

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 876 465 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
12.04.2000 Patentblatt 2000/15

(51) Int Cl.7: **C11D 3/39**, C11D 3/02,
C11D 3/00

(21) Anmeldenummer: **96934751.7**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP96/04542

(22) Anmeldetag: **18.10.1996**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 97/16520 (09.05.1997 Gazette 1997/20)

(54) **GESCHIRRSPÜLMITTEL**

DISHWASHER DETERGENT

AGENT DETERGENT POUR LAVE-VAISSELLE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR IT

(30) Priorität: **27.10.1995 DE 19540087**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.11.1998 Patentblatt 1998/46

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft
auf Aktien**
40589 Düsseldorf-Holthausen (DE)

(72) Erfinder:
• **SORG, Rainer**
D-40593 Düsseldorf (DE)

- **BUCHMEIER, Willi**
D-40822 Mettmann (DE)
- **JESCHKE, Peter**
D-41468 Neuss (DE)
- **HÄRER, Jürgen**
D-40597 Düsseldorf (DE)
- **NITSCH, Christian**
D-40591 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 288 812 WO-A-94/19445
WO-A-94/26859 DE-A- 4 344 215

EP 0 876 465 B1

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

Beschreibung

[0001] Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der maschinellen Geschirrspülmittel und betrifft die Verwendung einer Wirkstoffkombination zur Verhinderung des Anlaufens von silbernem oder versilberten Spülgut.

[0002] Bei der maschinellen Reinigung von Tafelsilber treten in der Praxis immer wieder Probleme in Form von Anlaufen und Verfärben der Silberoberflächen auf. Silber kann hier auf schwefelhaltige Substanzen, die im Spülwasser gelöst bzw. dispergiert sind, reagieren, denn bei der Reinigung von Geschirr in Haushaltsgeschirrspülmaschinen (HGSM) werden ja Speisereste und damit u. a. auch Senf, Erbsen, Ei und sonstige schwefelhaltige Verbindungen wie Mercaptoamino-säure in die Spülflotte eingebracht. Auch die während des maschinellen Spülens viel höheren Temperaturen und die längeren Kontaktzeiten mit dem 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.

[0003] Bei der Anwendung aktivchlorhaltiger Reiniger kann das Anlaufen durch schwefelhaltige Verbindungen weitgehend verhindert werden, da diese Verbindungen durch Oxidation der sulfidischen Funktionen in Sekundärreaktion zu Sulfonen oder Sulfaten umgesetzt werden. Weiterhin führen aktivchlorhaltige Reiniger aufgrund ihres in der Regel hohen pH-Wertes von über 12, aus elektrochemischen Gründen wegen einer Passivierung der Silberoberfläche weniger stark zum Anlaufen von Silber.

[0004] Das Problem des Silberanlaufens wurde jedoch wieder aktuell, als alternativ zu den Aktivchlorverbindungen Aktivsauerstoffverbindungen, wie beispielsweise Natriumperborat oder Natriumpercarbonat eingesetzt wurden, welche zur Beseitigung bleichbarer Anschmutzungen, wie beispielsweise Teeeflecken/Teebeläge, Kaffeerückstände, Farbstoffe aus Gemüse, Lippenstiftreste und dergleichen dienen.

[0005] Diese Aktivsauerstoffverbindungen werden vor allem in modernen niederalkalischen maschinellen Spülmitteln der neuen Reinigergeneration zusammen mit Bleichaktivatoren eingesetzt. Diese modernen Mittel bestehen im allgemeinen aus den folgenden Funktionsbausteinen: Builderkomponente (Komplexbildner/Dispergiermittel), Alkaliträger, Bleichsystem (Bleichmittel + Bleichaktivator), Enzyme und Netzmittel (Tenside).

[0006] Auf die veränderten Rezepturparameter der neuen aktivchlorfreien Reinigergeneration mit abgesenkten pH-Werten und aktivierter Sauerstoffbleiche reagieren die Silberoberflächen grundsätzlich empfindlicher. Insbesondere ergibt sich aufgrund des niedrigen pH-Wertes eine wesentlich geringere Passivierung der Silberoberfläche. Während des maschinellen Spülens setzen diese Mittel im Reinigungsgang Wasserstoffperoxid bzw. Aktivsauerstoff frei. Die bleichende Wirkung der aktivsauerstoffhaltigen Reiniger wird durch Bleichaktivatoren verstärkt, so daß schon bei niedrigen Temperaturen das eigentlich bleichende Agens Per(essig)säure gebildet und damit eine gute Bleichwirkung erzielt wird. Unter diesen veränderten Spülbedingungen bilden sich in Gegenwart von Silber nicht nur sulfidische, sondern durch den oxidierenden Angriff der intermediär gebildeten Peroxide bzw. des Aktivsauerstoffs bevorzugt oxidische Beläge auf den Silberoberflächen. Unter hoher Salzbelastung können zusätzlich chloridische Beläge entstehen. Verstärkt wird das Anlaufen des Silbers außerdem durch höhere Restwasserhärten während des Reinigungsganges.

[0007] Die Vermeidung der Silberkorrosion, d. h. die Bildung sulfidischer, oxidischer oder chloridischer Beläge auf Silber ist das Thema zahlreicher Veröffentlichungen. Die Korrosion von Silber wird in diesen Beschreibungen vor allem durch sogenannte Silberschutzmittel verhindert.

