



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 15 115 T2 2004.12.23**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 141 210 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 15 115.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP99/09330**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 959 370.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/39264**

(86) PCT-Anmeldetag: **29.11.1999**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **06.07.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **10.10.2001**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **25.02.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **23.12.2004**

(51) Int Cl.7: **C11D 3/39**
D06L 3/02

(30) Unionspriorität:

113606 P	23.12.1998	US
264191	05.03.1999	US

(73) Patentinhaber:

Unilever N.V., Rotterdam, NL

(74) Vertreter:

Lederer & Keller, 80538 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**RACHERLA, Uday Shanker, Edgewater, US;
CHEN, Qin, Westerville, US**

(54) Bezeichnung: **BLEICHEN MIT POLYOXOMETALLATEN UND LUFT ODER SAUERSTOFF**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung betrifft Verfahren zum Bleichen von Textilien und harten Haushaltsoberflächen mit Peroxiden, die direkt aus der Luft stammen.

[0002] Sauerstoffbleichmittel sind für ihre Fähigkeit, Flecke von Substraten zu entfernen, gut bekannt. Traditionell wird das Substrat, wie ein Textil, Wasserstoffperoxid oder Substanzen, die Hydroperoxylradikale erzeugen können, unterzogen. Die letzteren können anorganische oder organische Peroxide sein. Im Allgemeinen müssen diese Systeme aktiviert werden. Temperaturen von 60°C und höher sind wirksam, damit die Aktivierung erfolgt. Leider führen hohe Temperaturen zu ineffizientem Reinigen. Hohe Temperaturen können auch eine Schädigung der Substrate verursachen.

[0003] Ein bevorzugter Ansatz zum Erzeugen von Hydroperoxylbleichmittelradikalen ist die Verwendung eines anorganischen Peroxids, das an eine organische Vorstufenverbindung gekuppelt ist. Diese Systeme werden für viele kommerzielle Waschpulver angewendet. Europäische Systeme basieren auf Tetraacetylenhydriamin (TAED) in Kombination mit Natriumperborat oder -percarbonat. In den Vereinigten Staaten ist ein Wäschebleichmittelprodukt bekannt, das auf der Vorstufe von Natriumnanoxybenzolsulfonat (SNOBS) gekuppelt mit Natriumperborat basiert. Vorstufensysteme sind wirksam, dennoch zeigen auch sie verschiedene Nachteile. Vorstufen sind recht hochentwickelte organische Moleküle, die ein Mehrstufenherstellungsverfahren erfordern, wodurch hohe Investitionskosten anfallen. Zweitens besitzen Vorstufensysteme große Raumformulierungsanforderungen; ein wesentlicher Prozentsatz an Waschpulver muss Bleichkomponenten, die wenig Raum für andere Wirkstoffe hinterlassen und die Entwicklung von konzentrierten Pulvern verkomplizieren, geopfert werden. Weiterhin bleichen Vorstufensysteme in Ländern, wo Verbraucher Waschgewohnheiten haben, die niedrige Dosierung, kurze Waschzeiten, kalte Temperaturen und ein geringes Verhältnis von Waschlauge zu Textil nach sich ziehen, nicht sehr wirksam.

[0004] Es war ein lang gehegter Traum, Luft direkt als die Sauerstoffquelle anzuwenden. Luft würde kostenaufwendig synthetisierte organische Vorstufen und Persalze vermeiden.

[0005] Das kanadische Patent 2 183 814 (Reinhardt et al.) berichtet über die Verwendung von Polyoxometallaten als Bleichkatalysatoren zur Entfernung von Schmutz von Textilien. Das Verfahren erfordert ein aktives Sauerstoffmittel, das Wasserstoffperoxid, organische Persäuren, anorganische Persäuren, organische Persalze oder anorganische Persalze sein kann. Molekularer Sauerstoff oder Luft werden weder angegeben, noch als Sauerstoffquelle vorgeschlagen.

[0006] WO 98/20101 (Mishra et al.) berichtet über die Verwendung von Wolframsalzen zum katalysierenden Bleichen durch Wasserstoffperoxid, Percarbonate, Perborate, verschiedene Wasserstoffperoxidaddukte und Gemische davon. Gleichfalls erfordert diese Offenbarung, dass die Sauerstoffquelle eine flüssige oder feste Peroxychemikalie ist. Dieses Patent fokussiert auf die Entfernung von Verschmutzungen von verschiedenen Oberflächen und Textilien.

[0007] Folglich besteht eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, ein Bleichsystem mit Schmutzentfernungswirksamkeit, das auf molekularem Sauerstoff basiert, bereitzustellen.

[0008] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Bleichsystem bereitzustellen, das kostenwirksam und umweltfreundlich ist.

[0009] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht außerdem darin, ein Bleichsystem bereitzustellen, das auf molekularem Sauerstoff basiert, das bei relativ niedrigen Temperaturen, kurzen Kontaktzeiten und niedrigen Dosierungsanforderungen wirksam ist.

[0010] Folglich stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Bleichen von Wäsche oder Haushaltsoberflächen bereit, umfassend:

- (i) Versehen eines Waschmediums mit einer bleichenden Zusammensetzung, umfassend Polyoxometallate; und
- (ii) in Kontakt bringen eines verschmutzten Substrats für eine ausreichende Zeit und in einer ausreichenden Menge, um die Verschmutzung zu entfernen,

wobei als primäre Quelle von Sauerstoffatomen zum Bleichen Luft angewendet wird.

[0011] Es wurde nun gefunden, dass die Verschmutzungen einfach durch Luftoxidation über die Katalyse von Polyoxometallaten entfernt werden können. Kostspielige Sauerstoffbleichmittel, wie Wasserstoffperoxid, organische Persäuren, anorganische Persäuren, organische Persalze, anorganische Persalze, Caro'sche Säure, Caroate und Bleichmittelvorstufen erwiesen sich als nicht notwendig.

