



<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : <b>C11D</b></p>	<p><b>A2</b></p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 00/36061</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 22. Juni 2000 (22.06.00)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/09622</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 8. Dezember 1999 (08.12.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 57 596.3 15. Dezember 1998 (15.12.98) DE 60/126,919 29. März 1999 (29.03.99) US</p> <p>(71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).</p> <p>(72) Erfinder: NITSCH, Christian; Otto-Hahn-Strasse 185, D-40591 Düsseldorf (DE). SPECKMANN, Horst-Dieter; Eichenfeldstrasse 24 a, D-40764 Langenfeld (DE). HÄRER, Jürgen; Leinenweberweg 20, D-40593 Düsseldorf (DE). LIETZMANN, Andreas; Kuthsweg 31, D-40231 Düsseldorf (DE). HUESTIS, Susan, P.; 600 San Thomas Place, San Ramon, CA 94583 (US).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: CZ, HU, JP, KR, PL, SK, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i></p>
<p>(54) <b>Title:</b> ACETONITRILE DERIVATIVES FORMULATED IN PARTICULATE FORM AS BLEACH ACTIVATORS IN SOLID DETERGENTS</p> <p>(54) <b>Bezeichnung:</b> TEILCHENFÖRMIG KONFEKTIONIERTER ACETONITRIL-DERIVATE ALS BLEICHAKTIVATOREN IN FES- TEN REINIGUNGSMITTELN</p> <p>(57) <b>Abstract</b></p> <p>The aim of the invention is to improve the oxidising and bleaching effect of inorganic peroxygen compounds in the machine-dishwashing in particular, in such a manner that they remain stable in storage. This was achieved essentially using compounds of the following formula, formulated in particulate form: <math>R^1R^2R^3N^+CH_2CN X^-</math>; wherein <math>R^1</math>, <math>R^2</math> and <math>R^3</math>, independently of each other, are an alkyl-, alkenyl or aryl group with 1 to 18 C-atoms, whereby the groups <math>R^2</math> and <math>R^3</math> can also be part of the heterocycle comprising the N-atom and optionally, other heteroatoms; and X is a charge-equalising anion. The inventive agents for washing dishes especially by machine contain approximately 1 wt. % to 10 wt. % of a bleach-reinforcing active agent of this type.</p> <p>(57) <b>Zusammenfassung</b></p> <p>Die Oxidations- und Bleichwirkung anorganischer Persauerstoffverbindungen bei der insbesondere maschinellen Reinigung von Geschirr sollte lagerstabil verbessert werden. Dies gelang im wesentlichen durch den Einsatz von teilchenförmig konfektionierten Verbindungen der Formel <math>R^1R^2R^3N^+CH_2CN X^-</math>; in denen <math>R^1</math>, <math>R^2</math> und <math>R^3</math> unabhängig voneinander eine Alkyl-, Alkenyl oder Arylgruppe mit 1 bis 18 C-Atomen ist, wobei die Gruppen <math>R^2</math> und <math>R^3</math> auch Teil eines das N-Atom und gegebenenfalls weitere Heteroatome einschließenden Heterocycluses sein können, und X ein ladungsausgleichendes Anion ist. Mittel zur insbesondere maschinellen Reinigung von Geschirr enthalten etwa 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% eines derartigen bleichverstärkenden Wirkstoffs.</p>		

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Teilchenförmig konfektionierte Acetonitril-Derivate als Bleichaktivatoren in festen  
Reinigungsmitteln

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von in Teilchenform konfektionierten Acetonitril-Derivate als Aktivatoren für insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen zum Bleichen von gefärbten Anschmutzungen an Geschirr sowie Reinigungsmittel für Geschirr, die derartige Aktivatoren 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  $H_2O_2$  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 Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylenylendiamin, acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Hydrotriazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-nonanoyloxy-benzolsulfonat, Natrium-isononanoyloxy-benzolsulfonat 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 insbesondere bei Reinigungsmitteln für das maschinelle Geschirrspülen weiteres Problem ist die Notwendigkeit, in derartige Mittel Korrosionsinhibitoren für Tafelsilber einzuarbeiten, insbesondere wenn die Mittel die in neuerer Zeit üblichen Bleich- beziehungsweise Oxidationsmittel auf Sauerstoffbasis enthalten. Silber kann beim Reinigen mit schwefelhaltigen Substanzen, die im Spülwasser gelöst beziehungsweise dispergiert sind, reagieren, denn bei der Reinigung von Geschirr in Haushaltsgeschirrspülmaschinen werden Speisereste und damit unter anderem auch Senf, Erbsen, Ei und sonstige schwefelhaltige Verbindungen wie Mercaptoaminosäuren in die Spülflotte eingebracht. Auch die während des maschinellen Spülens viel höheren Temperaturen und die längeren Kontaktzeiten mit den schwefelhaltigen Speiseresten begünstigen im Vergleich zum manuellen Spülen das Anlaufen von Silber. Durch den intensiven Reinigungsprozeß in der Spülmaschine wird die Silberoberfläche außerdem vollständig entfettet und dadurch empfindlicher gegenüber chemischen Einflüssen.

Das Problem des Silberanlaufens wird insbesondere dann akut, wenn alternativ zu den schwefelhaltigen Substanzen oxidativ "entschärfenden" Aktivchlorverbindungen Aktivsauerstoffverbindungen, wie beispielsweise Natriumperborat oder Natriumpercarbonat eingesetzt werden, welche zur Beseitigung bleichbarer Anschmutzungen, wie beispielsweise Teeflecken/Teebeläge, Kaffeerückstände, Farbstoffe aus Gemüse, Lippenstiftreste und dergleichen dienen.

Derartige Aktivsauerstoff-Bleichmittel werden, in der Regel zusammen mit Bleichaktivatoren in maschinellen Spülmitteln eingesetzt. Diese Mittel bestehen im allgemeinen aus

den folgenden Funktionsbausteinen: Builderkomponente (Komplexbildner/Dispergiermittel), Alkaliträger, Bleichsystem (Kombination aus Bleichmittel und Bleichaktivator), Enzym und Tensid. Unter den bei Einsatz derartig aufgebauter Mittel auftretenden Spülbedingungen bilden sich in Gegenwart von Silber in der Regel nicht nur sulfidische, sondern durch den oxidierenden Angriff der intermediär gebildeten Peroxide beziehungsweise des Aktivsauerstoffs auch oxidische Beläge auf den Silberoberflächen.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO 98/23719 ist bekannt, daß Verbindungen der allgemeinen Formel I



in denen  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander eine Alkyl-, Alkenyl oder Arylgruppe mit 1 bis 18 C-Atomen ist, wobei die Gruppen  $R^2$  und  $R^3$  auch Teil eines das N-Atom und gegebenenfalls weitere Heteroratome einschließenden Heterocyclusses sein können, und X ein ladungsausgleichendes Anion ist, als Aktivatoren für insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen in wäßrigen Reinigungslösungen für Geschirr verwendet werden können. Dadurch erhält man eine Verbesserung der Oxidations- und Bleichwirkung insbesondere anorganischer Persauerstoffverbindungen bei niedrigen Temperaturen unterhalb von 80 °C, insbesondere im Temperaturbereich von ca. 15 °C bis 55 °C. Die Verbindungen gemäß allgemeiner Formel (I) sind insbesondere in Kombination mit weiteren Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln normalerweise wenig lagerstabil und insbesondere äußerst empfindlich gegenüber Feuchtigkeit. Einige der besonders gut bleichverstärkend wirksamen Vertreter der Verbindungen gemäß allgemeiner Formel (I) sind bei Raumtemperatur flüssig; andere fallen im Rahmen ihrer Herstellung in flüssiger Form, zum Beispiel als wäßrige Lösung, an und lassen sich nur unter erheblichen Verlusten aus dieser in den reinen Feststoff überführen. In beiden Fällen bereitet ihr Einsatz in festen, beispielsweise teilchenförmigen Mitteln Schwierigkeiten.

