

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 832 969 A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
**01.04.1998 Patentblatt 1998/14**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C11D 3/39**, C11D 3/04

(21) Anmeldenummer: **97116145.0**

(22) Anmeldetag: **17.09.1997**

(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 RO SI**

(30) Priorität: **26.09.1996 DE 19639599**  
**07.03.1997 DE 19709284**

(71) Anmelder:  
**Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**  
**40589 Düsseldorf-Holthausen (DE)**

(72) Erfinder:

- **Blum, Helmut, Dipl.-Ing.**  
**40595 Düsseldorf (DE)**
- **Nitsch, Christian, Dr. Dipl.-Chem.**  
**40591 Düsseldorf (DE)**
- **Mayer, Bernd, Dr. Dipl.-Chem.**  
**40597 Düsseldorf (DE)**
- **Speckmann, Horst-Dieter, Dr. Dipl.-Chem.**  
**40764 Langenfeld (DE)**
- **Härer, Jürgen, Dr. Dipl.-Chem.**  
**40593 Düsseldorf (DE)**
- **Andree, Hans, Dr. Dipl.-Chem.**  
**42799 Leichlingen (DE)**

### (54) **Katalytisch aktive Wirkstoffkombination zur Verstärkung der Bleichwirkung**

(57) Die Oxidations- und Bleichwirkung anorganischer Persauerstoffverbindungen bei niedrigen Temperaturen, insbesondere bei der Reinigung harter Oberflächen, sollte verbessert werden. Dies gelang im wesentlichen durch den Einsatz einer bleichverstärkenden Wirkstoffkombination, die durch inniges Vermischen eines wasserlöslichen Salzes eines zweiwertigen Übergangsmetall, ausgewählt aus Cobalt, Eisen, Kupfer und Ruthenium sowie deren Mischungen, eines wasserlöslichen Ammoniumsalzes und gegebenenfalls eines Oxidationsmittels auf Persauerstoffbasis sowie inerten Trägermaterials erhältlich ist. Reinigungsmittel, insbesondere Mittel zur maschinellen Reinigung von Geschirr, enthalten etwa 0,25 Gew.-% bis 25 Gew.-% einer derartigen Wirkstoffkombination.

**EP 0 832 969 A2**

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine bleichverstärkende Wirkstoffkombination, die ein Übergangsmetallsalz, ein Ammoniumsalz und ein Oxidationsmittel enthält, ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Wirkstoffkombination, die Verwendung einer derartigen Wirkstoffkombination zur Verstärkung der Bleichwirkung von insbesondere anorganischen Persauerstoffverbindungen, insbesondere beim Bleichen von gefärbten Anschmutzungen an harten Oberflächen, und Reinigungsmittel für harte Oberflächen, die eine derartige Wirkstoffkombination enthalten.

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  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder Perborat 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, für die zahlreiche Vorschläge, vor allem aus den Stoffklassen der N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylen-diamine, insbesondere Tetraacetylenylendiamin, acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukoluril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Hydrotriazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-nonanoyloxybenzolsulfonat, Natrium-isononanoyloxybenzolsulfonat und acylierte Zuckerderivate, wie Pentaacetylglukose, 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.

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.

Bei diesen niedrigen Temperaturen läßt die Wirkung der bisher bekannten Aktivatorverbindungen in der Regel erkennbar nach. Es hat deshalb nicht an Bestrebungen gefehlt, für diesen Temperaturbereich wirksamere Aktivatoren zu entwickeln, ohne daß bis heute ein überzeugender Erfolg zu verzeichnen gewesen wäre. Ein Ansatzpunkt dazu ergibt sich durch den Einsatz von Übergangsmetallsalzen und -komplexen, wie zum Beispiel in den europäischen Patentanmeldungen EP 392 592, EP 443 651, EP 458 397, EP 544 490 oder EP 549 271 vorgeschlagen, als sogenannte Bleichkatalysatoren. Bei diesen besteht, vermutlich wegen der hohen Reaktivität der aus ihnen und der Persauerstoffbindung entstehenden oxidierenden Intermediate, die Gefahr der Farbveränderung gefärbter Textilien und im Extremfall der oxidativen Textilschädigung. In der europäischen Patentanmeldung EP 272 030 werden Cobalt(III)-Komplexe mit Ammoniak-Liganden, die außerdem beliebige weitere ein-, zwei-, drei- und/oder vierzählige Liganden aufweisen können, als Aktivatoren für  $\text{H}_2\text{O}_2$  zum Einsatz in Textilwasch- oder -bleichmitteln beschrieben. Die internationalen Patentanmeldungen WO 96/23859, WO 96/23860 und WO 96/23861 betreffen den Einsatz entsprechender Co(III)-Komplexe in Mitteln zum automatischen Reinigen von Geschirr. Aus der europäischen Patentanmeldung EP 630 964 sind bestimmte Mangankomplexe bekannt, welche keinen ausgeprägten Effekt hinsichtlich einer Bleichverstärkung von Persauerstoffverbindungen haben und gefärbte Textilfasern nicht entfärben, aber die Bleiche von in Waschlaugen befindlichem, von der Faser abgelöstem Schmutz oder Farbstoff bewirken können. Aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 16 438 sind Mangan-, Kupfer- und Cobalt-Komplexe bekannt, welche Liganden aus einer Vielzahl von Stoffgruppen tragen können und als Bleich- und Oxidationskatalysatoren verwendet werden sollen.