[0012] Ein Polyoxometallat ist ein wesentliches Merkmal der vorliegenden Erfindung. Polyoxometallate sind anorganische Komplexe, die Übergangsmetall-Sauerstoff-Anionencluster darstellen. Sie haben definierte oligomere oder polymere Struktureinheiten, die sich unter geeigneten Bedingungen in einem wässrigen Medium aus einfachen Verbindungen von Vanadium, Niob, Tantal, Molybdän oder Wolfram spontan bilden. Die Polyoxometallate werden in Isopoly- und Heteropolyoxometallate unterteilt (siehe M. T. Pope. Heteropoly and Isopoly Oxometallates, Springer-Verlag, Berlin, 1983).

[0013] Isopolyoxometallate sind die einfacheren der Formen.

[0014] Sie können als binäre Oxidationen der Formel $[M_mO_y]^{p-}$ beschrieben werden, d. h. sie enthalten nur ein Metallion und Sauerstoff. Typische Beispiele sind $[Mo_2O_7]^{2-}$, $[WO_7O_{24}]^{6-}$, $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ und $[Mo_{36}O_{112}]^{8-}$.

[0015] Im Gegensatz dazu enthalten Heteropolyoxometallate auch weitere Nichtmetall-, Halbmetall- und/oder Übergangsmetallionen. Heteropolyoxometallate der allgemeinen Formel $[X_xA_aM_mO_y]^{p-}$, worin X ein Nichtmetall- oder Halbmetallion darstellt und A ein Übergangsmetallion darstellt, besitzen ein oder mehrere so genannte Heteroatome X und/oder A. Ein Beispiel ist $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ (worin X = P). Durch Substitution von M_mO_y -Struktureinheiten in sowohl Isopoly- als auch Heteropolyoxometallaten gegen ein Metallion A ist es möglich, redoxaktive Übergangsmetallionen vom Typ A in die Festkörperstrukturen einzuführen. Bekannte Beispiele schließen mit Übergangsmetallen dotierte, so genannte Keggin-Anionen der Formel $[APW_{11}O_{39}]^{7-/8-}$ ein, worin A = Zn, Co, Ni, Mn (J. Amer. Chem. Soc., 113, Seite 7209, 1991) und Dawson-Anionen $[AP_2W_{17}O_{61}]^{7-/8-}$ worin A = Mn, Fe, Co, Ni, Cu (J. Amer. Chem. Soc. 109, Seite 402, 1987), die auch gebundenes Kristallisationswasser enthalten können. Weitere Substitutionen, einschließlich verschiedener Übergangsmetallionen, sind bekannt, beispielsweise $[WZnMn_2(ZnW_9O_{34})_2]^{12-}$ (J. Amer. Chem. Soc. 116, Seite 5509, 1994). Die Ladung der vorstehend angeführten Anionen wird durch Protonen (wobei die entsprechende Polysäure entsteht) oder durch Kationen (Bildung von Polysäuresalzen = Heteropolyoxometallate) kompensiert.

[0016] Der Einfachheit halber umfasst der Begriff Polyoxometallate, wie er in der Beschreibung verwendet wird, nicht nur die Salze von Polysäuren, sondern auch die entsprechenden Polysäuren selbst.

[0017] Die gemäß der Erfindung verwendeten Bleichkatalysatoren haben vorzugsweise die Formel (1)



worin Q, A, X, M, Z, q, a, x, m, y, z, b und c wie nachstehend definiert sind:

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

q eine Zahl von 1 bis 60, insbesondere 1 bis 40, ist und für einwertige Gegenionen gleichzeitig die Ladung der anionischen Einheit beschreibt;

A eines oder mehrere Übergangsmetalle der Untergruppen 2 bis 8, vorzugsweise Mn, Ru, V, Ti, Zr, Cr, Fe, Co, Zn, Ni, Re und Os, besonders bevorzugt Mn, Ru, V, Ti, Fe, Co und Zn, darstellt;

a eine Zahl zwischen 0 und 10, vorzugsweise 0 bis 8, ist;

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

x eine Zahl von 0 bis 10, vorzugsweise 0 bis 8, ist;

M ein oder mehrere Übergangsmetalle, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Mo, W, Nb, Ta und V, darstellt;

m eine Zahl von 0,5 bis 60, vorzugsweise 4 bis 10, ist;

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

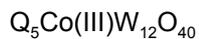
z eine Zahl von 0 bis 10, vorzugsweise 0 bis 8, ist;

O Sauerstoff ist;

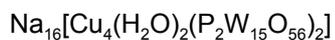
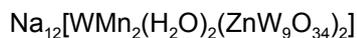
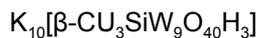
y die Zahl der Sauerstoffatome ist, die für die Struktur/Ladungskompensation erforderlich ist und b und c unabhängig voneinander Zahlen von 0 bis 50, vorzugsweise 0 bis 30, sind.

[0018] In der vorstehend genannten Formel sind q, a, x, m, y, z, b und c vorzugsweise ganze Zahlen in ihren entsprechenden Bereichen.

[0019] Besonders bevorzugt sind die nachstehenden Polyoxometallate.



(Q = K, Na, NMe, NBu, oder ein Gemisch von diesen)



(= enthaltend Kristallisationswasser)

[0020] Tabelle I führt eine Vielzahl von Polyoxometallaten an, die synthetisiert wurden, wobei die meisten von diesen Katalysatoren positive Bleichergebnisse mit der Aufnahme von Luft als die Sauerstoffquelle bereitstellen.