Eine Unterklasse der teilchenförmigen Mittel sind Reinigungsmittel in Tablettenform. Tablettierte Reinigungsmittel haben gegenüber pulverförmigen oder flüssigen Produkten eine Reihe von Vorzügen: Sie sind einfacher zu dosieren und zu handhaben und haben

aufgrund ihrer kompakten Struktur Vorteile bei der Lagerung und beim Transport. Es existiert daher ein äußerst breiter Stand der Technik zu Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern, der sich auch in einer umfangreichen Patentliteratur niederschlägt. Schon früh ist dabei den Entwicklern tablettenförmiger Produkte die Idee gekommen, über unterschiedlich zusammengesetzte Bereiche der Formkörper bestimmte Inhaltsstoffe erst unter definierten Bedingungen im Wasch- oder Reinigungsgang freizusetzen, um so den Reinigungserfolg zu verbessern. Hierbei haben sich neben den aus der Pharmazie hinlänglich bekannten Kern/Mantel-Tabletten und Ring/Kern-Tabletten insbesondere mehrschichtige Formkörper durchgesetzt, die heute für viele Bereiche des Waschens und Reinigens oder der Hygiene angeboten werden.

Mehrphasige Reinigungstabletten für das WC werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0 055 100 beschrieben. Diese Schrift offenbart Toilettenreinigungsmittelblöcke, die einen geformten Körper aus einer langsam löslichen Reinigungsmittelzusammensetzung umfassen, in den eine Bleichmitteltabelle eingebettet ist. Diese Schrift offenbart gleichzeitig die unterschiedlichsten Ausgestaltungsformen mehrphasiger Formkörper. Die Herstellung der Formkörper erfolgt nach der Lehre dieser Schrift entweder durch Einsetzen einer verpreßten Bleichmitteltabelle in eine Form und Umgießen dieser Tablette mit der Reinigungsmittelzusammensetzung, oder durch Eingießen eines Teils der Reinigungsmittelzusammensetzung in die Form, gefolgt vom Einsetzen der verpreßten Bleichmitteltabelle und eventuell nachfolgendes Übergießen mit weiterer Reinigungsmittelzusammensetzung.

Auch die europäische Patentanmeldung EP 0 481 547 beschreibt mehrphasige Reinigungsmittelformkörper, die gemäß dieser Schrift für das maschinelle Geschirrspülen eingesetzt werden sollen. Diese Formkörper haben die Form von Kern/Mantel-Tabletten und werden durch stufenweises Verpressen der Bestandteile hergestellt: Zuerst erfolgt die Verpressung einer Bleichmittelzusammensetzung zu einem Formkörper, der in eine mit einer Polymerzusammensetzung halbgefüllte Matrize eingelegt wird, die dann mit weiterer Polymerzusammensetzung aufgefüllt und zu einem mit einem Polymermantel versehen Bleichmittelformkörper verpreßt wird. Das Verfahren wird anschließend mit

einer alkalischen Reinigungsmittelzusammensetzung wiederholt, so daß sich ein dreiphasiger Formkörper ergibt.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO 98/23531 sind N-Alkyl-Ammoniumnitrile der oben durch Formel (I) umschriebenen Art bekannt, die in granularer Form konfektioniert worden sind, wobei als Trägermaterialien für die N-Alkyl-Ammoniumnitrile beispielsweise Kieselsäure, Silikate und Aluminiumoxid genannt werden.

Es wurde nun gefunden, daß derart teilchenförmig konfektionierte Acetonitril-Derivate unter Beseitigung der oben genannten Nachteile lagerstabil in feste, insbesondere tablettenförmige Reinigungsmittel eingearbeitet werden können, wobei als weiterer Vorteil eine erhöhte Bleichleistung im Vergleich zu Mitteln auftritt, welche das Acetonitril-Derivat als einfache Zuzug- beziehungsweise Einzelkomponente enthalten.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von mit Hilfe anorganischer Trägermaterialien, welche Silizium enthalten, teilchenförmig konfektionierte Verbindungen der allgemeinen Formel I



in denen  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander eine Alkyl-, Alkenyl oder Arylgruppe mit 1 bis 18 C-Atomen ist, wobei die Gruppen  $R^2$  und  $R^3$  auch Teil eines das N-Atom und gegebenenfalls weitere Heteroatome einschließenden Heterocyclusses sein können, und X ein ladungsausgleichendes Anion ist, als Aktivatoren für insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen in festen Reinigungsmitteln insbesondere für Geschirr, die in im wesentlichen wäßrigen Reinigungslösungen zum Einsatz kommen.

Die Herstellung von Verbindungen gemäß Formel I kann nach bekannten Verfahren oder in Anlehnung an diese erfolgen, wie sie zum Beispiel von Abraham in Progr. Phys. Org. Chem. 11 (1974), S. 1ff, oder von Arnett in J. Am. Chem. Soc. 102 (1980), S. 5892ff veröffentlicht worden sind. Einige Verbindungen gemäß allgemeiner Formel I und ihre Herstellung sind in der internationalen Patentanmeldung WO 96/40661 beschrieben.

Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Verbindungen gemäß Formel I, in denen  $R^2$  und  $R^3$  unter Einbeziehung des quaternären N-Atoms einen Morpholinium-Ring bilden. In diesen ist  $R^1$  vorzugsweise eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen, insbesondere eine Methylgruppe.

Zu den Anionen  $X^-$  gehören insbesondere die Halogenide wie Chlorid, Fluorid, Iodid und Bromid, Nitrat, Hydroxid, Hexafluorophosphat, Sulfat, Hydrogensulfat, Metho- und Ethosulfat, Chlorat, Perchlorat, und die Anionen von Carbonsäuren wie Formiat, Acetat, Benzoat oder Citrat. Bevorzugt ist der Einsatz von Verbindungen gemäß Formel I, in denen  $X^-$  Sulfat, Hydrogensulfat oder Methosulfat ist.