Die vorliegende Erfindung hat die Verbesserung der Oxidations- und Bleichwirkung anorganischer Persauerstoffverbindungen bei niedrigen Temperaturen unterhalb von 80 °C, insbesondere im Temperaturbereich von ca. 15 °C bis 45 °C, zum Ziel.

Es wurde nun gefunden, daß bestimmte Übergangsmetallsalze, die als solche im wesentlichen keinen Beitrag zum Erreichen dieses Ziels liefern, eine deutliche bleichkatalysierende Wirkung auf gefärbte Anschmutzungen haben, die sich an harten Oberflächen befinden, wenn man die Übergangsmetallsalze in Form einer Wirkstoffkombination, die zusätzlich ein Ammoniumsalz und gegebenenfalls ein Oxidationsmittel enthält, einsetzt.

Gegenstand der Erfindung ist eine in inniger Abmischung der Bestandteile vorliegende, insbesondere in Teilchenform konfektionierte bleichverstärkende Wirkstoffkombination, die durch inniges Abmischen eines wasserlöslichen Salzes eines zweiwertigen Übergangsmetall, ausgewählt aus Cobalt, Eisen, Kupfer und Ruthenium, eines wasserlöslichen Ammoniumsalzes, wozu insbesondere Ammoniumhalogenid, -sulfat, -carbonat, -hydrogencarbonat, -phosphat, -phosphonat, -nitrat, -perchlorat und/oder -citrat gehören, und gegebenenfalls eines Oxidationsmittels auf Persauerstoffbasis sowie inertem, das heißt mit eventuell vorhandenem Oxidationsmittel nicht reagierendem Trägermaterial, wozu insbesondere Alkalisulfat, Alkalicarbonat, Alkalichlorid, Alkalisilikat und deren Gemische gehören, erhältlich ist.

Unter „wasserlöslich“ sollen hier Salze verstanden werden, die sich bei Raumtemperatur zu mindestens 4 g/l, ins-

besondere mindestens 10 g/l in destilliertem Wasser lösen.

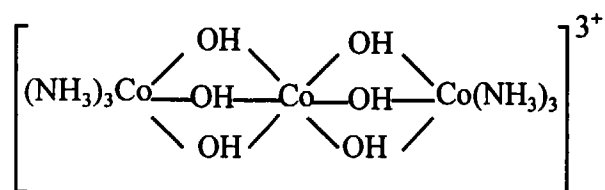
In der Wirkstoffkombination sind vorzugsweise 0,01 Gew.-% bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 0,5 Gew.-%, Übergangsmetall aus dem Übergangsmetallsalz enthalten. Der Gehalt an Ammoniumsalz beträgt vorzugsweise 0,5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%. Der Rest auf 100 Gew.-% kann aus inertem Trägermaterial bestehen. Vorzugsweise sind jedoch in der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination 1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 10 Gew.-% Oxidationsmittel auf Persauerstoffbasis enthalten.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer solchen Wirkstoffkombination als Aktivator für insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen in wäßrigen Reinigungslösungen für harte Oberflächen, insbesondere für Geschirr. Dabei muß überraschen, daß weder bei Lagerung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination noch bei deren Anwendung in wäßrigen Reinigungsflotten ein bekanntlich bleichaktivierende Wirkung aufweisender Übergangsmetall-Amminokomplex vom Typ des  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_{6-x}\text{Cl}_x]\text{Cl}_{3-x}$  mit  $x = 0$  bis 3 nachweisbar ist, obwohl die bleichaktivierende Wirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination mindestens genauso hoch ist wie diejenige solcher Katalysatorkomplexe.

Zu den bevorzugten zweiwertigen Übergangsmetallsalzen gehören Cobalt(II)-chlorid, das in wasserfreier Form oder als Hexahydrat eingesetzt werden kann, Cobalt(II)-sulfat, Cobalt(II)-carbonat und Cobalt(II)-acetat, allein oder in Abmischungen.

Das Übergangsmetall wird erfindungsgemäß in Form der obengenannten Wirkstoffkombination eingesetzt. Diese kann in ihrer einfachsten Form eine durch Mischen in üblichen Mischern erhältliche Abmischung des zweiwertigen Übergangsmetallsalzes mit den weiteren Komponenten der Wirkstoffkombination sein. Vorzugsweise vermischt man 1 Gew.-Teil des zweiwertigen Übergangsmetallsalzes mit 0,5 Gew.-Teilen bis 10 Gew.-Teilen, insbesondere 2 Gew.-Teilen bis 7,5 Gew.-Teilen Ammoniumsalz, bis zu 20 Gew.-Teilen, insbesondere 2 Gew.-Teilen bis 10 Gew.-Teilen Oxidationsmittel auf Persauerstoffbasis und 50 Gew.-Teilen bis 150 Gew.-Teilen, insbesondere 70 Gew.-Teilen bis 100 Gew.-Teilen inertem Trägermaterial. Man kann die dazu bevorzugt pulverförmig vorliegenden Komponenten der Wirkstoffkombination auch einer Aufbaugranulation, gegebenenfalls unter Einsatz üblicher Granulationshilfsmittel wie wäßrigen Alkalisilikat-Lösungen oder Lösungen von Salzen polymerer Polycarboxylate, unterwerfen, um die Handhabbarkeit der Wirkstoffkombination zu erleichtern. Bevorzugt schließt sich an das Vermischen der Bestandteile, das im wesentlichen bei Raumtemperatur beziehungsweise bei der sich durch den Energieeintrag des Mixers ergebenden Temperatur durchgeführt wird, eine thermische Nachbehandlung der Wirkstoffkombination über einen Zeitraum von beispielsweise bis zu 120 Minuten, insbesondere 15 Minuten bis 60 Minuten, an. Bei diesem Verfahrensteilschritt ist das Erwärmen auf Temperaturen im Bereich von 40 °C bis 90 °C, insbesondere 60 °C bis 80 °C normalerweise völlig ausreichend. Dabei nimmt der Stickstoffgehalt (aus dem Ammoniumsalz), der bezogen auf das Übergangsmetall vor dem Tempern vorzugsweise im Atomverhältnis-Bereich von etwa 6:1 bis etwa 4:1 liegt, ab und liegt nach dem Tempern im Atomverhältnis-Bereich von etwa 2:1 bis unter 3:1.