[0008] Aus der britischen Patentschrift GB 1 131 738 sind alkalische Geschirrspülmittel bekannt, die als Korrosionsinhibitor für Silber Benzotriazole enthalten. In der amerikanischen Patentschrift US 3,549,539 werden stark alkalische, maschinell anwendbare Geschirreinigungsmittel beschrieben, die als Oxidationsmittel u. a. Perborat mit einem organischen Bleichaktivator enthalten können. Als Anlaufverhinderungsmittel werden Zusätze u. a. ebenfalls Benzotriazol und auch Eisen(III)chlorid empfohlen. Dabei werden pH-Werte von vorzugsweise 7 - 11,5 genannt. In den europäischen Patentschriften EP 135 226 und EP 135 227 werden schwachalkalische, maschinell anwendbare Geschirrspülmittel mit einem Gehalt an Peroxyverbindungen und Aktivatoren beschrieben, die als Silberschutzmittel u.a. Benzotriazole und Fettsäuren enthalten können. Schließlich ist aus der deutschen Offenlegungsschrift DE 41 28 672 bekannt, daß Peroxyverbindungen, die durch Zusatz bekannter organischer Bleichaktivatoren aktiviert werden, in stark alkalischen Reinigungsmitteln das Anlaufen von Silberteilen verhindern.

[0009] In der auf die Anmelderin zurückgehenden W094/26859 wird vorgeschlagen, zur Verhinderung der Silberkorrosion anorganische redoxaktive Substanzen, insbesondere Salze bzw. Komplexverbindungen, bestimmter Metalle unter denen Mangan bevorzugt ist, zuzusetzen. Die so hergestellten Mittel zeichnen sich durch hervorragende Wirkung aus und haben sich in der Praxis bewährt. Unter ungünstigen Bedingungen können jedoch bestimmte Farbdekors, wie sie auf Trinkgläsern verwendet werden, oder auch Kunststoffgegenstände, die häufig gespült werden, farblich verändert bzw. mit Ablagerungen beaufschlagt werden. Zumindest im Falle des Einsatzes von Mangansulfat sind derartige Ablagerungen braun gefärbt und werden daher vom Verbraucher nicht akzeptiert.

[0010] Aus der europäischen Patentanmeldung 288 812 ist es bekannt, daß die Korrosion von silikatischen Oberflächen, die aus schmelzflüssigen Silikaten entstanden sind, weitgehend verhindert werden können, indem man Fluorverbindungen einsetzt, die im wäßrigen Medium mindestens schwachlöslich sind. Genannt werden Alkali- oder Am-

moniumfluoride oder Aluminiumhexafluorid oder Zinntetrafluorid, aber auch Fluorosilikate und Fluorophosphat. Im Gegensatz zum üblichen Sprachgebrauch dürfte unter Korrosion im Sinne dieser Entgegenhaltung der Aufbau von SiO₂-haltigen Ablagerungen aus silikatreichen Spülmitteln auf solchen Oberflächen verstanden werden.

[0011] Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß derartige Verbindungen den genannten Ablagerungen und Dekorverfärbungen entgegenwirken, wenn sie mit denen in der W094/26859 beschriebenen redoxaktiven anorganischen Substanzen gemeinsam eingesetzt werden.

[0012] Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung einer Kombination aus

- wasserlöslichen, anorganischen redoxaktiven Metallverbindungen und
- anorganischen, wasserlöslichen Fluorverbindungen in Mitteln zum maschinellen Geschirrspülen zur Verhinderung von Silberkorrosion und Dekorverfärbung.

[0013] Das Wort "Korrosion" ist in seiner weitesten in der Chemie gebräuchlichen Bedeutung auszulegen, insbesondere soll hier "Korrosion" für jede visuell gerade noch erkennbare Veränderung einer Metalloberfläche, hier Silber, stehen, sei es zum Beispiel eine punktuelle Verfärbung, sei es z. B. ein großflächiges Anlaufen. Korrosion bezieht sich im Sinne dieser Anmeldung nur auf die Korrosion von Metallen, nicht auf die Korrosion von Flächen, welche aus schmelzflüssigen Silikaten entstanden sind. Derartige Flächen werden im allgemeinen von niederkalkalischen Mitteln nicht angegriffen.

[0014] "Anorganische redoxaktive Substanzen" sind solche anorganischen Substanzen, die einer leicht ablaufenden reversiblen Oxidation und/oder Reduktion zugänglich sind. So fallen beispielsweise die Oxide, Hydroxide oder Halogenide von Ammoniumsalzen oder von Alkali- oder Erdalkalimetallen nicht unter diese Definition.

[0015] Besonders eignen sich jedoch die Salze bzw. Komplexverbindungen bestimmter Metalle. Bevorzugt ist die Verwendung von Metallsalzen und/oder Metallkomplexen ausgewählt aus der Gruppe der Übergangselemente des Periodensystems, insbesondere Mangan-, Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Vanadium-, Cobalt- und Cer-Salze und/oder -Komplexe zur Verhinderung der Silberkorrosion, wobei die Metalle in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen.

[0016] Die in der Chemie geläufige Definition für "Oxidationsstufe" ist z.B. in "Römpp Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag Stuttgart/New York, 9. Auflage, 1991, Seite 3168" wiedergegeben.

[0017] Die verwendeten Metallsalze bzw. Metallkomplexe sollen zumindest teilweise in Wasser löslich sein. Die zur Salzbildung geeigneten Gegenionen umfassen alle üblichen ein-, zwei-, oder dreifach negativ geladenen anorganischen Anionen, z. B. Oxid, Sulfat, Nitrat, Fluorid, aber auch organische Anionen wie z. B. Stearat.