Die Verbindung gemäß allgemeiner Formel I wird in den Reinigungsmitteln in teilchenförmig konfektionierter Form, das heißt aufgebracht auf ein anorganisches Trägermaterial, eingesetzt. Dabei kann das Aufbringen auf das Trägermaterial derart geschehen, daß man in eine wäßrige Lösung der Verbindung gemäß Formel I, wie sie im Rahmen deren Herstellung anfällt, das Trägermaterial einrührt und das wäßrige Lösungsmittel im Vakuum, gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur, abzieht. Man kann die Lösung der Verbindung gemäß Formel I aber auch auf das Trägermaterial aufsprühen und dabei oder gegebenenfalls anschließend einem Trocknungsprozeß unterwerfen. Dabei ist es bevorzugt, wenn die durch den Konfektionierungsprozeß entstehenden Teilchen einen Durchmesser im Bereich von 0,4 mm bis 1,2 mm aufweisen.

Als Silizium enthaltende anorganische Trägermaterialien werden vorzugsweise solche verwendet, deren innere Oberfläche im Bereich von  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  bis  $500 \text{ m}^2/\text{g}$ , insbesondere  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  bis  $450 \text{ m}^2/\text{g}$  liegt. Geeignet sind beispielsweise Silikate, Kieselsäuren, Kieselgele und Tone sowie deren Gemische. Das Trägermaterial ist jedoch vorzugsweise frei von Zeolithen.

Kieselsäuren, die nach einem Thermalprozeß (Flammenhydrolyse von  $\text{SiCl}_4$ ) hergestellt worden sind (sogenannte pyrogene Kieselsäuren), sind ebenso brauchbar wie durch Naßverfahren hergestellte Kieselsäuren. Kieselgele sind colloidale Kieselsäuren mit elastischer bis fester Konsistenz und einer weitgehend losen Porenstruktur, wodurch sich

ein hohes Flüssigkeitsaufnahmevermögen ergibt. Sie können durch Einwirken von Mineralsäuren auf Wasserglas hergestellt werden. Tone sind natürlich vorkommende kristalline oder amorphe Silikate des Aluminiums, Eisens, Magnesiums, Calciums, Kaliums und Natriums, zum Beispiel Kaolin, Talkum, Pyrophyllit, Attapulgit, Sepiolit, Montmorillonit und Bauxit. Auch der Einsatz von Aluminiumsilikat als Trägermaterial oder als Komponente einer Trägermaterialmischung ist möglich. Vorzugsweise weist das Trägermaterial Teilchengrößen im Bereich von 100 µm bis 1,5 mm auf.

In den teilchenförmig konfektionierten Verbindungen der Formel I liegen vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-Teile des Silizium enthaltenden Trägermaterials und 50 bis 90 Gew.-Teile der Verbindung gemäß Formel I vor.

Das mit Hilfe des Silizium enthaltenden Trägermaterials teilchenförmig konfektionierte Acetonitril-Derivat kann zusätzlich ein organisches Material mit einem Schmelzpunkt über 40 °C, insbesondere nichtionisches Tensid enthalten und/oder mit einem solchen umhüllt sein. Dies kann die Zerfalleigenschaften des entsprechenden Teilchens in wässrigen Systemen und/oder seine Lagerstabilität positiv beeinflussen.

Ein derart teilchenförmig konfektioniertes Acetonitril-Derivat gemäß Formel I wird vorzugsweise in Reinigungsmittel eingearbeitet, die für den Einsatz in Reinigungslösungen für Geschirr zum Bleichen von gefärbten Anschmutzungen vorgesehen sind. Dabei wird unter dem Begriff der Bleiche sowohl das Bleichen von sich auf der Geschirroberfläche befindendem Schmutz, insbesondere Tee, als auch das Bleichen von in der Geschirrspülflotte befindlichem, von der Oberfläche abgelöstem Schmutz verstanden.

Weiterhin betrifft die Erfindung feste Reinigungsmittel für Geschirr und unter diesen vorzugsweise solche für den Einsatz in maschinellen Reinigungsverfahren, die eine oben beschriebene Verbindung gemäß Formel I in entsprechender teilchenförmiger Konfektionierung enthalten, und ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr unter Einsatz einer derartig konfektionierten Verbindung.

Die erfindungsgemäße Verwendung als Bleichaktivator besteht im wesentlichen darin, in Gegenwart einer mit gefärbten Ansammlungen verunreinigten Geschirroberfläche Bedingungen zu schaffen, unter denen ein peroxidisches Oxidationsmittel und das bleichaktivierende Acetonitril-Derivat 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 des Acetonitril-Derivats zu einer gegebenenfalls reinigungsmittelhaltigen Lösung geschehen. Besonders vorteilhaft wird das erfindungsgemäße Verfahren jedoch unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Reinigungsmittels für Geschirr, welches das bleichaktivierende Acetonitril-Derivat und gegebenenfalls ein persauerstoffhaltiges Oxidationsmittel, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend organische Persäuren, Wasserstoffperoxid, Perborat und Percarbonat sowie deren Gemische, enthält, durchgeführt. 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 bleichaktivierendem Acetonitril-Derivat hängt vom Anwendungszweck ab. Je nach gewünschtem Aktivierungsgrad werden 0,00001 Mol bis 0,25 Mol, vorzugsweise 0,001 Mol bis 0,02 Mol Aktivator pro Mol Persauerstoffverbindung verwendet, doch können in besonderen Fällen diese Grenzen auch über- oder unterschritten werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein festes Reinigungsmittel für Geschirr, welches 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 6 Gew.-% eines Acetonitril-Derivats gemäß Formel I in wie oben beschrieben teilchenförmig

konfektionierter Form neben üblichen, mit der Verbindung verträglichen Inhaltsstoffen enthält.

Die erfindungsgemäßen festen Reinigungsmittel, die als pulver- oder tablettenförmige Feststoffe, homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen können, können außer dem erfindungsgemäß verwendeten Bleichaktivator 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 bleichverstärkende Wirkstoffe sowie Farb- und Duftstoffe enthalten.

Ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel kann darüber hinaus abrasiv wirkende Bestandteile, insbesondere aus der Gruppe umfassend Quarzmehle, Holzmehle, Kunststoffmehle, Kreiden und Mikroglaskugeln 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 70 Gew.-%, insbesondere 20 Gew.-% bis 60 Gew.-% wasserlösliche Builderkomponente, 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 8 Gew.-% bis 17 Gew.-% Bleichmittel auf Sauerstoffbasis, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, welches ein bleichaktivierendes Acetonitril-Derivat gemäß Formel I, insbesondere in Mengen von 2 Gew.-% bis 6 Gew.-%, in wie oben beschrieben teilchenförmig konfektionierter Form enthält. Ein derartiges Mittel ist in einer bevorzugten Ausführungsform niederalkalisch, das heißt seine 1-gewichtsprozentige Lösung weist einen pH-Wert von 8 bis 11,5, insbesondere von 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 Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen

können. Beispiele hierfür sind Trinatriumphosphat, Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogendiphosphat, Pentanatriumtriphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat, oligomeres Trinatriumphosphat mit Oligomerisierungsgraden von 5 bis 1000, insbesondere 5 bis 50, sowie Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. Ihre Mengen können im Bereich von bis zu etwa 55 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel liegen. 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. Handelübliche Produkte sind zum Beispiel Sokalan® CP 5, CP 10 und PA 30 der Firma BASF. Zu den als Co-Builder brauchbaren Polymeren nativen Ursprungs gehören beispielsweise oxidierte Stärken, 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 zumindest anteilig auch die zu den genannten Co-Builder-Salzen korrespondierenden Säuren vorliegen.