Ohne durch diese Theorie gebunden sein zu wollen, bilden sich bei diesem Vorgehen vermutlich polynukleare Übergangsmetallkomplexe, bei denen eventuell Ammoniak, die Anionen des Ammoniumsalzes sowie die Anionen der Trägermaterialsätze die Rolle der Liganden übernehmen. Bei Einsatz von Co(II)-salzen entstehen vermutlich, insbesondere bei gleichzeitiger Anwesenheit von peroxidischem Oxidationsmittel, bekanntlich wesentlich stabilere Co(III)-Komplexe, die in polymerer Form als mehrkernige Komplexe, möglicherweise vom Typ des nachstehend beispielhaft wiedergegebenen flächenverknüpften dreikernigen Komplexes



vorliegen, wobei auch der Ersatz zumindest einzelner verbrückender  $\mu$ -OH-Gruppen durch verbrückende  $\mu$ -Imino- oder  $\mu$ -Aminogruppen und die weitere Verknüpfung zu noch höherkernigen Komplexen denkbar ist. Eine derartige Bildung polynuklearer Komplexe findet vermutlich auch beim innigen Abmischen der Bestandteile ohne nachfolgende Temperung oder bei der Anwendung der nicht getemperten Wirkstoffkombination im wäßrigen System statt.

Eine erfindungsgemäße bleichverstärkende Wirkstoffkombination wird vorzugsweise in Reinigungslösungen für harte Oberflächen, insbesondere für Geschirr, zum Bleichen von gefärbten Anschmutzungen verwendet. Dabei wird unter dem Begriff der Bleiche sowohl das Bleichen von sich auf der harten Oberfläche befindendem Schmutz, insbesondere Tee, als auch das Bleichen von in der Geschirrspülflotte befindlichem, von der harten Oberfläche abgelöstem Schmutz verstanden.

Weiterhin betrifft die Erfindung Reinigungsmittel für harte Oberflächen, insbesondere Reinigungsmittel für Geschirr und unter diesen vorzugsweise solche für den Einsatz in maschinellen Reinigungsverfahren, die eine oben beschriebene Wirkstoffkombination enthalten, und ein Verfahren zur Reinigung von harten Oberflächen, insbesondere von Geschirr unter Einsatz einer derartigen Wirkstoffkombination in wäßriger, gegebenenfalls weitere Reinigungsmittelbestandteile enthaltender Lösung.

Die erfindungsgemäße Verwendung besteht im wesentlichen darin, in Gegenwart einer mit gefärbten Ansammlungen verunreinigten harten Oberfläche Bedingungen zu schaffen, unter denen ein peroxidisches Oxidationsmittel und die bleichverstärkende Wirkstoffkombination miteinander reagieren können, mit dem Ziel, stärker oxidierend wirkende Folgeprodukte zu erhalten. Solche Bedingungen liegen insbesondere dann vor, wenn beide Reaktionspartner in wäßriger Lösung aufeinander treffen. Dies kann durch separate Zugabe der Persauerstoffverbindung und der Wirkstoffkombination zu einer gegebenenfalls reinigungsmittelhaltigen Lösung geschehen. Besonders vorteilhaft wird das erfindungsgemäße Verfahren jedoch unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Reinigungsmittels für harte Oberflächen, das die Wirkstoffkombination und gegebenenfalls ein persauerstoffhaltiges Oxidationsmittel enthält, durchgeführt. Falls das Reinigungsmittel keine sonstige persauerstoffhaltige Oxidationsmittelkomponente enthält, ist es bevorzugt, daß die erfindungsgemäße Wirkstoffkombination ein Oxidationsmittel auf Persauerstoffbasis enthält. Die Persauerstoffverbindung kann auch separat, in Substanz oder als vorzugsweise wäßrige Lösung oder Suspension, zur Lösung zugegeben werden, wenn ein peroxidfreies Reinigungsmittel verwendet wird.

