbesondere Luftsauerstoff, beim Waschen von Textilien oder Reinigen harter Oberflächen.

30

35

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** neben dem Polyoxometallat ein Wasch- oder Reinigungsmittel eingesetzt wird, das frei von Persauerstoffverbindungen ist.

40

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** neben dem Polyoxometallat ein Wasch- oder Reinigungsmittel eingesetzt wird, das so viel an H_2O_2 oder in Wasser H_2O_2 -liefernder Substanz enthält, dass deren Konzentration (berechnet als H_2O_2) in der Flotte $0,01$ mmol/l bis $0,5$ mmol/l, insbesondere $0,06$ mmol/l bis $0,12$ mmol/l beträgt.

45

6. Verfahren zum Waschen von Wäsche, umfassend die Verfahrensschritte (a) Bereitstellen einer wässrigen Flotte, enthaltend Polyoxometallat, ausgewählt aus der Gruppe umfassend oxometallische Polyeder-Basiseinheiten MO_x mit $x = 5$ oder 6 , in denen M frühe Übergangsmetalle umfassend die Elemente der Gruppen 3 bis 6 des Periodensystems, insbesondere der Gruppen 5 und 6 und vorzugsweise V, Cr, Mo, und W repräsentiert, die gegebenenfalls anteilig durch spätere Übergangsmetalle umfassend die Elemente der Gruppen 3 bis 12, insbesondere der Gruppen 5 bis 10 des Periodensystems substituiert worden sein können, wobei die oxometallischen Polyeder um ein zentrales Heteroatom aus der Gruppe umfassend die Elemente der Gruppen 13 bis 17, insbesondere von Gruppe 14 bis 16 des Periodensystems herum zu einem Cluster angeordnet sein können, und deren Mischungen, und (b) In-Kontakt-Bringen dieser Flotte mit zu waschenden Textilien in Anwesenheit einer gasförmigen Phase, die neben der flüssigen Phase der wässrigen Flotte vorliegt und molekularen Sauerstoff, insbesondere Luftsauerstoff, enthält.

50

55

EP 3 409 753 A1

- 5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
7. Verfahren zum Reinigen harter Oberflächen, umfassend die Verfahrensschritte (a) Bereitstellen einer wässrigen Flotte, enthaltend Polyoxometallat, ausgewählt aus der Gruppe umfassend oxometallische Polyeder-Basiseinheiten MO_x mit $x = 5$ oder 6 , in denen M frühe Übergangsmetalle umfassend die Elemente der Gruppen 3 bis 6 des Periodensystems, insbesondere der Gruppen 5 und 6 und vorzugsweise V, Cr, Mo, und W repräsentiert, die gegebenenfalls anteilig durch spätere Übergangsmetalle umfassend die Elemente der Gruppen 3 bis 12, insbesondere der Gruppen 5 bis 10 des Periodensystems substituiert worden sein können, wobei die oxometallischen Polyeder um ein zentrales Heteroatom aus der Gruppe umfassend die Elemente der Gruppen 13 bis 17, insbesondere von Gruppe 14 bis 16 des Periodensystems herum zu einem Cluster angeordnet sein können, und deren Mischungen, und (b) In-Kontakt-Bringen dieser Flotte mit zu reinigender harter Oberfläche in Anwesenheit einer gasförmigen Phase, die neben der flüssigen Phase der Flotte vorliegt und molekularen Sauerstoff, insbesondere Luftsauerstoff, enthält.
 8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** man den Kontakt zwischen der wässrigen Flotte und dem zu waschenden oder zu reinigenden Gegenstand bei Temperaturen im Bereich von 20 °C bis 95 °C , insbesondere von 30 °C bis 60 °C , herstellt, und/oder dass der zu waschende oder zu reinigende Gegenstand über einen Zeitraum von 15 Minuten bis 2,5 Stunden, insbesondere von 45 Minuten bis 1,5 Stunden, mit der Flotte in Kontakt bleibt.
 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** man in die Flotte soviel an H_2O_2 oder in Wasser H_2O_2 -liefernder Substanz einbringt, dass deren Konzentration (berechnet als H_2O_2) $0,01\text{ mmol/l}$ bis $0,5\text{ mmol/l}$, insbesondere $0,06\text{ mmol/l}$ bis $0,12\text{ mmol/l}$ beträgt.
 10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polyoxometallat ausgewählt wird aus der Gruppe umfassend $Na_5[IMo_6O_{24}] \cdot 3 H_2O$, $K_5[SiW_{11}VO_{40}] \cdot 12 H_2O$, $Na_5PMo_{10}V_2O_{40}$ und Mischungen aus mindestens zweien von diesen.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 18 17 2235

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X,D	WO 00/39264 A1 (UNILEVER PLC [GB]; UNILEVER NV [NL]; LEVER HINDUSTAN LTD [IN]) 6. Juli 2000 (2000-07-06) * Ansprüche; Beispiele; Tabellen *	1-9	INV. C11D3/04 C11D3/12
A	US 2016/213003 A1 (ZHU ZUOLIN [CN] ET AL) 28. Juli 2016 (2016-07-28) * Ansprüche; Beispiele *	1-10	
A	US 2003/191040 A1 (ADRIAANSE AREND JAN [NL] ET AL) 9. Oktober 2003 (2003-10-09) * Absätze [0008], [0013], [0191] - [0218]; Ansprüche; Tabelle 1 *	1-10	
A	DATABASE WPI Week 201036 Thomson Scientific, London, GB; AN 2010-G08162 XP002785850, & RO 122 728 B1 (UNIV ARAD AUREL VLAICU) 30. Dezember 2009 (2009-12-30) * Zusammenfassung *	1-10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 23. Oktober 2018	Prüfer Pfannenstein, Heide
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 18 17 2235

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

23-10-2018

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
	WO 0039264	A1	06-07-2000	AR	021950 A1	04-09-2002
				AT	260334 T	15-03-2004
				AU	1656700 A	31-07-2000
15				BR	9916538 A	04-09-2001
				CA	2355954 A1	06-07-2000
				CN	1331740 A	16-01-2002
				DE	69915115 D1	01-04-2004
				DE	69915115 T2	23-12-2004
20				EP	1141210 A1	10-10-2001
				ES	2215411 T3	01-10-2004
				TR	200101823 T2	21-12-2001
				US	6074437 A	13-06-2000
				WO	0039264 A1	06-07-2000

25	US 2016213003	A1	28-07-2016	CN	103503921 A	15-01-2014
				DE	112014003153 T5	31-03-2016
				US	2016213003 A1	28-07-2016
				WO	2015032217 A1	12-03-2015

30	US 2003191040	A1	09-10-2003	AR	039146 A1	09-02-2005
				AU	2003205759 A1	13-10-2003
				BR	0308170 A	04-01-2005
				CA	2476321 A1	09-10-2003
				EP	1487954 A1	22-12-2004
35				US	2003191040 A1	09-10-2003
				WO	03083030 A1	09-10-2003
				ZA	200406582 B	28-06-2006

40	RO 122728	B1	30-12-2009	KEINE		

45						
50						
55						

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 0761809 A1 [0005]
- WO 9707886 A1 [0006]
- WO 9928426 A1 [0007]
- WO 0039264 A1 [0008]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **G.A. TSIGDINOS ; C-J. HALLADA.** *Inorg. Chem.*,
vol. 7 (1068), 437-441 [0009]