Als Bleichmittel auf Sauerstoffbasis kommen in erster Linie Alkaliperboratmono- beziehungsweise -tetrahydrat und/oder Alkalipercarbonat sowie Alkalipersulfate, -persilikate und -percitrate in Betracht, wobei Natrium das bevorzugte Alkalimetall ist. 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 Dodecandipersäure oder Phthalimidopercar-

bonsäuren, 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 den erfindungswesentlichen bleichaktivierenden Acetonitril-Derivaten gemäß Formel I können bekannte konventionelle Bleichaktivatoren, das heißt Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, 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 Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoilsuccinimid (NOSI), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die aus den deutschen Patentanmeldungen DE 196 16 693 und DE 196 16 767 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung EP 0 525 239 beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam, die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 94/27970, WO 94/28102, WO 94/28103, WO 95/00626, WO 95/14759 und WO 95/17498 bekannt sind. Die aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 16 769 bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 16 770 sowie der internationalen Patentanmeldung WO 95/14075 beschriebenen Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Derartige

konventionelle Bleichaktivatoren sind im üblichen Mengenbereich, vorzugsweise in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 7 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten.

Zusätzlich zu den oben aufgeführten konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch die aus den europäischen Patentschriften EP 0 446 982 und EP 0 453 003 bekannten Sulfonylamine und/oder bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe als sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein. Zu den in Frage kommenden Übergangsmetallverbindungen gehören insbesondere die aus der deutschen Patentanmeldung DE 195 29 905 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Salenkomplexe und deren aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 20 267 bekannte N-Analogverbindungen, die aus der deutschen Patentanmeldung DE 195 36 082 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Carbonylkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 05 688 beschriebenen Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium-, Molybdän-, Titan-, Vanadium- und Kupfer-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden, die aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 20 411 bekannten Cobalt-, Eisen-, Kupfer- und Ruthenium-Amminkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung DE 44 16 438 beschriebenen Mangan-, Kupfer- und Cobalt-Komplexe, die in der europäischen Patentanmeldung EP 0 272 030 beschriebenen Cobalt-Komplexe, die aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 693 550 bekannten Mangan-Komplexe, die aus der europäischen Patentschrift EP 0 392 592 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt- und Kupfer-Komplexe und/oder die in der europäischen Patentschrift EP 0 443 651 oder den europäischen Patentanmeldungen EP 0 458 397, EP 0 458 398, EP 0 549 271, EP 0 549 272, EP 0 544 490 und EP 0 544 519 beschriebenen Mangan-Komplexe. Kombinationen aus Bleichaktivatoren und Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren sind beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 13 103 und der internationalen Patentanmeldung WO 95/27775 bekannt. Bleichverstärkende Übergangsmetallsalze und/oder -komplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, werden in üblichen Mengen, vorzugsweise bis zu 1 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen

auf gesamtes Mittel, eingesetzt. Zu den besonders bevorzugten Bleichkatalysatorkomplexen gehören Cobalt-, Eisen-, Kupfer- und Ruthenium-Amminkomplexe, beispielsweise  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  und/oder  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ . In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung enthalten die Mittel zusätzlich zu dem teilchenförmig konfektionierten Bleichaktivator gemäß Formel I eine bleichverstärkende Wirkstoffkombination, die gemäß der europäischen Patentanmeldung EP 0 832 969 durch inniges Vermischen eines wasserlöslichen Salzes eines zweiwertigen Übergangsmetalle, ausgewählt aus Cobalt, Eisen, Kupfer und Ruthenium sowie deren Mischungen, eines wasserlöslichen Ammoniumsalzes und gegebenenfalls eines Oxidationsmittels auf Persauerstoffbasis sowie inerten Trägermaterials erhältlich ist, in Mengen von vorzugsweise 0,25 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%; eine bevorzugte Verwendung des teilchenförmig konfektionierten Bleichaktivators gemäß Formel I findet in Gegenwart einer derartigen Wirkstoffkombination statt.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirreinigsmittel die üblichen Alkaliträger wie zum Beispiel Alkalisilikate, Alkalicarbonate und/oder Alkalihydrogencarbonate. Zu den üblicherweise eingesetzten Alkaliträgern zählen Carbonate, Hydrogencarbonate und Alkalisilikate mit einem Molverhältnis  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  (M = Alkaliatom) von 1 : 1 bis 2,5 : 1. Alkalisilikate können dabei in Mengen von bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten sein. Auf den Einsatz der hoch alkalischen Metasilikate als Alkaliträger wird jedoch 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 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, enthalten ist. Je nachdem, welcher pH-Wert letztendlich gewünscht wird, kann man das Verhältnis von eingesetztem Carbonat und eingesetztem Hydrogencarbonat variieren.

In einer weiteren Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel sind 20 Gew.-% bis 60 Gew.-% wasserlöslicher organischer Builder, insbesondere Alkalicitrat, 3 Gew.-% bis 20 Gew.-% Alkalicarbonat und 5 Gew.-% bis 40 Gew.-% Alkalidisilikat enthalten.

Den erfindungsgemäßen Mitteln können gegebenenfalls auch anionische, nichtionische und/oder amphotere Tenside, insbesondere schwach schäumende nichtionische Tenside zugesetzt werden, die der besseren Ablösung fetthaltiger Anschmutzungen, als Netzmittel und gegebenenfalls im Rahmen der Herstellung der Reinigungsmittel als Granulierhilfsmittel dienen. Ihre Menge kann bis zu 20 Gew.-%, insbesondere bis zu 10 Gew.-% betragen und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-%. Üblicherweise werden insbesondere in Reinigungsmitteln für den Einsatz in maschinellen Geschirrspülverfahren extrem schaumarme Verbindungen eingesetzt. Hierzu zählen vorzugsweise  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Alkylpolyethylenglykol-polypropylenglykolether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten im Molekül. Man kann aber auch andere bekannt schaumarme nichtionische Tenside verwenden, wie zum Beispiel  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Alkylpolyethylenglykol-polybutylenglykolether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Butylenoxideinheiten im Molekül, endgruppenverschlossene Alkylpolyalkylenglykollmischether sowie die zwar schäumenden, aber ökologisch attraktiven  $C_8$ - $C_{14}$ -Alkylpolyglucoside mit einem Polymerisierungsgrad von etwa 1 bis 4 (z. B. APG® 225 und APG® 600 der Firma Henkel) und/oder  $C_{12}$ - $C_{14}$ -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  $C_6$ - $C_{14}$  stammt. Es ist teilweise vorteilhaft, wenn die beschriebenen Tenside als Gemische eingesetzt werden, zum Beispiel die Kombination Alkylpolyglykosid mit Fettalkoholethoxylaten oder Glucamid mit Alkylpolyglykosiden.