Je nach Verwendungszweck können die Bedingungen weit variiert werden. So kommen neben rein wäßrigen Lösungen auch Mischungen aus Wasser und geeigneten organischen Lösungsmitteln als Reaktionsmedium in Frage. Die Einsatzmengen an Persauerstoffverbindungen werden im allgemeinen so gewählt, daß in den Lösungen zwischen 10 ppm und 10 % Aktivsauerstoff, vorzugsweise zwischen 50 ppm und 5 000 ppm Aktivsauerstoff vorhanden sind. Auch die verwendete Menge an bleichverstärkender Wirkstoffkombination hängt vom Anwendungszweck ab. Je nach gewünschtem Aktivierungsgrad wird die Wirkstoffkombination in solchen Mengen eingesetzt, daß 0,00001 Mol bis 0,025 Mol, vorzugsweise 0,0001 Mol bis 0,02 Mol Übergangsmetall pro Mol Persauerstoffverbindung verwendet werden, doch können in besonderen Fällen diese Grenzen auch über- oder unterschritten werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Reinigungsmittel für harte Oberflächen, insbesondere für Geschirr, welches 0,25 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% einer bleichverstärkenden Wirkstoffkombination neben üblichen, mit der Wirkstoffkombination verträglichen Inhaltsstoffen enthält.

Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel, die als pulver- oder tablettenförmige Feststoffe, homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen können, können außer der erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffkombination im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die erfindungsgemäßen Mittel können insbesondere Buildersubstanzen oberflächenaktive Tenside, Persauerstoffverbindungen, wassermischbare organische Lösungsmittel, Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und weitere Hilfsstoffe, wie Silberkorrosionsinhibitoren, Schaumregulatoren, zusätzliche Persauerstoff-Aktivatoren sowie Farb- und Duftstoffe enthalten.

Ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel für harte Oberflächen kann darüber hinaus abrasiv wirkende Bestandteile, insbesondere aus der Gruppe umfassend Quarzmehle, Holzmehle, Kunststoffmehle, Kreiden und Mikroglasskugeln sowie deren Gemische, enthalten. Abrasivstoffe sind in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, enthalten.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist ein Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr, enthaltend 15 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 20 Gew.-% bis 50 Gew.-% wasserlösliche Builderkomponente, 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 8 Gew.-% bis 17 Gew.-% Bleichmittel auf Sauerstoffbasis, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, welches die bleichaktivierende Wirkstoffkombination, insbesondere in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, enthält, wobei die Angaben zur Bleichmittelmenge die eventuell in der Wirkstoffkombination enthaltene Menge an Oxidationsmittel einschließen. Ein derartiges Mittel ist insbesondere niederalkalisch, das heißt seine 1-gewichtsprozentige Lösung weist einen pH-Wert von 8 bis 11,5, vorzugsweise 9 bis 11 auf.

Als wasserlösliche Builderkomponenten insbesondere in derartigen niederalkalischen Reinigungsmitteln kommen prinzipiell alle in Mitteln für die maschinelle Reinigung von Geschirr üblicherweise eingesetzten Builder in Frage, zum Beispiel polymere Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können. Beispiele hierfür sind Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogendiphosphat, Pentanatriumtriphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat sowie die entsprechenden Kaliumsalze beziehungsweise Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. Ihre Mengen können im Bereich von bis zu etwa 60 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel liegen; es ist jedoch möglich, daß die erfindungsgemäßen Mittel frei von solchen Phosphaten sind. Weitere mögliche wasserlösliche Builderkomponenten sind zum Beispiel organische Polymere nativen oder synthetischen Ursprungs, vor allem Polycarboxylate, die insbesondere in Hartwasserregionen als Co-Builder wirken. In Betracht kommen beispielsweise Polyacrylsäuren und Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und Acrylsäure sowie die Natriumsalze dieser Polymersäuren. Handelsübliche Produkte sind zum Beispiel Sokalan® CP 5 und PA 30 der Firma BASF. Zu den als Co-Builder brauchbaren Polymeren nativen Ursprungs gehören beispielsweise oxidierte Stärke, wie zum Beispiel aus der internationalen Patentanmeldung WO 94/05762 bekannt, und Polyaminosäuren wie Polyglutaminsäure oder

Polyasparaginsäure. Weitere mögliche Builderkomponenten sind natürlich vorkommende Hydroxycarbonsäuren wie zum Beispiel Mono-, Dihydroxybernsteinsäure,  $\alpha$ -Hydroxypropionsäure und Gluconsäure. Zu den bevorzugten Builderkomponenten gehören die Salze der Citronensäure, insbesondere Natriumcitrat. Als Natriumcitrat kommen wasserfreies Trinatriumcitrat und vorzugsweise Trinatriumcitratdihydrat in Betracht. Trinatriumcitratdihydrat kann als fein- oder grobkristallines Pulver eingesetzt werden. In Abhängigkeit vom letztlich in den erfindungsgemäßen Mitteln eingestellten pH-Wert können auch die zu den genannten Co-Builder-Salzen korrespondierenden Säuren vorliegen.