[0018] Metallkomplexe im Sinne der Erfindung sind Verbindungen, die aus einem Zentralatom und einem oder mehreren Liganden bestehen. Das Zentralatom ist eines der o.g. Metalle in einer der o.g. Oxidationsstufen. Die Liganden sind neutrale Moleküle oder Anionen, die ein- oder mehrzählig sind; der Begriff "Ligand" im Sinne der Erfindung ist z. B. in "Römpp Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag Stuttgart/New York, 9. Auflage, 1990, Seite 2507" näher erläutert. Ergänzen sich in einem Metallkomplex die Ladung des Zentralatoms und die Ladung des/der Liganden nicht auf Null, so sorgt, je nachdem, ob ein kationischer oder ein anionischer Ladungsüberschuß vorliegt, entweder eines oder mehrere der o.g. Anionen oder ein oder mehrere Kationen, z. B. Natrium-, Kalium-, Ammoniumionen, für den Ladungsausgleich. Geeignete Komplexbildner sind z.B. Citrat, Acetylacetonat oder 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat.

[0019] Besonders bevorzugte Metallsalze und/oder Metallkomplexe sind ausgewählt aus der Gruppe MnSO₄, Mn(II)-citrat, Mn(II)-stearat, Mn(II)-acetylacetonat, Mn(II)-[1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat], Salze von Säuren des Vanadiums, basierend auf V₂O₅, V₂O₄, VO₂ (hier: Vanadate genannt), TiOSO₄, CoSO₄, Co(NO₃)₂, Ce(NO₃)₃ sowie deren Gemischen. Insbesondere bevorzugt ist MnSO₄.

[0020] Bei diesen Metallsalzen bzw. Metallkomplexen handelt es sich im allgemeinen um handelsübliche Substanzen, die zum Zwecke des erfindungsgemäßen Silberkorrosions-Schutzes ohne vorherige Reinigung eingesetzt werden können. So ist z.B. das aus der SO₃-Herstellung (Kontaktverfahren) bekannte Gemisch aus fünf- und vierwertigem Vanadium (V₂O₅, VO₂, V₂O₄) geeignet, ebenso wie das durch Verdünnen einer Ti(SO₄)₂-Lösung entstehende Titanylsulfat, TiOSO₄.

[0021] Die anorganischen redoxaktiven Substanzen, insbesondere Metallsalze bzw. Metallkomplexe sind vorzugsweise gecoatet, d.h. vollständig mit einem wasserdichten, bei den Reinigungstemperaturen aber leichtlöslichen Material überzogen, um ihre vorzeitige Zersetzung oder Oxidation bei der Lagerung zu verhindern. Bevorzugte Coatingmaterialien, die nach bekannten Verfahren, etwa Schmelzcoatingverfahren nach Sandvik aus der Lebensmittelindustrie, aufgebracht werden, sind Paraffine, Mikrowachse, Wachse natürlichen Ursprungs wie Carnaubawachs, Candelilawachs, Bienenwachs, höherschmelzende Alkohole wie beispielsweise Hexadecanol, Seifen oder Fettsäuren. Dabei wird das bei Raumtemperatur feste Coatingmaterial in geschmolzenem Zustand auf das zu coatende Material aufgebracht, z.B. indem feinteiliges zu coatendes Material in kontinuierlichem Strom durch eine ebenfalls kontinuierlich erzeugte Sprühnebelzone des geschmolzenen Coatingmaterials geschleudert wird. Der Schmelzpunkt muß so gewählt sein, daß sich das Coatingmaterial während der anschließenden Verwendung der Silberkorrosionsschutzmittel in der

Geschirrspülmaschine leicht löst bzw. schnell aufschmilzt. Der Schmelzpunkt sollte daher für die meisten Anwendungen idealerweise im Bereich zwischen 45 °C und 65°C und bevorzugt im Bereich 50 °C bis 60 °C liegen.

[0022] Als Fluorverbindungen können anorganische, wasserlösliche, ionische Fluorverbindungen aus der Klasse der Salze oder Komplexsalze eingesetzt werden, die unter den Bedingungen des maschinellen Geschirrspülens Fluoridionen abspalten. Besonders geeignet sind Salze der Flußsäure bzw. der Hexafluorokieselsäure oder der Mono-, Di- oder Pentafluorophosphorsäure.

Es sind dies insbesondere die Fluoride der Alkalisalze wie Natrium oder Kalium, Ammoniumfluorid, Magnesiumfluorid sowie komplexe Fluoride wie Magnesiumhexafluorosilikat, Natriumhexafluorosilikat, Kaliumhexafluorosilikat, Natriumhexafluorosilikat, Ammoniumhexafluorosilikat. Weiterhin geeignet sind auch Fluorophosphate der Alkalimetalle oder des Ammoniums. Bevorzugt unter diesen Verbindungen sind die Hexafluorsilikate, insbesondere Natrium- oder Magnesiumhexafluorosilikat. Möglich ist auch der Einsatz von Aluminiumhexafluorid oder Zinntetrafluorid. Jedoch sind diese Substanzen nicht bevorzugt. Die genannten Fluorverbindungen werden in Mengen von 0,1 bis 6 Gew.-% eingesetzt, vorzugsweise 0,1 bis 5 und insbesondere 0,2 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung.

[0023] Insbesondere eignen sich die oben beschriebenen anorganischen redoxaktiven Substanzen jedoch zur Verhinderung der Silberkorrosion, wenn sie in niederalkalischen Reinigern zum maschinellen Reinigen von Geschirr enthalten sind. Dies ist um so überraschender, als diese Silberkorrosionsschutzmittel in ihrer Wirkung nicht durch die Anwesenheit von üblicherweise in niederalkalischen Reinigern enthaltenen Bleichmitteln auf Sauerstoffbasis beeinträchtigt werden.