Gewünschtenfalls können in erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln für die Reinigung von Geschirr Silberkorrosionsinhibitoren eingesetzt werden. Bevorzugte Silberkorrosionsschutzmittel sind organische Sulfide wie Cystin und Cystein, zwei- oder dreiwertige Phenole, gegebenenfalls alkyl-, aminoalkyl- oder arylsubstituierte Triazole wie Benzotriazol, Isocyanursäure, Mangan-, Cobalt-, Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Vanadium- oder Cersalze und/oder -komplexe, in denen die genannten Metalle je nach Metall in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen. Der Gehalt an Silberkorrosionsinhibitoren in erfindungsgemäßen Mitteln liegt vorzugsweise im Bereich von

0,01 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 0,5 Gew.-%. So können die aus der internationalen Patentanmeldung WO 94/19445 bekannten Mangan(III)- oder Mangan(IV)-Komplexe, das in der internationalen Patentanmeldung WO 94/07981 als Silberschutzmittel offenbarte Cystein, das in der deutschen Patentanmeldung DE 195 18 693 als mit silberkorrosionsinhibierender Wirkung allein oder insbesondere in Kombination mit Isocyanursäure beschriebene Cystin, und/oder die in den deutschen Patentanmeldungen DE 43 25 922 beziehungsweise DE 43 15 397 beschriebenen Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Vanadium-, Cobalt- oder Cersalze und/oder -komplexe, in denen die Metalle in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen, und dort genannte Mangan(II)salze oder -komplexe zur Verhinderung der Silberkorrosion in erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden.

Zusätzlich können die erfindungsgemäßen Mittel Enzyme wie Proteasen, Amylasen, Pullulanasen, Cutinasen und Lipasen enthalten, beispielsweise Proteasen wie BLAP®, Optimase®, Opticlean®, Maxacal®, Maxapem®, Esperase®, Savinase®, Purafect® OxP und/oder Durazym®, 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 2 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 1,5 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 vorzugsweise bis zu 6 Gew.-%, insbesondere 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 Parfümole.

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.

Um den Zerfall erfindungsgemäßer Mittel, insbesondere wenn diese als hochverdichtete Formkörper vorliegen, zu erleichtern, ist es möglich, Desintegrationshilfsmittel, sogenannte Tablettensprengmittel, in diese einzuarbeiten, um die Zerfallszeiten zu verkürzen. Unter Tablettensprengmitteln beziehungsweise Zerfallsbeschleunigern werden gemäß Römpp (9. Auflage, Bd. 6, S. 4440) und Voigt "*Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie*" (6. Auflage, 1987, S. 182-184) Hilfsstoffe verstanden, die für den raschen Zerfall von Tabletten in Wasser oder Magensaft und für die Freisetzung der Pharmaka in resorbierbarer Form sorgen. Diese Stoffe, die auch aufgrund ihrer Wirkung als "Spreng"mittel bezeichnet werden, vergrößern bei Wasserzutritt ihr Volumen, wobei einerseits das Eigenvolumen vergrößert (Quellung), andererseits auch über die Freisetzung von Gasen ein Druck erzeugt werden kann, der die Tablette in kleinere Partikel zerfallen läßt. Altbekannte Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise Carbonat/Citronensäure-Systeme, wobei auch andere organische Säuren eingesetzt werden können. Quellende Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise synthetische Polymere wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder natürliche Polymere bzw. modifizierte Naturstoffe wie Cellulose und Stärke und ihre Derivate, Alginate oder Casein-Derivate. In bevorzugten Verfahrensvarianten enthalten die zu Tabletten zu verpressenden Vorgemische 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% und insbesondere 2 bis 4

Gew.-% eines Desintegrationshilfsmittels, jeweils bezogen auf das Vorgemisch. Als bevorzugte Desintegrationsmittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, so daß bevorzugte Reinigungsmittelformkörper ein solches Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% und insbesondere 2 bis 4 Gew.-% enthalten. Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung  $(C_6H_{10}O_5)_n$  auf und stellt formal betrachtet ein  $\beta$ -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen. Die genannten Cellulosederivate werden vorzugsweise nicht allein als Desintegrationsmittel eingesetzt, sondern in Abmischung mit Cellulose verwendet. Der Gehalt dieser Mischungen an Cellulosederivaten beträgt vorzugsweise unterhalb 50 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 20 Gew.-%, bezogen auf das Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis. Besonders bevorzugt wird als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis reine Cellulose eingesetzt, die frei von Cellulosederivaten ist. Als weiteres Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis oder als Bestandteil dieser Komponente kann mikrokristalline Cellulose verwendet werden. Diese mikrokristalline Cellulose wird durch partielle Hydrolyse von Cellulosen unter solchen Bedingungen erhalten, die nur die amorphen Bereiche (ca. 30% der Gesamt-Cellulosemasse) der Cellulosen angreifen und vollständig auflösen, die kristallinen Bereiche (ca. 70%) aber unbeschadet lassen. Eine nachfolgende Desaggregation der durch die Hydrolyse entstehenden mikrofeinen Cellulosen liefert die mikrokristallinen Cellulosen, die Primärteilchengrößen von ca. 5  $\mu$ m aufweisen und

beispielsweise zu Granulaten mit einer mittleren Teilchengröße von 200 µm kompaktierbar sind.

Die erfindungsgemäßen Mittel liegen vorzugsweise als pulverförmige, granulare oder tablettenförmige Präparate 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 Bleichaktivator zu rechnen sind, hergestellt werden können.

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 den teilchenförmig konfektionierten Bleichkatalysator gemäß Formel I, mit dem so gewonnenen Vorgemisch vereinigt.

In einer bevorzugten Ausgestaltung erfindungsgemäßer Mittel liegen diese in Form verpresster Körper, insbesondere Tabletten, vor, zu deren Herstellung man ein Vorgemisch, das alle oben für erfindungsgemäße Mittel geeignete Inhaltsstoffe enthalten kann, verpresst. Das Vorgemisch kann wie vorstehend beschrieben aus den unterschiedlichsten Substanzen zusammengesetzt sein. Unabhängig von der Zusammensetzung der zu verpressenden Vorgemische können physikalische Parameter der Vorgemische so gewählt werden, daß vorteilhafte Formkörpereigenschaften resultieren. So weisen in bevorzugten Varianten die zu verpressenden teilchenförmigen Vorgemische Schüttgewichte oberhalb von 600 g/l, vorzugsweise oberhalb von 700 g/l und insbesondere oberhalb von 800 g/l auf.