Als Bleichmittel auf Sauerstoffbasis kommen in erster Linie Wasserstoffperoxid sowie Alkaliperboratmono- beziehungsweise -tetrahydrat und/oder Alkalipercarbonat in Betracht, wobei Natrium das bevorzugte Alkalimetall ist. Wasserstoffperoxid kann dabei auch mit Hilfe eines enzymatischen Systems, das heißt einer Oxidase und ihres Substrats, erzeugt werden. Der Einsatz von Natriumpercarbonat hat insbesondere in Reinigungsmitteln für Geschirr Vorteile, da es sich besonders günstig auf das Korrosionsverhalten an Gläsern auswirkt. Das Bleichmittel auf Sauerstoffbasis ist deshalb vorzugsweise ein Alkalipercarbonat, insbesondere Natriumpercarbonat. Zusätzlich oder insbesondere alternativ können auch bekannte Peroxycarbonsäuren, zum Beispiel Dodecandipärsäure oder Phthalimidopercarbonsäuren, die gegebenenfalls am Aromaten substituiert sein können, enthalten sein. Überdies kann auch der Zusatz geringer Mengen bekannter Bleichmittelstabilisatoren wie beispielsweise von Phosphonaten, Boraten beziehungsweise Metaboraten und Metasilikaten sowie Magnesiumsalzen wie Magnesiumsulfat zweckdienlich sein.

Zusätzlich zu der oben beschriebenen bleichaktivierenden Wirkstoffkombination können übliche als Bleichaktivatoren bekannte Übergangsmetallkomplexe und/oder konventionelle Bleichaktivatoren, das heißt Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure und/oder Peroxocarbonsäuren mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind die eingangs zitierten üblichen Bleichaktivatoren, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukoluril (TAGU), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Phenylsulfonate, insbesondere Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran sowie acetyliertes Sorbit und Mannit, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel sind zusätzlich zu der bleichverstärkenden Wirkstoffkombination 0,5 Gew.-% bis 6 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 4 Gew.-% an derartiger unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure abspaltender Verbindung anwesend. Das Gewichtsverhältnis von unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure abspaltender Verbindung zu Übergangsmetall aus der Wirkstoffkombination liegt vorzugsweise im Bereich von 2000:1 bis 20:1, insbesondere von 800:1 bis 100:1.

Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirreinigungsmittel niederalkalisch und enthalten die üblichen Alkaliträger wie zum Beispiel Alkalisilikate, Alkalicarbonat und/oder Alkalihydrogencarbonate. Zu den üblicherweise eingesetzten Alkaliträgern zählen Carbonate, Hydrogencarbonate und Alkalisilikate mit einem Molverhältnis  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  ( $\text{M}$  = Alkaliatom) 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 in den erfindungsgemäßen Mitteln 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.

In einer weiteren Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel sind 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% wasserlöslicher organischer Builder, insbesondere Alkalicitrat, 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% Alkalicarbonat und 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% Alkalidisilikat enthalten.

Den erfindungsgemäßen Mitteln können gegebenenfalls auch Tenside, insbesondere schwach schäumende nicht-ionische Tenside zugesetzt werden, die der besseren Ablösung fettthaltiger Anschmutzungen, als Netzmittel und gegebenenfalls im Rahmen der Herstellung der Reinigungsmittel als Granulierhilfsmittel dienen. Ihre Menge kann bis zu 10 Gew.-%, insbesondere bis zu 5 Gew.-% betragen und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 Gew.-% bis 3 Gew.-%. Üblicherweise werden insbesondere in Reinigungsmitteln für den Einsatz in maschinellen Geschirrspülverfahren extrem schaumarme Verbindungen eingesetzt. Hierzu zählen vorzugsweise  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{18}$ -Alkylpolyethylenglykol-polypropylenglykolether mit jeweils bei zu 8 Mol Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten im Molekül. Man kann aber auch andere bekannt schaumarme nichtionische Tenside verwenden, wie zum Beispiel  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{18}$ -Alkylpolyethylenglykol-polybutylenglykolether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Butylenoxideinheiten im Molekül, endgruppenverschlossene Alkylpolyalkylenglykolmischether sowie die zwar schäumenden, aber ökologisch aktiven  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{14}$ -Alkylpolyglucoside mit

einem Polymerisierungsgrad von etwa 1 bis 4 (z. B. APG® 225 und APG® der Firma Henkel) und/oder C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkylpolyethylenglykole mit 3 bis 8 Ethylenoxideinheiten im Molekül. Ebenfalls geeignet sind Tenside aus der Familie der Glucamide wie zum Beispiel Alkyl-N-Methyl-Glucamide, in denen der Alkylteil bevorzugt aus einem Fettalkohol mit der C-Kettenlänge C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> stammt. Es ist teilweise vorteilhaft, wenn die beschriebenen Tenside als Gemische eingesetzt werden, zum Beispiel die Kombination Alkylpolyglykosid mit Fettalkoholethoxylaten oder Glucamid mit Alkylpolyglykosiden.

Obwohl Übergangsmetalle bekanntermaßen der Korrosion von Silber entgegenwirken können, werden die erfindungsgemäß bleichverstärkenden übergangsmetallhaltigen Wirkstoffkombinationen in der Regel in Mengen eingesetzt, die zu gering sind, um einen Silberkorrosionsschutz bewirken zu können, so daß in erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln für Geschirr Silberkorrosionsinhibitoren noch zusätzlich eingesetzt werden können. Bevorzugte Silberkorrosionsschutzmittel sind organische Disulfide, zwei- oder dreiwertige Phenole, gegebenenfalls alkyl- und/oder arylsubstituierte Triazole wie Benzotriazol, Mangan-, Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Wismut-, Vanadium- oder Cersalze und/oder -komplexe, in denen die genannten Metalle in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen.