[0024] Ein weiterer Erfindungsgegenstand sind deshalb niederalkalische Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr, deren 1 Gew.-%ige Lösungen einen pH-Wert von 8 bis 11,5, vorzugsweise 9 bis 10,5 aufweisen, enthaltend 15 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-% einer wasserlöslichen Builderkomponente, 5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 15 Gew.-% eines Bleichmittels auf Sauerstoffbasis, 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-% eines organischen, O- oder N-(C₁-C₁₂)-acylgruppenhaltigen Bleichmittelaktivators, 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 2,5 Gew.-% eines Enzyms, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, und Silberkorrosionsschutzmittel, wobei als Silberkorrosionsschutzmittel eine anorganische redoxaktive Substanz enthalten ist. Insbesondere eignen sich Metallsalze und/oder Metallkomplexe ausgewählt aus der Gruppe der Mangan-, Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Vanadium-, Cobalt-, Cer-Salze und/oder -Komplexe, wobei die Metalle in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen.

[0025] Vorzugsweise sind die anorganischen redoxaktiven Substanzen, insbesondere Metallsalze und/oder Metallkomplexe, in den erfindungsgemäßen Mitteln in einer Gesamtmenge von 0,05 bis 6 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

[0026] Organische, O- oder N-(C₁-C₁₂)-acylgruppenhaltige Bleichmittelaktivatoren sind Substanzen, in denen mindestens eine C₁-C₁₂-Acylgruppe, vorzugsweise die Acetylgruppe, an ein in der Substanz enthaltenes O- oder ein N-Atom gebunden ist, und deren Perhydrolyse C₁-C₁₂-Alkanpersäuren, vorzugsweise Peressigsäure, liefert.

[0027] Als wasserlösliche Builderkomponenten kommen prinzipiell alle in maschinellen Geschirreinigungsmitteln üblicherweise eingesetzten Builder in Frage, z. B. 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 bzw. Gemische aus Natriumhexametaphosphat sowie die entsprechenden Kaliumsalze bzw. Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. Die Mengen an Phosphat liegen im Bereich von bis zu etwa 30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel; vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Mittel jedoch frei von solchen Phosphaten. Weitere mögliche wasserlösliche Builderkomponenten sind z. B. organische Polymere nativen oder synthetischen Ursprungs, vor allem Polycarboxylate, die insbesondere in Hartwassersystemen als Co-Builder wirken. In Betracht kommen beispielsweise Polyacrylsäuren und Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und Acrylsäure sowie die Natriumsalze dieser Polymersäuren. Handelsübliche Produkte sind z.B. Sokalan^(R) CP 5 und PA 30 von BASF, Alcospense^(R) 175 oder 177 von Alco, LMW^(R) 45 N und SP02 N von NORSOHAAS. Zu den nativen Polymeren gehören beispielsweise oxidierte Stärke (z. B. Deutsche Patentanmeldung P 42 28 786.3) und Polyaminosäuren wie Polyglutaminsäure oder Polyasparaginsäure und NTA und deren Derivate.

[0028] Weitere mögliche Builderkomponenten sind natürlich vorkommende Hydroxycarbonsäuren wie z. B. Mono-, Dihydroxybernsteinsäure, α-Hydroxypropionsäure und Gluconsäure. Bevorzugte Builderkomponenten sind die Salze der Citronensäure, insbesondere Natriumcitrat. Als Natriumcitrat kommen wasserfreies Trinatriumcitrat bzw. vorzugsweise Trinatriumcitratdihydrat in Betracht. Trinatriumcitratdihydrat kann als fein- oder grobkristallines Pulver eingesetzt werden. In Abhängigkeit vom letztlich in den erfindungsgemäßen Mitteln eingestellten pH-Wert kann auch Citronensäure vorliegen.

[0029] Als Bleichmittel auf Sauerstoffbasis kommen in erster Linie Natriumperboratmono- und -tetrahydrat oder Natriumpercarbonat in Betracht. Das Bleichmittel auf Sauerstoffbasis ist deshalb vorzugsweise ein Percarbonat-Salz, insbesondere Natriumpercarbonat. Da Aktivsauerstoff erst bei erhöhten Temperaturen von allein seine volle Wirkung entfaltet, werden zu seiner Aktivierung in der Geschirrspülmaschine sogenannte Bleichmittelaktivatoren eingesetzt. Als Bleichmittelaktivatoren dienen organische, O- oder N-(C₁-C₁₂)-acylgruppenhaltige Bleichmittelaktivatoren, z.B.

PAG (Pentaacetylglucose), DADHT (1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin) und ISA (Isatosäureanhydrid), vorzugsweise jedoch N,N,N',N'-Tetraacetylthyldiamin (TAED). Überdies kann auch der Zusatz geringer Mengen bekannter Bleichmittelstabilisatoren wie beispielsweise von Phosphonaten, Boraten bzw. Metaboraten und Metasilikaten sowie Magnesiumsalzen wie Magnesiumsulfat zweckdienlich sein.

[0030] Zur besseren Ablösung Eiweiß-, Fett- oder Stärke-haltiger Speisereste enthalten die erfindungsgemäßen Geschirreinigungsmittel Enzyme wie Proteasen, Amylasen, Lipasen und Cellulasen, beispielsweise Proteasen wie BLAP^(R) 140 der Firma Henkel; Optimase^(R) -M-440, Optimase^(R) -M-330, Opticlean^(R) -M-375, Opticlean^(R) -M-250 der Firma Solvay Enzymes; Maxacal^(R)

CX 450.000, Maxapem^(R) der Firma Gist Brocades; Savinase^(R) 4,0 T, 6,0 T, 8,0 T der Firma Novo; Esperase^(R) T der Firma Ibis und Amylasen wie Termamyl^(R) 60 T, 90 T der Firma Novo; Amylase-LT^(R) der Firma Solvay Enzymes oder Maxamyl^(R) P 5000, CXT 5000 oder CXT 2900 der Firma Gist Brocades; Lipasen wie Lipolase^(R) 30 T der Firma Novo; Cellulasen wie Celluzym^(R) 0,7 T der Firma Novo Nordisk. Vorzugsweise enthalten die Geschirreinigungsmittel Proteasen und/oder Amylasen.