Auch die Partikelgröße in den zu verpressenden Vorgemischen kann zur Erlangung vorteilhafter Formkörpereigenschaften eingestellt werden. In bevorzugten Verfahren weist

das verpreßte teilchenförmige Vorgemisch eine Teilchengrößenverteilung auf, bei der weniger als 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 7,5 Gew.-% und insbesondere weniger als 5 Gew.-% der Teilchen größer als 1600  $\mu\text{m}$  oder kleiner als 200  $\mu\text{m}$  sind. Hierbei sind engere Teilchengrößenverteilungen weiter bevorzugt. Besonders vorteilhafte Varianten sind dabei dadurch gekennzeichnet, daß das zu verpressende teilchenförmige Vorgemisch eine Teilchengrößenverteilung aufweist, bei der mehr als 30 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 40 Gew.-% und insbesondere mehr als 50 Gew.-% der Teilchen eine Teilchengröße zwischen 600 und 1000  $\mu\text{m}$  aufweisen.

Zur Herstellung tablettenförmiger Formkörper wird das Vorgemisch in einer sogenannten Matrize zwischen zwei Stempeln zu einem festen Komprimat verdichtet. Dieser Vorgang, der im folgenden kurz als Tablettierung bezeichnet wird, gliedert sich in die vier Abschnitte Dosierung, Verdichtung (elastische Verformung), plastische Verformung und Ausstoßen.

Zunächst wird das Vorgemisch in die Matrize eingebracht, wobei die Füllmenge und damit das Gewicht und die Form des entstehenden Formkörpers durch die Stellung des unteren Stempels und die Form des Preßwerkzeugs bestimmt werden. Die gleichbleibende Dosierung auch bei hohen Formkörperdurchsätzen wird vorzugsweise über eine volumetrische Dosierung des Vorgemischs erreicht. Im weiteren Verlauf der Tablettierung berührt der Oberstempel das Vorgemisch und senkt sich weiter in Richtung des Unterstempels ab. Bei dieser Verdichtung werden die Partikel des Vorgemisches näher aneinander gedrückt, wobei das Hohlraumvolumen innerhalb der Füllung zwischen den Stempeln kontinuierlich abnimmt. Ab einer bestimmten Position des Oberstempels (und damit ab einem bestimmten Druck auf das Vorgemisch) beginnt die plastische Verformung, bei der die Partikel zusammenfließen und es zur Ausbildung des Formkörpers kommt. Je nach den physikalischen Eigenschaften des Vorgemisches wird auch ein Teil der Vorgemischpartikel zerdrückt und es kommt bei noch höheren Drücken zu einer Sinterung des Vorgemischs. Bei steigender Preßgeschwindigkeit, also hohen Durchsatzmengen, wird die Phase der elastischen Verformung immer weiter verkürzt, so daß die entstehenden Formkörper mehr oder minder große Hohlräume aufweisen können.

Im letzten Schritt der Tablettierung wird der fertige Formkörper durch den Unterstempel aus der Matrize herausgedrückt und durch nachfolgende Transporteinrichtungen wegbefördert. Zu diesem Zeitpunkt ist lediglich das Gewicht des Formkörpers endgültig festgelegt, da die Preßlinge aufgrund physikalischer Prozesse (Rückdehnung, kristallographische Effekte, Abkühlung etc.) ihre Form und Größe noch ändern können.

Die Tablettierung erfolgt in handelsüblichen Tablettenpressen, die prinzipiell mit Einfach- oder Zweifachstempeln ausgerüstet sein können. Im letzteren Fall wird nicht nur der Oberstempel zum Druckaufbau verwendet, auch der Unterstempel bewegt sich während des Preßvorgangs auf den Oberstempel zu, während der Oberstempel nach unten drückt. Für kleine Produktionsmengen werden vorzugsweise Exzentertablettenpressen verwendet, bei denen der oder die Stempel an einer Exzentrerscheibe befestigt sind, die ihrerseits an einer Achse mit einer bestimmten Umlaufgeschwindigkeit montiert ist. Die Bewegung dieser Preßstempel ist mit der Arbeitsweise eines üblichen Viertaktmotors vergleichbar. Die Verpressung kann mit je einem Ober- und Unterstempel erfolgen, es können aber auch mehrere Stempel an einer Exzentrerscheibe befestigt sein, wobei die Anzahl der Matrizenbohrungen entsprechend erweitert ist. Die Durchsätze von Exzenterpressen variieren je nach Typ von einigen hundert bis maximal 3000 Tabletten pro Stunde.

Für größere Durchsätze wählt man in der Regel Rundlauftablettenpressen, bei denen auf einem sogenannten Matrizenstisch eine größere Anzahl von Matrizen kreisförmig angeordnet ist. Die Zahl der Matrizen variiert je nach Modell zwischen 6 und 55, wobei auch größere Matrizen im Handel erhältlich sind. Jeder Matrize auf dem Matrizenstisch ist ein Ober- und Unterstempel zugeordnet, wobei wiederum der Preßdruck aktiv nur durch den Ober- bzw. Unterstempel, aber auch durch beide Stempel aufgebaut werden kann. Der Matrizenstisch und die Stempel bewegen sich um eine gemeinsame senkrecht stehende Achse, wobei die Stempel mit Hilfe schienenartiger Kurvenbahnen während des Umlaufs in die Positionen für Befüllung, Verdichtung, plastische Verformung und Ausstoß gebracht werden. An den Stellen, an denen eine besonders gravierende Anhebung bzw. Absenkung der Stempel erforderlich ist (Befüllen, Verdichten, Ausstoßen), werden diese Kurvenbahnen durch zusätzliche Niederdruckstücke, Niederzugschienen und

Aushebebahnen unterstützt. Die Befüllung der Matrize erfolgt über eine starr angeordnete Zufuhreinrichtung, den sogenannten Füllschuh, der mit einem Vorratsbehälter für das Vorgemisch verbunden ist. Der Preßdruck auf das Vorgemisch ist über die Preßwege für Ober- und Unterstempel individuell einstellbar, wobei der Druckaufbau durch das Vorbeigehen der Stempelschaftköpfe an verstellbaren Druckrollen geschieht. Rundlaufpressen können zur Erhöhung des Durchsatzes auch mit zwei Füllschuhen versehen werden, wobei zur Herstellung einer Tablette nur noch ein Halbkreis durchlaufen werden muß. Zur Herstellung zwei- und mehrschichtiger Formkörper werden mehrere Füllschuhe hintereinander angeordnet, ohne daß die leicht angepreßte erste Schicht vor der weiteren Befüllung ausgestoßen wird. Durch geeignete Prozeßführung sind auf diese Weise auch Mantel- und Punkttabletten herstellbar, die einen zwiebelschalenartigen Aufbau haben, wobei im Falle der Punkttabletten die Oberseite des Kerns beziehungsweise der Kernschichten nicht überdeckt wird und somit sichtbar bleibt. Auch Rundlauftablettenpressen sind mit Einfach- oder Mehrfachwerkzeugen ausrüstbar, so daß beispielsweise ein äußerer Kreis mit 50 und ein innerer Kreis mit 35 Bohrungen gleichzeitig zum Verpressen benutzt werden. Die Durchsätze moderner Rundlauftablettenpressen betragen über eine Million Formkörper pro Stunde.