Tabelle I
Experimentelle Daten Zusammenfassung

POM-Klasse	POM-Unterklasse	POM-Formel	Hetero*	Homo**
Keggin	Keggin	$H_3PW_{12}O_{40}$	X	X
		$H_4SiW_{12}O_{40}$	X	X
		$K_6Co(II)W_{12}O_{40}$	X	
		$K_5Co(III)W_{12}O_{40}$	X	
	Lacunary	$K_7PW_{11}O_{40}$	X	X
		$K_8SiW_{11}O_{39}$	X	X
		$K_8SiW_{10}O_{36}$	X	X
		$\beta-Na_{10}SiW_9O_{34}$	X	X
	Mono-TMSP	$K_6Mn(II)SiW_{11}O_{39}$	X	X
		$K_5Mn(III)SiW_{11}O_{39}$	X	X
		$K_6Co(II)SiW_{11}O_{39}$	X	X
		$K_5Co(III)SiW_{11}O_{39}$	X	X
		$K_5Fe(III)SiW_{11}O_{39}$	X	X
		$K_6Cu(II)SiW_{11}O_{39}$	X	X
		$K_5Mn(II)PW_{11}O_{39}$	X	X
		$K_4Mn(III)PW_{11}O_{39}$	X	X
		$K_5Co(II)PW_{11}O_{39}$	X	X
		$K_4Co(III)PW_{11}O_{39}$	X	X
		$K_4Fe(III)PW_{11}O_{39}$	X	X
		$K_6Cu(II)PW_{11}O_{39}$	X	X
		$K_5(NbO_2)SiW_{11}O_{39}$	X	
		$CS_5(NbO_2)SiW_{11}O_{39}$	X	
		$CS_5NbSiW_{11}O_{40}$	X	
		$(Me_3NH_4(NbO_2)PW_{11}O_{39})$	X	
		$K_5VSiW_{11}O_{40}$	X	X
		$K_7Mn(II)AlW_{11}O_{40}H_2$	X	X
		$Na_6Mn(III)AlW_{11}O_{40}H_2$	X	X
		$Na_6Co(III)AlW_{11}O_{40}H_2$	X	X
		$K_6CoAlW_{11}O_{40}$		X
		$K_6VAlW_{11}O_{40}$		X
		$Na_6VAlW_{11}O_{40}$	X	X
		$K_6MnBW_{11}O_{40}H_2$	X	
		$K_7VZnW_{11}O_{40}$		X
		$K_8V(IV)Co(II)W_{11}O_{40}$	X	
	Di-TMSP	$K_6V_2SiW_{10}O_{40}$	X	X
		$K_7VMnSiW_{10}O_{39}$	X	X
		$K_7VCoSiW_{10}O_{39}$	X	X
		$K_6VNbSiW_{10}O_{40}$	X	X
		$H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$	X	

POM-Klasse	POM-Unterkategorie	POM-Formel	Hetero*	Homo**
		TBA ₅ PV ₂ Mo ₁₀ O ₄₀	X	
		CS ₅ PV ₂ W ₁₀ O ₄₀	X	
		K ₄ [SiMn ₂ W ₁₀ O ₄₀ H ₆]	X	
	Tri-TMSP	K ₇ V ₃ SiW ₉ O ₄₀	X	X
		H ₇ V ₃ SiW ₉ O ₄₀	X	X
		K ₇ Mo ₂ VSiW ₉ O ₅₀	X	X
		K ₆ V ₃ PW ₉ O ₃₉	X	
		CS ₇ (NbO ₂) ₃ SiW ₉ O ₃₇	X	
		CS ₆ (NbO ₂) ₃ PW ₉ O ₃₇	X	
		K ₁₀ [β-Cu ₃ SiW ₉ O ₄₀ H ₃]	X	
		K ₅ H ₅ [α-Cu ₃ SiW ₉ O ₄₀ H ₃]	X	
Dawson	Dawson	K ₆ [α-P ₂ W ₁₈ O ₆₂]	X	X
		K ₆ [β-P ₂ W ₁₈ O ₆₂]	X	
	Lacunary	K ₉ [α ₂ -P ₂ W ₁₇ O ₆₁]	X	
		K ₉ [α ₁ -LiP ₂ W ₁₇ O ₆₁]	X	
		Na ₁₂ [α-P ₂ W ₁₅ O ₅₆]	X	
	Mono-MSP	K ₈ [P ₂ CuW ₁₇ O ₆₂ H ₂]	X	X
		K ₈ [P ₂ Mn(II)W ₁₇ O ₆₂ H ₂]	X	
	Tri-TMSP	K ₉ [P ₂ V ₃ W ₁₇ O ₆₂ H ₂]	X	X
Sandwich	Keggin	Na ₁₀ [Mn ₄ (H ₂ O) ₂ (PW ₉ O ₃₄) ₂]		
		Na ₁₀ [Co ₄ (H ₂ O) ₂ (PW ₉ O ₃₄) ₂]		
		Na ₁₀ [Cu ₄ (H ₂ O) ₂ (PW ₉ O ₃₄) ₂]		
		Na ₁₂ [WMn ₂ (H ₂ O) ₂ (ZnW ₉ O ₃₄) ₂]		
		Na ₁₂ [WCo ₂ (H ₂ O) ₂ (ZnW ₉ O ₃₄) ₂]		
		Na ₁₂ [WCu ₂ (H ₂ O) ₂ (ZnW ₉ O ₃₄) ₂]		
	Dawson	Na ₁₆ [Cu ₄ (H ₂ O) ₂ (P ₂ W ₁₅ O ₅₆) ₂]	X	
		Na ₁₂ [Fe ₄ (H ₂ O) ₂ (P ₂ W ₁₅ O ₅₆) ₂]		X
	Pressyler	(NH ₄) ₁₄ [NaP ₅ W ₃₀ O ₁₁₀]*31H ₂ O	X	