[0031] Gewünschtenfalls enthalten die erfindungsgemäßen Mittel zusätzlich die in üblichen niederalkalischen maschinellen Geschirreinigungsmitteln enthaltenen Alkaliträger wie z. B. Alkalisilikate, Alkalicarbonat und/oder Alkalihydrogencarbonate. Zu den üblicherweise eingesetzten Alkaliträgern zählen Carbonate, Hydrogencarbonate und Alkalisilikate mit einem Molverhältnis $\text{SiO}_2 / \text{M}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Alkaliatom}$) 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 verzichtet. Das in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt eingesetzte Alkaliträgersystem ist ein Gemisch aus im wesentlichen Carbonat und Hydrogencarbonat, vorzugsweise Natriumcarbonat und Hydrogencarbonat, das in einer Menge von bis zu 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten ist. Je nachdem, welcher pH-Wert letztendlich gewünscht bzw. eingestellt 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.

[0032] Den erfindungsgemäßen Mitteln können gegebenenfalls auch noch Tenside, insbesondere schwach schäumende nichtionische Tenside zugesetzt werden, die der besseren Ablösung fetthaltiger Speisereste, als Netzmittel, als Granulierhilfsmittel oder als Dispergierhilfsmittel zur besseren, homogenen Verteilung der vorgenannten Silberkorrosionsschutzmittel in der Spülflotte und auf den Silberoberflächen dienen. Ihre Menge beträgt dann bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 2 Gew.-%. Üblicherweise werden extrem schaumarme Verbindungen eingesetzt. Hierzu zählen vorzugsweise C_{12} - C_{18} -Alkylpolyethylenglykol-polypropylenglykolether mit jeweils bei zu 8 Mol Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten im Molekül. Man kann aber auch andere, als schaumarm bekannte nichtionische Tenside verwenden, wie z. B. C_{12} - C_{18} -Alkylpolyethylenglykol-polybutylenglykolether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Butylenoxideinheiten im Molekül, endgruppenverschlossene Alkylpolyalkylenglykolmischether sowie die zwar schäumen, aber ökologisch attraktiven C_8 - C_{14} -Alkylpolyglucoside mit einem Polymerisierungsgrad von etwa 1 - 4 (z. B. APG^(R) 225 und APG^(R) 600 der Firma Henkel) und/oder C_{12} - C_{14} -Alkylpolyethylenglykole mit 3 - 8 Ethylenoxideinheiten im Molekül. Es sollte eine gebleichte Qualität verwendet werden, da sonst ein braunes Granulat entsteht. Ebenfalls geeignet sind Tenside aus der Familie der Glucamide wie zum Beispiel Alkyl-N-Methyl-Glucamide (Alkyl = Fettalkohol mit der C-Kettenlänge C_6 - C_{14}). Es ist teilweise vorteilhaft, wenn die beschriebenen Tenside als Gemische eingesetzt werden, z. B. die Kombination Alkylpolyglykosid mit Fettalkoholethoxylaten oder Glucamide mit Alkylpolyglykosiden usw.

[0033] Sofern die Reinigungsmittel bei der Anwendung zu stark schäumen, können ihnen noch bis zu 6 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 bis 4 Gew.-% einer schaumdrückenden Verbindung, vorzugsweise aus der Gruppe der Silikonöle, Gemische aus Silikonöl und hydrophobierter Kieselsäure, Paraffinöl/Guerbetalkohole, Paraffine, hydrophobierter Kieselsäure, der Bisstearinsäureamide und sonstiger weiterer bekannter im Handel erhältliche Entschäumer zugesetzt werden. Weitere fakultative Zusatzstoffe sind z. B. Parfümöle.

[0034] Die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel liegen vorzugsweise als pulverförmige, granuläre oder tablettenförmige Präparate vor, die in an sich üblicher Weise, beispielsweise durch Mischen, Granulieren, Walzenkompaktieren und/oder durch Sprühtrocknung hergestellt werden können.

[0035] 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.

[0036] Die Herstellung der Maschinengeschirrspülmittel in Form von nicht staubenden, lagerstabil rieselfähigen Pulvern und/oder Granulaten mit hohen Schüttdichten im Bereich von 750 bis 1000 g/l kennzeichnet sich dadurch, daß

man in einer ersten Verfahrensteilstufe die Builder-Komponenten mit wenigstens einem Anteil flüssiger Mischungs-
komponenten unter Erhöhung der Schüttdichte dieses Vorgemisches vermischt und nachfolgend - gewünschtenfalls
nach einer Zwischentrocknung - die weiteren Bestandteile des Maschinengeschirrspülmittels, darunter die anorgani-
schen redoxaktiven Substanzen mit dem so gewonnenen Vorgemisch vereinigt.