Zusätzlich können die erfindungsgemäßen Mittel Enzyme wie Proteasen, Amylasen, Pullulanasen, Cutinasen und Lipasen enthalten, beispielsweise Proteasen wie BLAP®, Optimase®, Opticlean®, Maxacal®, Maxapem®, Alcalase®, Esperase® und/oder Savinase®, Amylasen wie Termamyl®, Amylase-LT®, Maxamyl®, Duramyl® und/oder Purafect® OxAm, Lipasen wie Lipolase®, Lipomax®, Lumafast® und/oder Lipozym®. Die gegebenenfalls verwendeten Enzyme können, wie zum Beispiel in den internationalen Patentanmeldungen WO 92/11347 oder WO 94/23005 beschrieben, an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-%, enthalten, wobei besonders bevorzugt gegen oxidativen Abbau stabilisierte Enzyme, wie zum Beispiel aus den internationalen Patentanmeldungen WO 94/02597, WO 94/02618, WO 94/18314, WO 94/23053 oder WO 95/07350, bekannt, eingesetzt werden.

Sofern die Reinigungsmittel bei der Anwendung zu stark schäumen, können ihnen noch bis zu 6 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 Gew.-% bis 4 Gew.-% einer schaumdrückenden Verbindung, vorzugsweise aus der Gruppe der Silikonöle, Gemische aus Silikonöl und hydrophobierter Kieselsäure, Paraffine, Parafin-Alkohol-Kombinationen, hydrophobierter Kieselsäure, der Bisfettsäureamide, und sonstiger weiterer bekannter im Handel erhältliche Entschäumer zugesetzt werden. Weitere fakultative Inhaltsstoffe in den erfindungsgemäßen Mitteln sind zum Beispiel Parfümöle.

Zu den in den erfindungsgemäßen 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 den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 15 Gew.-%, vorhanden.

Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die erfindungsgemäßen 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 erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise nicht über 10 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 6 Gew.-%, enthalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel für die maschinelle Reinigung von Geschirr enthalten diese 50 Gew.-% bis 60 Gew.-% Natriumphosphat, 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Natriumcarbonat oder dessen Abmischung mit polymerem Polycarboxylat, 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% Natriumperborat oder -percarbonat, 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure freisetzenden Bleichaktivator, 0,5 Gew.-% bis 7,5 Gew.-% Tensid, 2 Gew.-% bis 10 Gew.-% Natriumsilikat und 0,1 Gew.-% bis 0,75 Gew.-% Silberkorrosionsschutzmittel, insbesondere Benzotriazol oder ein Benzotriazolderivat.

Die erfindungsgemäßen Mittel liegen vorzugsweise als pulverförmige, granulare, tablettenförmige oder als sonstige Formkörper zubereitete Feststoffe vor, die in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Mischen, Granulieren, Walzenkompaktieren und/oder durch Sprühtrocknung der thermisch belastbaren Komponenten und Zumischen der empfindlicheren Komponenten, zu denen insbesondere Enzyme, Bleichmittel und der Bleichkatalysator zu rechnen sind, hergestellt werden können.

Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln in Tablettenform geht man vorzugsweise derart vor, daß man alle Bestandteile in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen, beispielsweise Exzenterpressen oder Rundläuferpressen, mit Preßdrücken im Bereich von  $200 \cdot 10^5$  Pa bis  $1\,500 \cdot 10^5$  Pa verpresst. Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit Biegefestigkeit von normalerweise über 150 N. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 15 g bis 40 g, insbesondere von 20 g bis 30 g auf, bei einem Durchmesser von 35 mm bis 40 mm.

Die Herstellung erfindungsgemäßer Mittel in Form von nicht staubenden, lagerstabil rieselfähigen Pulvern und/oder Granulaten mit hohen Schüttdichten im Bereich von 800 bis 1000 g/l kann dadurch erfolgen, daß man in einer ersten Verfahrensteilstufe die Builder-Komponenten mit wenigstens einem Anteil flüssiger Mischungskomponenten unter Erhöhung der Schüttdichte dieses Vorgemisches vermischt und nachfolgend - gewünschtenfalls nach einer Zwischentrocknung - die weiteren Bestandteile des Mittels, darunter die bleichkatalysierende Wirkstoffkombination, mit dem so gewonnenen Vorgemisch vereint.

Erfindungsgemäße Reinigungsmittel 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.

Erfindungsgemäße Mittel zur Reinigung von Geschirr können sowohl in Haushaltsgeschirrspülmaschinen wie in gewerblichen Spülmaschinen eingesetzt werden. Die Zugabe erfolgt von Hand oder mittels geeigneter Dosiervorrichtungen. Die Anwendungskonzentrationen in der Reinigungsflotte betragen in der Regel etwa 1 bis 8 g/l, vorzugsweise 2 bis 5 g/l.

Ein maschinelles Spülprogramm wird im allgemeinen durch einige auf den Reinigungsgang folgende Zwischenspülgänge mit klarem Wasser und einem Klarspülgang mit einem gebräuchlichem Klarspülmittel ergänzt und beendet. Nach dem Trocknen erhält man beim Einsatz erfindungsgemäßer Mittel ein völlig sauberes und in hygienischer Hinsicht einwandfreies Geschirr.