*„Hetero“ bezieht sich auf ein heterogenes Protokoll; siehe Beispiel 2

**„Homo“ bezieht sich auf ein homogenes Protokoll; unter Verwendung von schmutznachahmenden Farbstoffmolekülen (wie Red Acid 88) in einem homogenen Medium

[0021] Unter bestimmten Umständen können Reduktionsmittel zusätzliche Verbesserung der Bleichwirkung bereitstellen. Typische, jedoch keineswegs begrenzende Beispiele von verwendbaren Reduktionsmitteln sind Natriumascorbat und Hydroxylamin. Falls vorliegend, sollten das Reduktionsmittel und Polyoxometallat in einem relativen Gewichtsverhältnis von etwa 10000 : 1 bis etwa 1 : 100, vorzugsweise von etwa 1000 : 1 bis etwa 100 : 1, vorliegen.

[0022] Die erfindungsgemäßen Bleichmittelsysteme können für eine breite Vielzahl von Zwecken angewendet werden, jedoch sind sie besonders beim Reinigen von Wäsche verwendbar. Falls für einen solchen Zweck vorgesehen, wird das Polyoxometallat gewöhnlich mit oberflächenaktiven Materialien, Waschmittelbuildern und anderen bekannten Bestandteilen von Waschmittelformulierungen kombiniert.

[0023] Das oberflächenaktive Material kann natürlich abgeleitet oder ein synthetisches Material, ausgewählt aus anionischen, nichtionischen, amphoteren, zwitterionischen, kationischen Wirkstoffen und Gemischen da-

von sein. Viele geeignete Wirkstoffe sind kommerziell erhältlich und werden ausführlich in der Literatur, beispielsweise „Surface Active Agents and Detergents“, Bände I und II, von Schwartz, Perry und Berch beschrieben. Der Gesamtanteil des Oberflächenmaterials kann bis zu 50 Gew.-% liegen, ist vorzugsweise 0,5 bis 40 Gew.-% der Zusammensetzung, besonders bevorzugt 4 bis 25%.

[0024] Synthetische anionische oberflächenaktive Materialien sind gewöhnlich in Wasser lösliche Alkalimetallsalze von organischen Sulfaten und Sulfonaten mit Alkylresten, die etwa 8 bis etwa 22 Kohlenstoffatome enthalten.

[0025] Beispiele für geeignete synthetische anionische oberflächenaktive Materialien sind Natrium- und Ammoniumalkylsulfate, insbesondere jene, die durch Sulfatieren höherer (C_8 - C_{18})-Alkohole, die beispielsweise aus Talg oder Kokosnussöl hergestellt werden; Natrium- und Ammoniumalkyl- (C_9 - C_{10})-benzolsulfonate, Natriumalkylglycerylethersulfonate, insbesondere jene Ether von höheren Alkoholen, abgeleitet von Talg oder Kokosnussöl und synthetische Alkohole, abgeleitet von Erdöl; Natriumkokosnussfettsäuremonoglyceridsulfate und -sulfonate; Natrium- und Ammoniumsalze von Schwefelsäureestern von höheren (C_9 - C_{18})-Fettalkohol-Alkylenoxid-, insbesondere Ethylenoxid, -Reaktionsprodukten; die Reaktionsprodukte von Fettsäuren, wie Kokosnussfettsäure verestert mit Isethionsäure und neutralisiert mit Natriumhydroxid; Natrium- und Ammoniumsalze von Fettsäureamiden von Methyltaurin; Sarcosinatsalze; Alkanmonosulfonate, wie jene, abgeleitet durch Umsetzen von α -Olefinen (C_8 - C_{20}) mit Natriumbisulfid und jene abgeleitet durch Umsetzen von Paraffinen mit SO_2 und Cl_2 und dann Hydrolysieren mit einer Base, um ein statistisches Sulfonat herzustellen; Natrium- und Ammonium- C_7 - C_{12} -dialkylsulfosuccinate; und Olefinsulfonate, wobei der Begriff verwendet wird, um das durch Umsetzen von Olefinen, insbesondere C_{10} - C_{20} - α -Olefinen, mit SO_3 und dann Neutralisieren und Hydrolysieren des Reaktionsprodukts hergestellte Material zu beschreiben; und Sulfate oder sulfonierte Alkylpolyglukoside. Die bevorzugten anionischen oberflächenaktiven Materialien sind Natrium- (C_{11} - C_{15})-alkylbenzolsulfonate, Natrium- (C_{16} - C_{18})-alkylsulfate und Natrium- (C_{16} - C_{18})-alkylethersulfate.

[0026] Beispiele für geeignete nichtionische oberflächenaktive Materialien, die vorzugsweise zusammen mit anionischen oberflächenaktiven Materialien verwendet werden können, schließen insbesondere die Reaktionsprodukte von Alkylenoxiden, gewöhnlich Ethylenoxid, mit Alkyl- (C_6 - C_{22})-phenolen, im Allgemeinen 5–25 EO, d. h. 5–25 Einheiten Ethylenoxid pro Molekül; die Kondensationsprodukte von aliphatischen primären oder sekundären linearen oder verzweigten (C_8 - C_{18})-Alkoholen mit Ethylenoxid, im Allgemeinen 2–30 EO, und die durch Kondensation von Ethylenoxid mit den Reaktionsprodukten von Propylenoxid und Ethylendiamin hergestellten Produkte ein. Andere sogenannte nichtionische oberflächenaktive Mittel schließen Polyglykoside langkettige tertiäre Aminoxide und Fettamidopolyole, wie Methylglucamide, ein.