[0037] Da ein eventueller Alkalicarbonat-Gehalt die Alkalität des Produktes stark beeinflusst, muß die Zwischentrock-
nung so durchgeführt werden, daß der Zerfall des Natriumbicarbonats zu Natriumcarbonat möglichst gering (oder
zumindest möglichst konstant) ist. Ein zusätzlich durch die Trocknung entstehender Natriumcarbonat-Anteil müßte
nämlich bei der Formulierung der Granulat-Rezeptur berücksichtigt werden. Niedrige Trocknungstemperaturen wirken
dabei nicht nur dem Natriumbicarbonat-Zerfall entgegen, sondern erhöhen auch die Löslichkeit des granulierten Rei-
nigungsmittels bei der Anwendung. Vorteilhaft ist daher beim Trocknen eine Zulufttemperatur, die einerseits zur Ver-
meidung des Bicarbonat-Zerfalls so gering wie möglich sein sollte und die andererseits so hoch wie nötig sein muß,
um ein Produkt mit guten Lagereigenschaften zu erhalten. Bevorzugt ist beim Trocknen eine Zulufttemperatur von ca.
80°C. Das Granulat selbst sollte nicht auf Temperaturen über etwa 60°C erhitzt werden. In der ersten Teilstufe des
Mischverfahrens wird der Builder in der Regel in Abmischung mit wenigstens einer weiteren Komponente des Ge-
schirrspülmittels mit den Flüssigkomponenten beaufschlagt. In Betracht kommt hier beispielsweise eine Vorstufe, in
der die Builder-Komponente in Abmischung mit Perborat mit den flüssigen nichtionischen Tensiden und/oder der Lö-
sung der Duftstoffe beaufschlagt und innig vermischt wird. Nachfolgend werden die restlichen Komponenten zugege-
ben und das Gesamtgemisch in der Mischvorrichtung durchgearbeitet und homogenisiert. Die Mitverwendung zusätz-
licher Flüssigkeitsmengen, insbesondere also der Einsatz von zusätzlichem Wasser, ist hier in der Regel nicht erfor-
derlich. Das angefallene Stoffgemisch liegt dann als rieselfähiges nicht staubendes Pulver der gewünschten hohen
Schüttdichte etwa im Bereich von 750 bis 1000 g/l vor.

[0038] Die Vorgranulate werden dann mit den noch fehlenden Komponenten des Geschirrspülmittels, darunter an-
organische redoxaktive Substanzen, zum Fertigprodukt abgemischt. Die Mischzeit liegt in allen hier dargestellten Fäl-
len sowohl in der Vorstufe der verdichtenden Abmischung unter Einfluß von Flüssigkomponenten wie in der nachfol-
genden Endabmischung mit den weiteren Komponenten im Bereich weniger Minuten, beispielsweise im Bereich von
1 bis 5 Minuten.

[0039] In einer besonderen Ausführungsform kann es bei der Herstellung von feinen Granulatkörnern zweckmäßig
sein, durch Abpudern der Oberfläche des gebildeten Granulatkorns eine weiterführende Stabilisierung und Egalisie-
rung einzustellen. Geeignet sind hierzu insbesondere geringe Anteile an Wasserglaspulver bzw. pulverförmigem Al-
kalicarbonat.

[0040] Die zu verwendenden Mittel können sowohl in Haushaltsgeschirrspülmaschinen wie in gewerblichen Spül-
maschinen eingesetzt werden. Die Zugabe erfolgt von Hand oder mittels geeigneten Dosiervorrichtungen. Die Anwen-
dungskonzentrationen in der Reinigungsflotte betragen etwa 2 bis 8 g/l, vorzugsweise 3 bis 6 g/l.

[0041] Das Spülprogramm einer Haushaltsgeschirrspülmaschine wird im allgemeinen durch einige auf den Reini-
gungsgang folgende Zwischenspülgänge mit klarem Wasser und einem Klarspülgang mit einem gebräuchlichem Klar-
spülmittel ergänzt und beendet. Nach dem Trocknen erhält man nicht nur ein völlig sauberes und in hygienischer
Hinsicht einwandfreies Geschirr, sondern vor allem auch hellglänzende Silberbesteckteile.

Beispiel

A) Herstellung des Reinigers

[0042] Es wurde ein niederalkalischer Reiniger für Haushaltsgeschirrspülmaschinen hergestellt, dessen
1gewichtszprozentige Lösung in destilliertem Wasser einen pH-Wert von 9,5 aufweist. Dazu wurden eingesetzt

56,0 Gew.-%	Trinatriumcitratdihydrat
36,1 Gew.-%	Natriumhydrogencarbonat
6,1 Gew.-%	Natriumcarbonat, wasserfrei
1,8 Gew.-%	Gemisch nichtionischer Tenside aus C ₈ - bis C ₁₀ -Alkyloligoglucosid und C ₁₂ - bis C ₁₄ -Fettalkohol- 2EO-Ethoxylat im Verhältnis 1 : 1.

[0043] Das so erhaltene Grundprodukt wurde in folgender Weise zu einem Geschirrspülmittel entkonfektioniert:

81 Gew.-%	Grundprodukt
12 Gew.-%	Natriumpercarbonat
4 Gew.-%	Bleichaktivator TAED

(fortgesetzt)

2 Gew.-%	mit Paraffin gecoatetes Mangansulfatmonohydrat (Mangansalzanteil 1,5 Gew.-%, bezogen auf Rezeptur)
Rest	Enzyme, insbesondere Protease und Amylase.

[0044] Mit dem so erhaltenen Produkt wurde bei einer Dosierung von 30 g pro Spülprogramm, Spülversuche in einer Maschine vom Typ Bosch SMS 7082 bei 65 °C (Universalprogramm) durchgeführt. Die Maschine wurde mit Wasser von ca. 16 °dH gespeist.

[0045] Als Spülgut wurden Dekorgläser eingesetzt, die mit hochbleichhaltigen, niederschmelzenden Farben einerseits bzw. mit bleifreien Farben auf Wismutbasis andererseits bedruckt waren. Der Aufdruck zeigte rote, blaue, gelbe, grüne und weiße Farbfelder.