Geeignete Tablettiermaschinen sind beispielsweise erhältlich bei den Firmen Apparatebau Holzwarth GbR, Asperg, Wilhelm Fette GmbH, Schwarzenbek, Hofer GmbH, Weil, KILIAN, Köln, KOMAGE, Kell am See, KORSCH Pressen GmbH, Berlin, Mapag Maschinenbau AG, Bern (CH) sowie Courtoy N.V., Halle (BE/LU). Besonders geeignet ist beispielsweise die Hydraulische Doppeldruckpresse HPF 630 der Firma LAEIS, D.

Die Formkörper können dabei in vorbestimmter Raumform und vorbestimmter Größe gefertigt werden. Als Raumform kommen praktisch alle sinnvoll handhabbaren Ausgestaltungen in Betracht, beispielsweise also die Ausbildung als Tafel, die Stab- bzw. Barrenform, Würfel, Quader und entsprechende Raumelemente mit ebenen Seitenflächen sowie insbesondere zylinderförmige Ausgestaltungen mit kreisförmigem oder ovalem Querschnitt. Diese letzte Ausgestaltung erfaßt dabei die Darbietungsform von der Tablette

bis zu kompakten Zylinderstücken mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser oberhalb 1.

Die Raumform einer anderen Ausführungsform der Formkörper ist in ihren Dimensionen der Dosierkammer handelsüblicher Geschirrspülmaschinen angepaßt, so daß die Formkörper ohne Dosierhilfe direkt in die Einspülkammer eindosiert werden können, von wo aus sie während des Reinigungsvorgangs freigesetzt werden. Selbstverständlich ist aber auch ein Einsatz der Reinigungsmittelformkörper über Dosierhilfen problemlos möglich.

Nach dem Verpressen weisen die Reinigungsmittelformkörper eine hohe Stabilität auf. Die Bruchfestigkeit zylinderförmiger Formkörper kann über die Meßgröße der diametralen Bruchbeanspruchung erfaßt werden. Diese ist bestimmbar nach

$$\sigma = \frac{2P}{\pi Dt}$$

Hierin steht  $\sigma$  für die diametrale Bruchbeanspruchung (diametral fracture stress, DFS) in Pa, P ist die Kraft in N, die zu dem auf den Formkörper ausgeübten Druck führt, der den Bruch des Formkörpers verursacht, D ist der Formkörperdurchmesser in Meter und t ist die Höhe der Formkörper.

Bei der Herstellung verpresster Formkörper ist man nicht darauf beschränkt, daß lediglich ein teilchenförmiges Vorgemisch zu einem Formkörper verpreßt wird. Vielmehr läßt sich das Verfahren auch dahingehend erweitern, daß man in an sich bekannter Weise mehrschichtige Formkörper herstellt, indem man zwei oder mehrere Vorgemische bereitet, die aufeinander verpreßt werden. Hierbei wird das zuerst eingefüllte Vorgemisch leicht vorverpreßt, um eine glatte und parallel zum Formkörperboden verlaufende Oberseite zu bekommen, und nach Einfüllen des zweiten Vorgemischs zum fertigen Formkörper endverpreßt. Bei drei- oder mehrschichtigen Formkörpern erfolgt nach jeder Vorgemisch-Zugabe eine weitere Vorverpressung, bevor nach Zugabe des letzten Vorgemischs der Formkörper endverpreßt wird.

Aufgrund des zunehmenden technischen Aufwands sind in der Praxis maximal zweischichtige Formkörper bevorzugt. Dabei können aus der Aufteilung bestimmter Inhaltsstoffe auf die einzelnen Schichten Vorteile erzielt werden. So ist es möglich, einen zweischichtigen Formkörper herzustellen, indem zwei unterschiedliche teilchenförmige Vorgemische aufeinander gepreßt werden, von denen eines ein oder mehrere Bleichmittel und das andere den teilchenförmig konfektionierten Bleichaktivator gemäß Formel I enthält, so daß das entstehende Mittel in einer Schicht das Bleichmittel in Form der insbesondere anorganischen Persauerstoffverbindung und in der zweiten Schicht den teilchenförmig konfektionierten Bleichaktivator gemäß Formel I aufweist. Durch den Einsatz des Bleichaktivators in erfindungsgemäß teilchenförmig konfektionierter Form ist jedoch auch problemlos möglich, das Bleichmittel und den Bleichaktivator in die gleiche Schicht einzuarbeiten und weitere empfindliche Bestandteile, insbesondere Enzyme, in eine separate zweite Schicht des Formkörpers einzuarbeiten.

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 völlig sauberes und in hygienischer Hinsicht einwandfreies Geschirr.

Beispiele

Durch Verpressen der in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Inhaltsstoffe wurden 2-Phasen-Tabletten **M1** (Gewicht jeweils 25 g) hergestellt

Tabelle 1: Zusammensetzung der 2-Phasen-Tablette (Gew.-%, bezogen auf die gesamte Tablette)

	erste Phase	zweite Phase
Natriumtripolyphosphat	30	25
Na-Perborat Monohydrat	10	-
MMA-Granulat <sup>a)</sup>	3	-
Polycarboxylat (Sokalan® CP5)	1	-
Niotensid	2	-
Natriumcarbonat	15	-
Schichtsilikat (SKS-6)	6	-
Komplexbildner (Turpinal® 2NZ)	-	1
Proteasegranulat (Blap 200)	-	2
Amylasegranulat (Duramyl® 60 T)	-	2
Farbstoff	-	0,9
Parfüm	-	0,1

a) hergestellt nach dem Verfahren gemäß Beispiel 7 oder Beispiel 8 von WO 98/23531, Gehalt an N-Methylmorpholiniumacetonitril-Methosulfat 58 %

Zum Vergleich wurden ansonsten gleich zusammengesetzte Tabletten hergestellt, die statt des MMA-Granulats ein Gemisch aus 2 Gew.-% TAED (V1) beziehungsweise 2 Gew.-% N-Methylmorpholiniumacetonitril-Methosulfat (V2) beziehungsweise 2 Gew.-% N-

Methylmorpholiniumacetonitril-Hydrogensulfat (V3) mit jeweils 1 Gew.-% Kieselsäure enthielt. Die Reinigungsmitteltabletten wurden unter Verwendung einer Geschirrspülmaschine Miele® G 590, Wasserhärte 14-16°dH, Betriebstemperatur 45 bzw. 55°C, unter Zusatz einer erhöhten Schmutzbelastung (frozen cube), wurden jeweils 8 mit standardisiertem Teebelag versehene Tassen gespült und die Belagsentfernung anschließend visuell auf einer Skala von 0 (= unverändert sehr starker Belag) bis 10 (= kein Belag) benotet wurde. In der nachfolgenden Tabelle 2 sind die Reinigungsnoten für die frisch hergestellten Mittel (Ausgangswert) und 2 Wochen gelagerte Mittel (Raumtemperatur oder 30°C, 80% rel. Luftfeuchte) angegeben.

Tabelle 2: Reinigungsnoten

	Ausgangswert	Lagerung bei Raumtemperatur	Lagerung bei 30°C, 80% rel. LF
M1 bei 45°C	9	9	9
M1 bei 55°C	10	nicht bestimmt	nicht bestimmt
V1 bei 45°C	5	5	5
V1 bei 55°C	6	nicht bestimmt	nicht bestimmt
V2 bei 45°C	6	4	4
V3 bei 45°C	8	6	6

Man erkennt, daß man die durch MMA erreichbare Leistungsverbesserung gegenüber dem Standard TAED durch die teilchenförmige Konfektionierung stabil in Tabletten einformulieren kann. Gleich gute Ergebnisse wie für das Mittel M1 wurden erhalten, wenn man statt N-Methylmorpholiniumacetonitril-Methosulfat das N-Methylmorpholiniumacetonitril-Hydrogensulfat einsetzte.

Patentansprüche

1. Verwendung von mit Hilfe anorganischer Trägermaterialien, welche Silizium enthalten, teilchenförmig konfektionierter Verbindungen der allgemeinen Formel I



- in denen  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander eine Alkyl-, Alkenyl oder Arylgruppe mit 1 bis 18 C-Atomen ist, wobei die Gruppen  $R^2$  und  $R^3$  auch Teil eines das N-Atom und gegebenenfalls weitere Heteroratome einschließenden Heterocyclusses sein können, und X ein ladungsausgleichendes Anion ist, als Aktivatoren für insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen in festen Reinigungsmitteln insbesondere für Geschirr, die in im wesentlichen wäßrigen Reinigungslösungen zum Einsatz kommen.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Silizium enthaltende anorganische Trägermaterial eine innere Oberfläche im Bereich von  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  bis  $500 \text{ m}^2/\text{g}$ , insbesondere  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  bis  $450 \text{ m}^2/\text{g}$  aufweist.
  3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Silizium enthaltende anorganische Trägermaterial aus der Gruppe umfassend Silikate, Kieselsäuren, Kieselgele und Tone sowie deren Gemische ausgewählt wird.
  4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in der teilchenförmigen Konfektionierungsform 10 bis 50 Gew.-Teile des Silizium enthaltenden Trägermaterials und 50 bis 90 Gew.- Teile der Verbindung gemäß Formel I vorliegen.
  5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in der Verbindung gemäß Formel I  $R^2$  und  $R^3$  unter Einbeziehung des quaternären N-Atoms einen Morpholinium-Ring bilden.
  6. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß in der Verbindung gemäß Formel I  $R^1$  eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen, insbesondere eine Methylgruppe ist.

7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das ladungsausgleichende Anion X<sup>-</sup> aus den Halogeniden, wie Chlorid, Fluorid, Iodid und Bromid, Nitrat, Hydroxid, Hexafluorophosphat, Sulfat, Hydrogensulfat, Metho- und Ethosulfat, Chlorat, Perchlorat und den Anionen von Carbonsäuren, wie Formiat, Acetat, Benzoat oder Citrat, ausgewählt wird.
8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das ladungsausgleichende Anion X<sup>-</sup> Sulfat, Hydrogensulfat oder Methosulfat ist.
9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die zu aktivierende Persauerstoffverbindung aus der Gruppe umfassend organische Persäuren, Wasserstoffperoxid, Perborat und Percarbonat sowie deren Gemische ausgewählt wird.
10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß gleichzeitig eine bleichverstärkende Wirkstoffkombination, die durch inniges Vermischen eines wasserlöslichen Salzes eines zweiwertigen Übergangsmetalle, ausgewählt aus Cobalt, Eisen, Kupfer und Ruthenium sowie deren Mischungen, eines wasserlöslichen Ammoniumsalzes und gegebenenfalls eines Oxidationsmittels auf Persauerstoffbasis sowie inerten Trägermaterials erhältlich ist, anwesend ist.
11. Mittel zur Reinigung von Geschirr, dadurch gekennzeichnet, daß es 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 6 Gew.-% einer mit Hilfe anorganischer Trägermaterialien, welche Silizium enthalten, teilchenförmig konfektionierter Verbindung der allgemeinen Formel I



in der R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander eine Alkyl-, Alkenyl oder Arylgruppe mit 1 bis 18 C-Atomen ist, wobei die Gruppen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> auch Teil eines das N-Atom und gegebenenfalls weitere Heteroratome einschließenden Heterocyclusses sein können, und X ein ladungsausgleichendes Anion ist, neben üblichen, mit der Verbindung gemäß Formel I verträglichen Inhaltsstoffen enthält.

12. Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr, enthaltend 15 Gew.-% bis 70 Gew.-%, insbesondere 20 Gew.-% bis 60 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 mit Hilfe anorganischer Trägermaterialien, welche Silizium enthalten, teilchenförmig konfektionierte Verbindung der allgemeinen Formel I, insbesondere in Mengen von 2 Gew.-% bis 6 Gew.-%, enthält.
13. Mittel nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Persauerstoffverbindung aus der Gruppe umfassend organische Persäuren, Wasserstoffperoxid, Perborat und Percarbonat sowie deren Gemische enthält.
14. Mittel nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zu den Verbindungen gemäß Formel I 0,5 Gew.-% bis 7 Gew.-% unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäuren abspaltende Verbindungen anwesend sind.
15. Mittel nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich zu den Verbindungen gemäß Formel I eine bleichverstärkende Wirkstoffkombination, die durch inniges Vermischen eines wasserlöslichen Salzes eines zweiwertigen Übergangsmetalle, ausgewählt aus Cobalt, Eisen, Kupfer und Ruthenium sowie deren Mischungen, eines wasserlöslichen Ammoniumsalzes und gegebenenfalls eines Oxidationsmittels auf Persauerstoffbasis sowie inerten Trägermaterials erhältlich ist, enthält.
16. Mittel nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zu der Verbindung gemäß Formel I bleichkatalysierende Übergangsmetallsalze oder -komplexe, insbesondere in Mengen von 0,0025 Gew.-% bis 0,5 Gew.-%, anwesend sind.
17. Mittel nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zu der Verbindung gemäß Formel I bleichkatalysierende Cobalt-, Eisen-, Kupfer- oder Ruthenium-

Amminkomplexe, insbesondere  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  und/oder  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ , anwesend sind.

18. Mittel nach einem der Ansprüche 11 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß es als tablettenförmiger Formkörper vorliegt.
19. Mittel nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß der tablettenförmige Formkörper zweischichtig ist.
20. Mittel nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß es in einer Schicht das Bleichmittel in Form der insbesondere anorganischen Persauerstoffverbindung und in der zweiten Schicht den teilchenförmig konfektionierten Bleichaktivator gemäß Formel I aufweist.
21. Mittel nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß es das Bleichmittel in Form der insbesondere anorganischen Persauerstoffverbindung und den teilchenförmig konfektionierten Bleichaktivator gemäß Formel I in der gleichen Schicht und weitere empfindliche Bestandteile, insbesondere Enzyme, in einer zweiten Schicht aufweist.