[0027] Amphotere oder zwitterionische oberflächenaktive Materialien, wie Alkylamidopropylbetaine, können in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendet werden. Falls überhaupt amphotere oder zwitterionische oberflächenaktive Stoffe verwendet werden, geschieht dies im Allgemeinen in kleinen Mengen in Zusammensetzungen, die auf üblicher verwendeten synthetischen anionischen und nichtionischen aktiven Materialien basieren.

[0028] Seifen können auch in die erfindungsgemäße Zusammensetzung, vorzugsweise mit einem Anteil von weniger als 30 Gew.-%, eingearbeitet werden. Sie sind besonders bei niedrigem Anteil in binären (seifen/anionischen) oder tertiären Gemischen zusammen mit nichtionischen oder gemischten synthetischen anionischen und nichtionischen Verbindungen verwendbar. Seifen, die verwendet werden, sind vorzugsweise die Natrium- oder weniger erwünscht Kaliumsalze, von gesättigten oder ungesättigten C_{10} - C_{24} -Fettsäuren oder Gemischen davon. Die Menge solcher Seifen kann zwischen 0,5 und 25 Gew.-% variiert werden, wobei niedrigere Mengen von 0,5 bis 5% im Allgemeinen zur Schaumsteuerung ausreichend sind. Seifenmengen zwischen 2 und 20%, insbesondere 5 bis 15, werden verwendet, um eine vorteilhafte Wirkung auf die Waschkraft zu ergeben. Dies ist besonders wertvoll in Zusammensetzungen, die in hartem Wasser angewendet werden, wo die Seife als ein ergänzender Builder wirkt.

[0029] In Systemen, in denen anionische Tenside, wie lineare Alkylbenzolsulfonate, angewendet werden, kann es erwünscht sein, einen hydrotropen Stoff, wie Natriumbenzolsulfonat, einzuschließen, um Mizellenbildung des anionischen Tensids zu vermeiden und dabei die Bleichwirkung zu verbessern.

[0030] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können normalerweise auch einen Waschmittelbuilder enthalten. Buildermaterialien können aus (1) Calciummaskierungsmaterialien, (2) ausfällenden Materialien, (3) Calciumaustauschmaterialien und (4) Gemischen davon ausgewählt sein.

[0031] Insbesondere können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ein beliebiges von organischen oder anorganischen Buildermaterialien, wie Natrium- oder Kaliumtripolyphosphat, Natrium- oder Kaliumpyrophosphat, Natrium- oder Kaliumorthophosphat, Natriumcarbonat, das Natriumsalz von Nitrotriessigsäure, Natriumcitrat, Carboxymethylmalonat, Carboxymethyloxysuccinat, Tartrat, Mono- und Disuccinat, Oxydisuccinat, kristalline oder amorphe Aluminosilicate und Gemische davon, enthalten.

[0032] Polycarbonsäure-Homo- und Copolymere können auch als Builder enthalten sein und um als Pulverstrukturierungsmittel oder Verarbeitungshilfen zu wirken. Besonders bevorzugt sind Polyacrylsäure (erhältlich unter der Handelsmarke Acrysol von der Rohm and Haas Company) und Acrylmaleinsäurecopolymere (erhältlich unter der Handelsmarke Sokalan von der BASF Corporation) und Alkalimetall- oder andere Salze davon.

[0033] Diese Buildermaterialien liegen mit einem Anteil von 1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-%, vor.

[0034] Nach Ausgabe in ein Waschwasser kann die Anfangsmenge an Polyoxometallat im Bereich von etwa 0,001 bis etwa 10 mMol/l, vorzugsweise von etwa 0,01 bis etwa 5 mMol/l, besonders von etwa 0,1 bis etwa 1 mMol/l, von der wässrigen Waschlauge sein. Das Tensid, falls in dem Waschwasser vorliegend, kann im Bereich von etwa 0,05 bis etwa 1,0 g/l, vorzugsweise von etwa 0,15 bis etwa 0,20 g/l, sein. Falls vorliegend, kann die Buildermenge im Bereich von etwa 0,1 bis etwa 3,0 g/l liegen.

[0035] Neben den bereits erwähnten Komponenten können die erfindungsgemäßen bleichenden Zusammensetzungen beliebige der herkömmlichen Zusätze in den Mengen, in denen solche Materialien in reinigenden Zusammensetzungen normalerweise angewendet werden, enthalten. Beispiele für diese Zusätze schließen die Farbstoffübertragungsinhibierungsmittel, wie Polyamin-N-oxid-Polymere, Metallophthalocyanine und Polymere, die auf N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylimidazol basieren, Schaumverstärker, wie Alkanolamide, insbesondere die Monoethanolamide, die von Palmkernsäuren und Kokosnussfettsäuren abgeleitet sind, Schaumbremsmittel, wie Alkylphosphat und Silikone, Antiwiederablagerungsmittel, wie Natriumcarboxymethylzellulose, und Alkyl- oder substituierte Alkylzelluloseether, Stabilisatoren, wie Ethylendiamintetraessigsäure und Phosphonsäurederivate (Dequest®), textilweichmachende Mittel, anorganische Salze, wie Natriumsulfat, und gewöhnlich in sehr kleinen Mengen vorliegend, fluoreszierende Mittel, Parfüms, Enzyme, wie Proteasen, Zellulasen, Lipasen und Amylasen, Germizide und Färbemittel ein.

[0036] Das erfindungsgemäße bleichende System kann in einer Vielzahl von Produktformen, einschließlich Pulver oder Tücher oder anderen Substraten in Säckchen, in Tabletten, in wässrigen Flüssigkeiten oder in nichtwässrigen Flüssigkeiten, wie flüssige nichtionische Waschmittel, ausgegeben werden.