[0046] Nach 25 Spülzyklen zeigten sich im weißen Feld bereits starke Braunverfärbungen.

[0047] Die Spülversuche wurden mit einem zweiten Mittel wiederholt, dem 3 Gew.-% Magnesiumhexafluorosilikat zugemischt waren. Nach 25 Spülzyklen zeigten selbst weiße Felder höchstens geringe Verfärbungen.

Patentansprüche

1. Verwendung einer Kombination aus

- wasserlöslichen, anorganischen redoxaktiven Metallverbindungen und
- anorganischen, wasserlöslichen Fluorverbindungen in Mitteln zum maschinellen Geschirrspülen zur Verhinderung von Silberkorrosion und Dekorverfärbung.

2. Ausführungsform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallsalze und/oder Metallkomplexe ausgewählt sind aus der Gruppe MnSO_4 , Mn(II)-citrat , Mn(II)-stearat , $\text{Mn(II)-acetylacetonat}$, $\text{Mn(II)-[1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat]}$.

3. Ausführungsform nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als anorganische, wasserlösliche, ionische Fluorverbindungen Salze oder Komplexsalze eingesetzt werden, die unter den Bedingungen des maschinellen Geschirrspülens Fluoridionen abspalten, insbesondere Alkali- oder Ammoniumsalze der Flußsäure, der Hexafluorokieselsäure, der Mono-, Di- oder Pentafluorophosphorsäure.

4. Ausführungsform nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganischen, wasserlöslichen, ionischen Fluorverbindungen in Mengen von 0,1 bis 6 Gew.-% eingesetzt werden.

5. Ausführungsform nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als wasserlösliche, anorganische, redoxaktive Metallverbindungen Mangansulfat eingesetzt wird.

6. Niederalkalisches Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr, dessen 1gewichtsprozentige Lösung einen pH-Wert von 8 bis 11,5, vorzugsweise 9 bis 10,5, aufweist, enthaltend 15 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-% einer wasserlöslichen Builderkomponente, 5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 15 Gew.-% eines Bleichmittels auf Sauerstoffbasis, 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-% eines organischen, O- oder N-(C_1 - C_{12})-acylgruppenhaltigen Bleichmittelaktivators, 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 2,5 Gew.-% eines Enzyms, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, und Silberkorrosionsschutzmittel, dadurch gekennzeichnet, daß als Silberkorrosionsschutzmittel eine anorganische, wasserlösliche redoxaktive Metallverbindung und zur Verhinderung von Dekorverfärbung eine anorganische, wasserlösliche, ionische Fluorverbindung eingesetzt werden.

7. Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallsalz MnSO_4 ist.

8. Mittel nach den Ansprüchen 6 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Fluorverbindungen Salze der Flußsäure, der Hexafluorokieselsäure oder der Fluorophosphorsäuren mit den Alkalimetallen, Ammonium oder Magnesium eingesetzt werden.

9. Mittel nach den Ansprüchen 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganischen redoxaktiven Substanzen in einer Menge von 0,05 bis 6 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, ent-

halten sind und daß die anorganischen, wasserlöslichen, ionischen Fluorverbindungen in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 2,5 Gew.-%, eingesetzt werden

10. Mittel nach den Ansprüchen 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlösliche Builderkomponente ein Salz der Citronensäure, vorzugsweise Trinatriumcitrat und/oder dessen Dihydrat ist.

11. Mittel nach den Ansprüchen 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Bleichmittel auf Sauerstoffbasis ein Per-carbonat-Salz, vorzugsweise Natriumpercarbonat, ist

12. Mittel nach den Ansprüchen 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der organische O- oder N-(C₁-C₁₂)-acylgruppenhaltige Bleichmittelaktivator N,N,N',N'-Tetraacetylenylendiamin (TAED) ist

13. Mittel nach den Ansprüchen 6 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Enzyme, insbesondere Amylasen, Proteasen und/oder Lipasen, eingesetzt werden.

Revendications

1. Utilisation d'une combinaison d'une combinaison de :

- composés métalliques à action Redox inorganique soluble dans l'eau et
- composés de fluor inorganiques et solubles dans l'eau, dans des agents pour lavage de vaisselle à la machine afin d'inhiber la corrosion de l'argent et la décoloration des décors.

2. Mode de réalisation selon l'invention, caractérisé en ce que les sels métalliques et/ou les complexes métalliques sont choisis dans le groupe constitué par MnSO₄, le citrate de Mn(II), le stéarate de Mn(II), l'acétylacétonate de Mn(II), le [1-hydroxyéthan-1,1-diphosphonate] de Mn(II).

3. Mode de réalisation selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu' on utilise comme composés de fluor ionique, soluble dans l'eau, inorganique, des sels ou des sels complexes qui dans les conditions du lavage de la vaisselle à la machine libèrent des ions fluor, en particulier des sels de métaux alcalins ou d'ammonium de l'acide fluorhydrique, de l'acide hexafluorosilicique, de l'acide mono-, di- ou pentafluorophosphorique.

4. Mode de réalisation selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu' on utilise les composés ioniques solubles dans l'eau inorganiques à des quantités de 0,1 à 6 % en poids.

5. Mode de réalisation selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu' on utilise comme composés métalliques à action Redox inorganiques solubles dans l'eau le sulfate de manganèse.

6. Agents faiblement alcalins pour le lavage à la machine de la vaisselle, dont la solution à 1 % en poids présente un pH de 8 à 11,5, de préférence de 9 à 10,5, contenant de 15 à 60 %, de préférence de 30 à 50 % en poids, d'un composant adjuvant soluble dans l'eau, de 5 à 25 % en poids, de préférence de 10 à 15 % en poids, d'un agent de blanchiment à base d'oxygène, de 1 à 10 % en poids, de préférence de 2 à 6 % en poids, d'un activateur d'agent de blanchiment organique contenant des groupes O- ou N-acyle en C₁ à C₁₂, de 0,1 à 5 % en poids, de préférence de 0,5 à 2,5 % en poids d'une enzyme, toujours par rapport à l'ensemble de l'agent, et des agents de protection contre la corrosion de l'argent, caractérisé en ce qu' on utilise comme agents de protection contre la corrosion de l'argent un composé métallique à action Redox soluble dans l'eau inorganique, et pour inhiber la décoloration des décors, un composé de fluor ionique soluble dans l'eau et inorganique.

7. Agent selon la revendication 6, caractérisé en ce que

le sel métallique est MnSO_4 .

8. Agent selon les revendications 6 à 7, caractérisé en ce qu'

on utilise comme composés de fluor les sels de l'acide fluorhydrique, de l'acide hexafluorosilicique ou des acides fluorophosphoriques avec les métaux alcalins, l'ammonium ou le magnésium.

9. Agent selon les revendications 6 à 8, caractérisé en ce que

- les substances à action Redox inorganiques sont contenues en une quantité de 0,05 à 6 % en poids, de préférence de 0,2 à 2,5 % en poids, par rapport à l'ensemble des agents, et
- les composés de fluor ioniques, solubles dans l'eau, inorganiques, sont utilisés à des quantités de 0,1 à 5 % en poids, de préférence à des quantités de 0,2 à 2,5 % en poids.

10. Agent selon les revendications 6 à 9, caractérisé en ce que

le composant adjuvant soluble dans l'eau est un sel d'acide citrique, de préférence le citrate trisodique et/ou son dihydrate.

11. Agent selon les revendications 6 à 10, caractérisé en ce que

l'agent de blanchiment à base d'oxygène est un sel percarbonate, de préférence le percarbonate de sodium.

12. Agent selon les revendications 6 à 11, caractérisé en ce que

l'activateur de blanchiment organique contenant des groupes O- ou N-acyle en C_1 à C_{12} est la N,N,N',N'-tétraa-cétyléthylène diamine (TAED).

13. Agent selon les revendications 6 à 12, caractérisé en ce qu'

on utilise comme enzyme en particulier des amylases, des protéases et/ou des lipases.

Claims

1. The use of a combination of

- water-soluble, inorganic redox-active metal compounds and
- inorganic, water-soluble fluorine compounds in dishwasher detergents for preventing the corrosion of silver and the discoloration of decoration.

2. The use claimed in claim 1, characterized in that the metal salts and/or metal complexes are selected from the group consisting of MnSO_4 , Mn(II) citrate, Mn(II) stearate, Mn(II) acetyl acetate, Mn(II)-[1-hydroxyethane-1,1-di-phosphonate].

3. The use claimed in claims 1 and 2, characterized in that the inorganic water-soluble ionic fluorine compounds used are salts or complex salts which eliminate fluoride ions under machine dishwashing conditions, more particularly alkali metal or ammonium salts of hydrofluoric acid, hexafluorosilicic acid, mono-, di- or pentafluorophosphoric acid.

4. The use claimed in claims 1 to 3, characterized in that the inorganic water-soluble ionic fluorine compounds are used in quantities of 0.1 to 6% by weight.

5. The use claimed in claims 1 to 4, characterized in that manganese sulfate is used as the water-soluble, inorganic redox-active compound.

6. A low-alkali dishwasher detergent of which a 1% by weight solution has a pH value of 8 to 11.5 and preferably 9 to 10.5 and which contains 15 to 60% by weight and preferably 30 to 50% by weight of a water-soluble builder

component, 5 to 25% by weight and preferably 10 to 15% by weight of an oxygen-based bleaching agent, 1 to 10% by weight and preferably 2 to 6% by weight of an organic bleach activator containing O- or N-(C₁₋₁₂)-acyl groups, 0.1 to 5% by weight and preferably 0.5 to 2.5% by weight of an enzyme, based on the detergent as a whole, and silver corrosion inhibitor, characterized in that an inorganic, water-soluble redox-active metal compound is used as the silver corrosion inhibitor while an inorganic, water-soluble ionic fluorine compound is used to prevent the discoloration of decoration.

7. A detergent as claimed in claim 6, characterized in that the metal salt is MnSO₄.

8. A detergent as claimed in claims 6 and 7, characterized in that salts of hydrofluoric acid, hexafluorosilicic acid or fluorophosphoric acids with the alkali metals, ammonium or magnesium are used as the fluorine compounds.

9. A detergent as claimed in claims 6 to 8, characterized in that the inorganic redox-active substances are used in a quantity of 0.05 to 6% by weight and preferably 0.2 to 2.5% by weight, based on the detergent as a whole, and the inorganic, water-soluble ionic fluorine compounds are used in quantities of 0.1 to 5% by weight and preferably in quantities of 0.2 to 2.5% by weight.

10. A detergent as claimed in claims 6 to 9, characterized in that the water-soluble builder component is a salt of citric acid, preferably trisodium citrate and/or its dihydrate.

11. A detergent as claimed in claims 6 to 10, characterized in that the oxygen-based bleaching agent is a percarbonate salt, preferably sodium percarbonate.

12. A detergent as claimed in claims 6 to 11, characterized in that the organic bleach activator containing O- or N-(C₁₋₁₂)-acyl groups is N,N,N',N'-tetraacetyl ethylenediamine (TAED).

13. A detergent as claimed in claims 6 to 12, characterized in that amylases, proteases and/or lipases in particular are used as enzymes.