### Beispiele

#### Beispiel 1

In einem Lödige<sup>®</sup>-Mischer wurden 9000 Gew.-Teile wasserfreies Natriumsulfat, 4420 Gew.-Teile wasserfreies Natriumcarbonat, 1000 Gew.-Teile Ammoniumchlorid und 580 Gew.-Teile Natriumpercarbonat vorgelegt. Diese pulverförmigen Stoffe wurden kurz vorgemischt, dann wurden 173 Gew.-Teile pulverisiertes Cobalt(II)chlorid-hexahydrat bei eingeschaltetem Zerkacker innerhalb von 1 Minute zugemischt. Anschließend wurden bei immer noch eingeschaltetem Zerkacker innerhalb von 15 Minuten 2500 Gew.-Teile einer wäßrigen Alkalisilikat-Lösung (37 gewichtsprozentig) eingetropft. Nach Abschaltung des Zerkackers wurden weitere 500 Gew.-Teile der Alkalisilikat-Lösung zugegeben. Man erhielt ein rosafarbenes Produkt **C1** mit einem Cobaltgehalt von 0,22 Gew.-% und einem Atomverhältnis Co zu N von 1:5,12.

#### Beispiel 2

Aus 173 Gew.-Teilen Cobalt(II)chlorid-hexahydrat, 9375 Gew.-Teilen wasserfreiem Natriumsulfat, 4420 Gew.-Teilen wasserfreiem Natriumcarbonat, 625 Gew.-Teilen Ammoniumchlorid, 580 Gew.-Teilen Natriumpercarbonat und 3000 Gew.-Teilen der wäßrigen Alkalisilikat-Lösung wurde, ansonsten wie in Beispiel 1 beschrieben, eine Cobalt-haltige Wirkstoffkombination **C2** hergestellt. Bei dieser wurde ein Atomverhältnis Co zu N von 1:4,42 gefunden. Sie wurde 40 Minuten bei 80 °C getempert. In der danach erhaltenen Wirkstoffkombination **C3** lag das Atomverhältnis Co zu N bei etwa 1:2,9.

#### Beispiel 3

Ein Reinigungsmittel (**V1**) für die maschinelle Reinigung von Geschirr, enthaltend 45 Gew.-Teile Natriumcitrat, 5 Gew.-Teile Natriumcarbonat, 31 Gew.-Teile Natriumhydrogencarbonat, jeweils 1 Gew.-Teil Protease- und Amylase-Granulat, 2 Gew.-Teile nichtionisches Tensid sowie 10 Gew.-Teile Natriumperborat-Monohydrat und 4 Gew.-Teile N,N,N',N'-Tetraacetylenylendiamin (TAED) und ein Mittel gemäß der Erfindung (**M1**), das ansonsten wie **V1** zusammengesetzt war, aber zusätzlich 3 Gew.-Teile der Wirkstoffkombination **C1** gemäß Beispiel 1 enthielt, ebenfalls erfindungsgemäße Mittel (**M2** beziehungsweise **M3**), welche statt dessen 3 Gew.-Teile der Wirkstoffkombination **C2** beziehungsweise 5 Gew.-Teile der Wirkstoffkombination **C3** gemäß Beispiel 2 enthielt, und ein weiteres Vergleichsmittel (**V2**), das statt einer erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination gleiche Mengen, bezogen auf Co, an  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  enthielt, wurden wie nachfolgend angegeben getestet:

Zur Herstellung standardisierter Teebeläge wurden Teetassen in eine 70 °C warme Teelösung 25 mal eingetaucht. Anschließend wurde jeweils etwas der Teelösung in jede Teetasse gegeben und die Tasse im Trockenschrank getrocknet. In einer Geschirrspülmaschine Miele<sup>®</sup> G 590 (Dosierungen von jeweils 20 g Mittel im Universalprogramm, Wasserhärte 14-16 °dH, Betriebstemperatur 55 °C) wurden jeweils 8 der mit Teebelägen versehenen Tassen gespült und die Belagsentfernung anschließend visuell auf einer Skala von 0 (= unverändert sehr starker Belag) bis 10 (= kein Belag) benotet. Die in der nachfolgenden Tabelle angegebene Note der erfindungsgemäßen Mittel **M1**, **M2** und **M3** sind signifikant besser als der Wert für das Vergleichsprodukt **V1** und liegen sogar noch über dem des Vergleichsprodukts

V2.

Tabelle

| Noten für die Belagsentfernung |                  |
|--------------------------------|------------------|
| Mittel                         | Belagsentfernung |
| <b>M1</b>                      | 10               |
| <b>M2</b>                      | 10               |
| <b>M3</b>                      | 10               |
| <b>V1</b>                      | 3-4              |
| <b>V2</b>                      | 7-8              |

Man erkennt, daß durch die erfindungsgemäße Wirkstoffkombination eine signifikant bessere Bleichwirkung erreicht werden kann als durch den konventionellen Bleichaktivator TAED alleine oder als durch den Einsatz des Übergangsmetalls in Form eines einkernigen Amminokomplexes.