[0037] Ausgenommen die Arbeits- und Vergleichsbeispiele oder wenn ansonsten ausdrücklich ausgewiesen, sind in dieser Beschreibung alle Zahlen, die Stoffmengen angeben, als durch das Wort „etwa“ modifiziert zu verstehen.

[0038] Die nachstehenden Beispiele erläutern die erfindungsgemäßen Ausführungsformen genauer. Alle hierin und in den beigefügten Ansprüchen angeführten Teil-, Prozent- und Verhältnisangaben sind auf das Gewicht bezogen, sofern nicht anders ausgewiesen.

Beispiel 1

[0039] Verschiedene Synthesen von Polyoxometallaten werden nachstehend angeführt. Diese dienen nur der Erläuterung der allgemeinen Synthese. Viele Polyoxometallate sind auch kommerziell erhältlich.

Allgemeines

[0040] Polywolframsäure und Wolframkieselsäure wurden von Aldrich und Fluka bezogen. Sie wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Alle anderen Chemikalien wurden von der Fisher Scientific Company erhalten. Der pH-Wert der Reaktion wurde unter Verwendung eines Metrohm-Titrators mit einer gewünschten Base gehalten. Alle ³¹P- und ²⁹Si-NMR wurden auf einem Bruker AC-500 MHz-Spektrometer gemacht.

Herstellung von Kalium- α -undecawolframsilicat, $K_8[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]^8$

[0041] In einem 1-l-Erlenmeyerkolben, der mit einem Rührerstab ausgestattet ist, wurde Wolframkieselsäure (216,3 g, 0,08 Mol) in 200 ml Wasser bei 40°C gelöst. Festes Dinatriumcarbonat (54 g, 0,64 Mol) wurde lang-

sam zum Erhöhen des pH-Werts bis 7,9 zugegeben. Manchmal waren zusätzliche Mengen von Dinatriumcarbonat notwendig, um den pH-Wert der Lösung auf 7,9 einzustellen. Die Lösung wurde 5 Minuten rühren lassen. Überschüssige KCl (134,4 g, 1,80 Mol) wurde zugegeben, um die Ausfällung des Produkts als Kaliumsalze einzuleiten. Der weiße Feststoff wurde durch Vakuumfiltration gesammelt und in einem Vakuumofen getrocknet. Der Komplex wurde in D_2O durch ^{29}Si -NMR mit einem Peak bei 84, 725 charakterisiert.

Herstellung von Kalium- γ -decawolframsilicat $K_8[\gamma-SiW_{10}O_{36}]^7$

[0042] In einem 125-ml-Erlenmeyerkolben, der mit einem Rührstab ausgestattet ist, wurden $K_8[\alpha-SiW_{11}O_{39}]$ (5,0 g, 1,7 Mol) in 100 ml Wasser aufgenommen, der pH-Wert dieser Lösung wurde durch Zugabe von 2 M-Kaliumcarbonat unter Verwendung des Metrohm-Titrators auf 9,1 eingestellt. Die Lösung wurde für weitere 15 Minuten unter Halten des pH-Werts bei 9,1 mit 2 M-Kaliumcarbonat gerührt. Etwa 2 ml Base wurden in der Reaktion verwendet. Das Kaliumsalz des gewünschten Produkts wurde durch Zugabe von überschüssigem Kaliumchlorid (13,3 g, 0,18 Mol) ausfällen lassen. Der weiße Feststoff wurde durch Vakuumfiltration gesammelt und in einem Vakuumofen getrocknet. Er wurde in D_2O durch ^{29}Si -NMR mit einem Peak bei 84,954 charakterisiert.

Herstellung von Natrium- β -nonawolframsilicat, $Na_{10}[\beta-SiW_9O_{34}]^7$

[0043] In einem 250-ml-Becherglas, das einen Rührstab enthält, wurde Natriummetasilicat (3,26 g, 0,01 Mol) in 50 ml Wasser gelöst, und Natriumwolframat (30,03 g, 0,09 Mol) zugegeben. Die erhaltene Lösung hatte ein pH-Wert von 12,6. Zu dieser Lösung wurden 18 ml 6 M-HCl langsam unter Verwendung des Metrohm-Titrators über ein Zeitraum von etwa 30 Minuten gegeben. Die Endlösung enthielt etwas nicht umgesetztes Natriumsilicat. Es wurde filtriert unter Erzeugung einer klaren Lösung, die einen pH-Wert von etwa 8,4 aufwies. Die klare Lösung wurde in einem Kühlschrank kristallisieren lassen. Die weißen Kristalle wurden filtriert und in einem Vakuumofen getrocknet. Der Komplex wurde in D_2O durch ^{29}Si -NMR mit einem Peak bei 83,814 charakterisiert.

Herstellung von Kalium- α -undecawolframphosphat, $K_7[\alpha-PW_{11}O_{39}]^7$

[0044] In ein 100-ml-Becherglas, das 12,5 ml Wasser und einen Rührstab enthält, wurde Phosphorwolframsäure (14,42 g, 0,005 Mol) gegeben. Zu dieser Lösung wurde langsam Lithiumcarbonat (1,29 g, 0,02 Mol) in kleinen Portionen gegeben. Die Zugabe von Lithiumcarbonat wurde langsam ausgeführt, um übermäßiges Schäumen zu vermeiden. KCl (14,94 g, 0,2 Mol) wurde zu der erhaltenen Lösung gegeben, um das gewünschte Produkt auszufällen, das filtriert und in einem Vakuumofen getrocknet wurde. Das Produkt wurde in D_2O durch ^{31}P -NMR mit einem Peak bei 11,332 charakterisiert.

Herstellung von $K_8[P_2CuW_{17}O_{62}H_2]$

[0045] $K_{10}[P_2W_{17}O_{61}]*20H_2O$ (8,7 g, $1,77 \times 10^{-3}$ Mol) wurde in Wasser (26 ml) bei 70°C gelöst. Wasserfreies $CuSO_4$ (0,35 g, $2,19 \times 10^{-3}$ Mol) wurde dann zu dem Gemisch gegeben und gerührt bis es aufgelöst war. Das Gemisch wurde dann schrittweise auf Umgebungstemperatur (25°C) abkühlen lassen. Ein grüner Niederschlag entwickelte sich anschließend, der filtriert und getrocknet wurde, unter Gewinnung von 6,9 g eines grünen kristallinen Feststoffs. Umkristallisation aus Wasser ergab 6,4 g eines grünen kristallinen Feststoffs.

Beispiel 2

[0046] Die vorstehend ausgewiesenen Polyoxometallate wurden auf ihre Wirksamkeit in einem heterogenen Protokoll, bestehend aus zwei Fleckverfolgern, Erdbeere (CS-18) und Tee (BC-1), bewertet. Die Bewertungen wurden bei pH 6, 8 und 10 bei 25°C unter konstantem Sauerstoffstrom mit und ohne Reduktionsmittel (Hydroxylamin und Natriumascorbat) ausgeführt. Die Katalysatorkonzentration wurde bei $1 \cdot 10^{-5}$ M gehalten.

[0047] Ein Ausblick von wesentlichen Verlaufsschritten

- a) Messen der anfänglichen Reflexion der Muster (R_i)
- b) Sättigen der Waschlösung mit Luft
- c) Waschen, Spülen und Trocknen der Muster
- d) Messen der Endreflexion der Muster (R_f)

[0048] Der gesamte Vorgang wurde in einem Tergotometer mit 2 l Edelstahltöpfen durchgeführt. Die Muster wurden auf einem Gestell in einem Kenmore-Trockner eben getrocknet.

[0049] Jeder Tergotometertopf wurde mit 1 l Milli-Q-wasser enthaltend die Carbonatpufferlösung, die für 15 Minuten mit Luft unter Rühren bei 25°C gesättigt wurde, gefüllt. Teefleck (BC-1)-Muster wurden 30 Minuten in Gegenwart von Polyoxometallaten und Luft gewaschen. Die Muster wurden zweimal 3 Minuten unter Rühren bei 25°C gespült und eben auf einem Gestell in einem Kenmore bei schwachem Erwärmen für 30 Minuten getrocknet.

Bleichbewertung

[0050] Um den Grad an Fleckentfernung zu quantifizieren, wurde das Reflexionsvermögen von 4 verfleckten Mustern (4 pro Topf) vor und nach dem Waschen unter Verwendung eines Gardner-Reflektometers (Modell #2000) eingestellt bei 460*nm (*UV-Filter) gemessen. Die Veränderung des Reflexionsvermögens wurde durch Aufzeichnen des Unterschiedes des Musters vor und nach jedem Waschen bestimmt. Die Standardabweichung (σ) und $\Delta\Delta R_{ave}$ wurde für jede Versuchsgruppe zugeordnet.

$$\Delta R = R_f - R_i$$

R_i = Anfangsreflexionsvermögen von verflecktem Muster vor dem Waschen

R_f = Endreflexionsvermögen von verflecktem Muster nach Waschen.

$$\Delta R_{\text{Polyoxometallatsystem + Kontrolle}} - \Delta R_{\text{Kontrolle}} = \Delta\Delta R - 1 - 3x - \Delta\Delta R_{ave}$$

$\Delta\Delta R_{ave}$ gibt das mittlere Bleichen durch das Polyoxometallatsystem wieder.

Tabelle 1

Zusammenfassung des heterogenen Protokolls Screening-Ergebnisse von ausgewählten POMs bei pH = 6

Seriennummer	Katalysator (1,0 x 10 ⁻⁵ M)	$\Delta(\Delta R)$ (Screening-Bedingungen: Luft, 25°C, pH=6, 1 Stunde)					
		Katalysator allein		Katalysator + Natriumascorbat ^a		Katalysator + Hydroxylamin ^b	
		BC-1	CS-18	BC-1	CS-18	BC-1	CS-18
1	Na ₂ WO ₄	0,1	-0,1	-0,1	-0,5	-0,1	0,2
2	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	0,4	0,1	0,3	0,1	0,2	0,5
3	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	0,2	0,1	0,1	0,5	0,1	0,1
4	α -K ₈ SiW ₁₁ O ₃₉	0,1	1,0	0,0	0,5	0,1	0,9
5	γ -K ₈ SiW ₁₀ O ₃₉	0,7	1,0	0,1	1,4	0,6	1,1
6	β -Na ₁₀ SiW ₉ O ₃₄	0,4	0,4	0,2	0,4	0,2	0,5
7	α -K ₇ PW ₁₁ O ₃₉	0,2	0,0	0,0	0,4	0,1	0,0
8	K ₇ SiVMnW ₁₀ O ₃₉	0,7	0,5	-0,2	0,3	0,7	0,9
9	K ₈ [P ₂ CuW ₁₇ O ₆₂ H ₂]	0,1	-0,2	1,8	2,6	-	-
10 ^c	K ₈ [P ₂ CuW ₁₇ O ₆₂ H ₂]	-	-	0,1	0,1	-	-
11	K ₁₀ [α -2-P ₂ W ₁₇ O ₆₁]	0,2	0,7	-0,1	0,6	-	-

^a Verwendet bei 1,0 x 10⁻³ M

^b Verwendet bei 4,0 x 10⁻³ M

^c keine Luft, Argonatmosphäre

Tabelle 2

Zusammenfassung des heterogenen Protokolls Screening-Ergebnisse von ausgewählten POMs bei pH = 8