### Patentansprüche

1. Bleichverstärkende Wirkstoffkombination, erhältlich durch inniges Vermischen eines wasserlöslichen Salzes eines zweiwertigen Übergangsmetall, ausgewählt aus Cobalt, Eisen, Kupfer und Ruthenium sowie deren Mischungen, eines wasserlöslichen Ammoniumsalzes und gegebenenfalls eines Oxidationsmittels auf Persauerstoffbasis sowie inerten Trägermaterials.
2. Wirkstoffkombination nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,01 Gew.-% bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% Übergangsmetall enthält.
3. Wirkstoffkombination nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% Ammoniumsalz enthält.
4. Wirkstoffkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie 1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 10 Gew.-% Oxidationsmittel auf Persauerstoffbasis enthält.
5. Wirkstoffkombination nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidationsmittel Alkaliperborat und/oder Alkalipercarbonat ist.
6. Wirkstoffkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Übergangsmetallsalz ein Co-Salz, insbesondere Cobalt(II)-chlorid ist.
7. Wirkstoffkombination nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Ammoniumsalz ein Ammoniumhalogenid, -sulfat, -carbonat, -hydrogencarbonat, -phosphat, -phosphonat, -nitrat, -perchlorat und/oder -citrat ist.
8. Verfahren zur Herstellung einer bleichverstärkenden Wirkstoffkombination durch inniges Vermischen eines wasserlöslichen Salzes eines zweiwertigen Übergangsmetall, ausgewählt aus Cobalt, Eisen, Kupfer und Ruthenium sowie deren Mischungen, eines wasserlöslichen Ammoniumsalzes und gegebenenfalls eines Oxidationsmittels auf Persauerstoffbasis sowie inerten Trägermaterials.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man 1 Gew.-Teil des zweiwertigen Übergangsmetallsalzes mit 0,5 Gew.-Teilen bis 10 Gew.-Teilen, insbesondere 2 Gew.-Teilen bis 7,5 Gew.-Teilen Ammoniumsalz, bis zu 20 Gew.-Teilen, insbesondere 2 Gew.-Teilen bis 10 Gew.-Teilen Oxidationsmittel auf Persauerstoffbasis und 50 Gew.-Teilen bis 150 Gew.-Teilen, insbesondere 70 Gew.-Teilen bis 100 Gew.-Teilen inerten Trägermaterial vermischt.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß man das Vermischen der Bestandteile im

wesentlichen bei Raumtemperatur beziehungsweise bei der sich durch den Energieeintrag des Mischers ergebenden Temperatur durchführt und eine thermische Nachbehandlung der Wirkstoffkombination über einen Zeitraum von bis zu 120 Minuten, insbesondere 15 Minuten bis 60 Minuten, anschließt.

- 5 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man im Rahmen der thermischen Nachbehandlung die Wirkstoffkombination auf Temperaturen im Bereich von 40 °C bis 90 °C, insbesondere 60 °C bis 80 °C erwärmt.
12. Verwendung einer Wirkstoffkombination gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 als Aktivator für insbesondere anor-  
ganische Persauerstoffverbindungen in wäßrigen Reinigungslösungen für harte Oberflächen, insbesondere für  
10 Geschirr.
13. Verwendung einer Wirkstoffkombination gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 in Reinigungslösungen für harte Oberflächen, insbesondere für Geschirr, zum Bleichen von gefärbten Ansammlungen.
- 15 14. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die zu aktivierende Persauerstoffverbindung aus der Gruppe umfassend organische Persäuren, Wasserstoffperoxid, Perborat und Percarbonat sowie deren Gemische ausgewählt wird.
- 20 15. Reinigungsmittel für harte Oberflächen, insbesondere zur Reinigung von Geschirr, dadurch gekennzeichnet, daß es eine bleichverstärkende Wirkstoffkombination gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 neben üblichen, mit der Wirkstoffkombination verträglichen Inhaltsstoffen enthält.
- 25 16. Mittel zur insbesondere maschinellen Reinigung von Geschirr nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,25 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% der bleichverstärkenden Wirkstoffkombination enthält.
- 30 17. Niederalkalisches Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr, enthaltend 15 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 20 Gew.-% bis 50 Gew.-% wasserlösliche Builderkomponente, 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 8 Gew.-% bis 17 Gew.-% Bleichmittel auf Sauerstoffbasis, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Wirkstoffkombination gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, insbesondere in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, enthält.
- 35 18. Mittel nach einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zu der bleichverstärkenden Wirkstoffkombination 0,5 Gew.-% bis 6 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 4 Gew.-% unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure abspaltende Verbindung anwesend ist.
- 40 19. Mittel nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß es 50 Gew.-% bis 60 Gew.-% Natriumphosphat, 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Natriumcarbonat oder dessen Abmischung mit polymerem Polycarboxylat, 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% Natriumperborat oder -percarbonat, 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure freisetzenden Bleichaktivator, 0,5 Gew.-% bis 7,5 Gew.-% Tensid, 2 Gew.-% bis 10 Gew.-% Natriumsilikat und 0,1 Gew.-% bis 0,75 Gew.-% Silberkorrosionsschutzmittel, insbesondere Benzotriazol oder ein Benzotriazolderivat, enthält.
- 45 20. Mittel nach Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure abspaltender Verbindung zu Übergangsmetall aus der Wirkstoffkombination im Bereich von 2000:1 bis 20:1, insbesondere von 800:1 bis 100:1 liegt.
- 50 21. Verfahren zur Reinigung von harten Oberflächen, insbesondere von Geschirr, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Wirkstoffkombination gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 in wäßriger, gegebenenfalls weitere Reinigungsmittelbestandteile enthaltender Lösung einsetzt.