Seriennummer	Katalysator ($1,0 \times 10^{-5}$ M)	$\Delta(\Delta R)$ (Screening-Bedingungen: Luft, 25°C, pH=8, 1 Stunde)					
		Katalysator allein		Katalysator + Natriumascorbat ^a		Katalysator + Hydroxylamin ^b	
		BC-1	CS-18	BC-1	CS-18	BC-1	CS-18
1	Na ₂ WO ₄	0,1	-0,2	-0,2	-0,3	0,3	0,4
2	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	0,0	0,1	0,3	0,1	-0,1	-0,1
3	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	-0,1	-0,1	0,0	0,0	0,0	0,1
4	α -K ₈ SiW ₁₁ O ₃₉	-0,3	-0,1	0,0	0,3	0,1	0,3
5	γ -K ₈ SiW ₁₀ O ₃₉	0,1	0,1	0,0	0,3	0,4	0,3
6	β -Na ₁₀ SiW ₉ O ₃₄	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,2
7	α -K ₇ PW ₁₁ O ₃₉	0,0	-0,5	-0,2	0,1	-0,1	-0,2
8	K ₇ SiVMnW ₁₀ O ₃₉	0,2	0,4	-0,1	-0,2	0,2	-0,1
9	K ₈ [P ₂ CuW ₁₇ O ₆₂ H ₂]	-1,1	-0,9	1,3	2,0	-	-
10 ^c	K ₈ [P ₂ CuW ₁₇ O ₆₂ H ₂]	-	-	-0,2	-0,8	-	-
11	K ₁₀ [α -2-P ₂ W ₁₇ O ₆₁]	0,01	0,3	0,3	0,03	-	-
12	Cs ₅ NbSiW ₁₁ O ₄₀	0,5	-	0,4	-	0,4	-
13	K ₅ (NbO ₂)SiW ₁₁ O ₃₉	0,04	-	-0,2	-	0,4	-
14	(Me ₃ NH) ₄ (NbO ₂)PW ₁₁ O ₃₉	0,4	-	0,9	-	0,3	-
15	K ₇ Mo ₂ VSiW ₉ O ₄₀	0,7	-	0,01	-	0,2	-
16	K ₇ VMnSiW ₁₀ O ₃₉	0,4	-	-0,1	-	0,2	-
17	K ₇ VCoSiW ₁₀ O ₃₉	0,1	-	0,1	-	0,1	-

^a Verwendet bei $1,0 \times 10^{-3}$ M^b Verwendet bei $4,0 \times 10^{-3}$ M^c keine Luft, Argonatmosphäre

Tabelle 3

Zusammenfassung des heterogenen Protokolls Screening-Ergebnisse von ausgewählten POMs bei pH = 10

Seriennummer	Katalysator ($1,0 \times 10^{-5}$ M)	$\Delta(\Delta R)$ (Screening-Bedingungen: Luft, 25°C, pH=10, 1 Stunde)					
		Katalysator allein		Katalysator + Natriumascorbat ^a		Katalysator + Hydroxylamin ^b	
		BC-1	CS-18	BC-1	CS-18	BC-1	CS-18
1	Na ₂ WO ₄	0,2	0,1	-0,3	-0,4	0,2	0,2
2	H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	-0,2	0,2	-0,3	0,1	-0,3	-0,9
3	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	0,2	-0,1	-0,1	-0,4	0,1	0,1
4	α -K ₈ SiW ₁₁ O ₃₉	0,2	-0,1	0,3	-0,4	0,0	-0,2
5	γ -K ₈ SiW ₁₀ O ₃₉	-0,1	0,1	0,1	-0,4	0,1	0,1
6	β -Na ₁₀ SiW ₉ O ₃₄	-0,3	0,0	-0,1	0,1	-0,1	-0,2
7	α -K ₇ PW ₁₁ O ₃₉	0,1	-0,1	-0,2	-0,2	0,1	0,0
8	K ₇ SiVMnW ₁₀ O ₃₉	0,2	0,1	0,1	0,1	1,2	2,5
9	K ₈ [P ₂ CuW ₁₇ O ₆₂ H ₂]	-0,8	-1,1	-0,3	1,4	-	-
10 ^c	K ₈ [P ₂ CuW ₁₇ O ₆₂ H ₂]	-	-	-0,1	-0,5	-	-
11	K ₁₀ [α -2-P ₂ W ₁₇ O ₆₁]	0,1	-0,1	0,2	0,4	-	-

^a Verwendet bei $1,0 \times 10^{-3}$ M^b Verwendet bei $4,0 \times 10^{-3}$ M^c keine Luft, Argonatmosphäre

[0051] Die vorstehende Beschreibung und die vorstehenden Beispiele erläutern ausgewählte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung. In deren Lichte wird der Fachmann Variationen und Modifizierungen vorschlagen, die alle innerhalb des Gedankens und des Bereichs dieser Erfindung liegen.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Bleichen von Wäsche oder Haushaltsoberflächen, umfassend:
 - (i) Versehen eines Waschmediums mit einer bleichenden Zusammensetzung, umfassend Polyoxometallate; und
 - (ii) in Kontakt bringen eines verschmutzten Substrats für eine ausreichende Zeit und in einer ausreichenden Menge, um die Verschmutzung zu entfernen, wobei als primäre Quelle von Sauerstoffatomen zum Bleichen Luft angewendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei Bleichen bei einem pH-Wert zwischen 6 und 10 ausgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei der pH-Wert im Bereich von etwa 8 bis etwa 9 liegt.
4. Verfahren nach einem vorangehenden Anspruch, wobei das Medium weiterhin ein Tensid einschließt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen