

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 944 707 B2

(12)

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:

01.06.2005 Patentblatt 2005/22

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

(86) Internationale Anmeldenummer:

PCT/EP1997/006527

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:

06.02.2002 Patentblatt 2002/06

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 1998/023719 (04.06.1998 Gazette 1998/22)

(21) Anmeldenummer: **97951944.4**

(22) Anmeldetag: **21.11.1997**

(54) **ACETONITRIL-DERIVATE ALS BLEICHAKTIVATOREN IN REINIGUNGSMITTELN**

ACETONITRILE DERIVATIVES AS BLEACHING ACTIVATORS IN DETERGENTS

DERIVES D'ACETONITRILE UTILISES COMME ACTIVATEURS DE BLANCHIMENT DANS DES DETERGENTS

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE DE ES FR GB IT NL

(30) Priorität: **29.11.1996 DE 19649375**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

29.09.1999 Patentblatt 1999/39

(60) Teilanmeldung:

01115441.6 / 1 138 754

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**

40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:

• **NITSCH, Christian**
D-40591 Düsseldorf (DE)

• **JESCHKE, Rainer**
D-40595 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 303 520

EP-A- 0 458 396

EP-A- 0 464 880

EP-A- 0 790 244

WO-A-96/23861

WO-A-96/40661

JP-A- 1 198 700

• **CHEMICAL ABSTRACTS**, vol. 112, no. 10, 5.März 1990 Columbus, Ohio, US; abstract no. 80022c, Seite 153; XP000152928 & JP 01 198 700 A (KOKAI TOKKYO KOHO)

EP 0 944 707 B2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Reinigungsmittel für Geschirr die bestimmte Acetonitril-Derivate als Aktivatorn für insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen zum Bleichen von gefärbten Anschmutzungen an Geschirr enthalten.

[0002] Anorganische Persauerstoffverbindungen, insbesondere Wasserstoffperoxid und feste Persauerstoffverbindungen, die sich in Wasser unter Freisetzung von Wasserstoffperoxid lösen, wie Natriumperborat und Natriumcarbonat-Perhydrat, werden seit langem als Oxidationsmittel zu Desinfektions- und Bleichzwecken verwendet. Die Oxidationswirkung dieser Substanzen hängt in verdünnten Lösungen stark von der Temperatur ab; so erzielt man beispielsweise mit H_2O_2 oder Perborat in alkalischen Bleichflotten erst bei Temperaturen oberhalb von etwa $80^\circ C$ 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 Tetraacetylethylendiamin, acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukoluril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Hydrotriazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-nonyloxy-benzolsulfonat, Natrium-isononyloxy-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 $60^\circ C$ im wesentlichen die gleichen Wirkungen wie mit der Peroxidflotte allein bei $95^\circ C$ eintreten. Aus der japanischen Patentanmeldung JP 1-198 700 sind Geschirrspülmittel bekannt, welche Ammoniumacetonitrilderivate enthalten, deren quaternäres Stickstoffatom zwei C_{1-3} -Alkylgruppen und eine C_{1-22} -Alkylgruppe trägt. Aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 464 880 ist der Einsatz ähnlicher, zwei C_{1-4} -Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppen und eine C_{1-24} -Alkyl-, Alkyl- oder Alkylethergruppe aufweisender Substanzen bekannt. Die europäische Patentanmeldung EP 0 303 520 offenbart bleichende Textilwaschmittel, die Ammoniumacetonitrilderivate enthalten, deren quaternäres Stickstoffatom Teil eines gegebenenfalls substituierten Pyridinrings ist.

[0003] EP-A 0 790 244 betrifft Ammoniumnitrile und deren Verwendung als Bleichaktivatoren. Die eingesetzten Ammoniumnitrile weisen die dort auf Seite 2, Zeilen 40 bis 50 gezeigte allgemeine Struktur auf, wobei R_1 und R_2 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Ring mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen bilden, wobei dieser Ring zusätzlich zum Stickstoffatom anstelle von Kohlenstoffatomen 1 oder 2 Sauerstoff- oder Stickstoffatome enthalten kann.

[0004] Diese Ammoniumnitrile werden als Bleichaktivatoren in bleichenden Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt. Sie können u.a. als Geschirrspülmaschinenreiniger eingesetzt werden,

[0005] Im Bemühen um energiesparende Wasch- und Bleichverfahren gewinnen in den letzten Jahren Anwendungstemperaturen deutlich unterhalb $60^\circ C$, insbesondere unterhalb $45^\circ C$ bis herunter zur Kaltwassertemperatur an Bedeutung.

[0006] 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.

[0007] 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 Mercaptoamino-säuren 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.

[0008] 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.

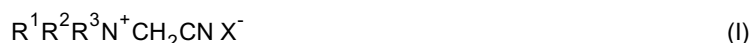
[0009] Derartige Aktivsauerstoff-Bleichmittel werden, in der Regel zusammen mit Bleichaktivatoren, vor allem in modernen niederalkalischen maschinellen Spülmitteln der neuen Reinigergeneration eingesetzt. Diese Mittel bestehen im allgemeinen aus den folgenden Funktionsbausteinen: Builderkomponente (Komplexbildner/Dispergiermittel), 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.

[0010] Die vorliegende Erfindung hat die 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, zum Ziel.

[0011] Es wurde nun gefunden, daß bestimmte Acetonitril-Derivate, die einen quaternären Stickstoffsubstituenten tragen, eine deutliche bleichverstärkende Wirkung bei Einsatz zusammen mit peroxidischen Bleichmitteln gegenüber gefärbten Anschmutzungen haben, die sich an Geschirr, wie Tassen, Tellern oder Besteckteilen, befinden.

[0012] Gegenstand der Erfindung ist ein Mittel zur Reinigung von Geschirr, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 6 Gew.-% einer Verbindung der allgemeinen Formel I



in der 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^1 und R^2 Teil eines das N-Atom und gegebenenfalls weitere Heteroratome einschließenden Heterocyclusses sind und X ein ladungsausgleichendes Anion ist, und Silberkorrosionsinhibitor neben üblichen, mit der Verbindung gemäß Formel I verträglichen Inhaltsstoffen enthält.

[0013] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Mittel zur Reinigung von Geschirr, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 6 Gew.-% einer Verbindung der allgemeinen Formel I



in der 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^1 und R^2 Teil eines das N-Atom und gegebenenfalls weitere Heteroratome einschließenden Heterocyclusses sind und X ein ladungsausgleichendes Anion ist, neben üblichen, mit der Verbindung gemäß Formel I verträglichen Inhaltsstoffen enthält und als tablettenförmiger Feststoff vorliegt.

[0014] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Mittel zur Reinigung von Geschirr, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 6 Gew.-% einer Verbindung der allgemeinen Formel I



in der 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^1 und R^2 Teil eines das N-Atom und gegebenenfalls weitere Heteroratome einschließenden Heterocyclusses sind und X ein ladungsausgleichendes Anion ist, und bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe neben üblichen, mit der Verbindung gemäß Formel I verträglichen Inhaltsstoffen enthält.

[0015] 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 Amett in J. Am. Chem. Soc. 102 (1980), S. 5892ff veröffentlicht worden sind. Einige Verbindungen gemäß allgemeiner Formel I sind in der nicht vorveröffentlichten internationalen Patentanmeldung PCT/US 96/08497 beschrieben.

[0016] Besonders bevorzugt sind Mittel, welche Verbindungen gemäß Formel I, in denen R^2 und R^3 unter Einbeziehung des quaternären N-Atoms einen Morphinium-Ring bilden, enthalten. In diesen ist R^1 vorzugsweise eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen, insbesondere eine Methylgruppe.

[0017] Zu den Anionen X^- gehören insbesondere die Halogenide wie Chlorid, Fluorid, Iodid und Bromid, Nitrat, Hydroxid, Hexafluorophosphat, Metho- und Ethosulfat, Chlorat, Perchlorat, und die Anionen von Carbonsäuren wie Formiat, Acetat, Benzoat oder Citrat. Bevorzugt ist der Einsatz von Verbindungen gemäß Formel in denen X^- Methosulfat ist.

[0018] Ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel für Geschirr enthält das bleichaktivierende Acetonitril-Derivat und gegebenenfalls ein persauerstoffhaltiges Oxidationsmittel, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend organische Persäuren, Wasserstoffperoxid, Perborat und Percarbonat sowie deren Gemische.

[0019] Bei der Anwendung erfindungsgemäßer Mittel 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.

[0020] Die erfindungsgemäßen 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.

[0021] Ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel kann darüber hinaus abrasiv wirkende Bestandteile, insbesondere aus der Gruppe umfassend Quarzmehle, Holzmehle, Kunststoffmehle, Kreiden und Mikrogaskugeln sowie deren Gemische, enthalten. Abrasivstoffe sind in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, enthalten.

[0022] 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 in Mengen von 3 Gew.-% bis 6 Gew.-%, enthält. Ein derartiges Mittel ist vorzugsweise niederalkalisch, das heißt seine 1-gewichtsprozentige Lösung weist einen pH-Wert von 8 bis 11,5, insbesondere von 9 bis 11 auf.

[0023] 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; vorzugsweise sind niederalkalische erfindungsgemäße Mittel frei von solchen Phosphaten. Weitere mögliche wasserlösliche Builderkomponenten sind zum Beispiel organische Polymere nativen oder synthetischen Ursprungs, vor allem Polycarboxylate, die insbesondere in Hartwasserregionen als Co-Builder wirken. In Betracht kommen beispielsweise Polyacrylsäuren und Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und Acrylsäure sowie die Natriumsalze dieser Polymersäuren. Handelsübliche Produkte sind zum Beispiel Sokalan® CP 5, 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, α -Hydroxypropionsäure und Gluconsäure. Zu den bevorzugten Builderkomponenten gehören die Salze der Citronensäure, insbesondere Natriumcitrat.

[0024] 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.

[0025] Als Bleichmittel auf Sauerstoffbasis kommen in erster Linie Alkaliperboratmonobeziehungsweise -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 Phthalimidopercarbonsäuren, die gegebenenfalls am Aromaten substituiert sein können, enthalten sein. Überdies kann auch der Zusatz geringer Mengen bekannter Bleichmittelstabilisatoren wie beispielsweise von Phosphonaten, Boraten beziehungsweise Metaboraten und Metasilikaten sowie Magnesiumsalzen wie Magnesiumsulfat zweckdienlich sein.

[0026] Zusätzlich zu den oben 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 genann-

ten 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 Tetraacetylglukosyl (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (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 Octaacetylactose 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 DB 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.

[0027] 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 Sulfonimine 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 BP 0443 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 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$.

[0028] Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirreinigungsmittel 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, variiert das Verhältnis von eingesetztem Carbonat und eingesetztem Hydrogencarbonat.

[0029] 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.

[0030] Den erfindungsgemäßen Mitteln können gegebenenfalls auch anionische, nichtionische und/oder amphotere Tenside, insbesondere schwach schäumende nichtionische Tenside zugesetzt werden, die der besseren Ablösung fettthaltiger Anschmutzungen, als Netzmittel und gegebenenfalls im Rahmen der Herstellung der Reinigungsmittel als Granulierhilfsmittel dienen. Ihre Menge kann bis zu 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 vor-

zugsweise C₁₂-C₁₈-Alkylpolyethylenglykol-polypropylenglykolether mit jeweils bei zu 8 Mol Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten im Molekül. Man kann aber auch andere bekannt schaumarme nichtionische Tenside verwenden, wie zum Beispiel C₁₂-C₁₈-Alkylpolyethylenglykol-polybutylenglykolether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Butylenoxideinheiten im Molekül, endgruppenverschlossene Alkylpolyalkylenglykollmischether sowie die zwar schäumenden, aber ökologisch attraktiven C₈-C₁₄-Alkylpolyglucoside mit einem Polymerisierungsgrad von etwa 1 bis 4 (z. B. APG® 225 und APG® 600 der Firma Henkel) und/oder C₁₂-C₁₄-Alkylpolyethylenglykole mit 3 bis 8 Ethylenoxideinheiten im Molekül. Ebenfalls geeignet sind Tenside aus der Familie der Glucarnide wie zum Beispiel Alkyl-N-Methyl-Glucamide, in denen der Alkylteil bevorzugt aus einem Fettalkohol mit der C-Kettenlänge C₆-C₁₄ stammt. Es ist teilweise vorteilhaft, wenn die beschriebenen Tenside als Gemische eingesetzt werden, zum Beispiel die Kombination Alkylpolyglykosid mit Fettalkoholethoxylaten oder Glucamid mit Alkylpolyglykosiden.

[0031] 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.

[0032] 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®, Dura-myl® 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.

[0033] 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 Parfümöle.

[0034] Zu den in den erfindungsgemäßen Mitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, verwendbaren organischen Lösungsmitteln gehören Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert.-Butanol, Diöle mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol und Propylenglykol, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Derartige wassermischbare Lösungsmittel sind in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 15 Gew.-%, vorhanden.

[0035] 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, Bemsteinsäure, 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.

[0036] Die Herstellung der erfindungsgemäßen festen Mittel bietet keine Schwierigkeiten und kann in im Prinzip bekannter Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen, wobei Persauerstoffverbindung und Bleichkatalysator gegebenenfalls später getrennt zugesetzt werden.

[0037] Erfindungsgemäße Reinigungsmittel in Form wässriger oder sonstige übliche Lösungsmittel enthaltender Lösungen werden besonders vorteilhaft durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt.

[0038] 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.

[0039] 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 Biegefestigkeiten 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.

[0040] 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 Bleichkatalysator, mit dem so gewonnenen Vorgemisch vereinigt.

[0041] 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.

[0042] 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

[0043] Ein Reinigungsmittel (V1) für die maschinelle Reinigung von Geschirr, enthaltend 45 Gew.-Teile Natriumcitrat, 5 Gew.-Teile Natriumcarbonat, 30 Gew.-Teile Natriumhydrogencarbonat, jeweils 1 Gew.-Teil Protease- und Amylase-Granulat, 2 Gew.-Teile nichtionisches Tensid sowie 10 Gew.-Teile Natriumperborat-Monohydrat, und Mittel gemäß der Erfindung (**M1** bis **M5**), die ansonsten wie **V1** zusammengesetzt waren, aber zusätzlich die in Tabelle 1 angegebenen Zusätze (Gew.-Teile) enthielten, wobei das Acetonitril-Derivat als wäßrige Lösung separat zu Beginn des Hauptspülgangs zugegeben wurde, wurden wie nachfolgend angegeben getestet:

[0044] Zur Herstellung standardisierter Teebeläge wurden Teetassen in eine 70°C warme Teelösung 25 mal eingetaucht. Anschließend wurde jeweils etwas der Teelösung in jede Teetasse gegeben und die Tasse im Trockenschrank getrocknet. In einer Geschirrspülmaschine Miele® G 590 (Dosierungen von jeweils 20 g Mittel, Wasserhärte ca. 17 °dH, Betriebstemperatur 55 °C) wurden jeweils 8 der mit Teebelägen versehenen Tassen gespült und die Belagsentfernung anschließend visuell auf einer Skala von 0 (= unverändert sehr starker Belag) bis 10 (= kein Belag) benotet. Die in Tabelle 2 angegebenen Noten der erfindungsgemäßen Mittel liegen signifikant besser als der Wert für die Vergleichsprodukte **V1** und **V2**, welches den zum Standard gewordenen Bleichaktivator TAED enthielt.

Tabelle 1:

Zusammensetzung maschineller Geschirrspülmittel	
Mittel	Zusatz
M1	3 Gew.-Teile N-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methosulfat
M2	3 Gew.-Teile N-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methosulfat und 0,03 Gew.-Teile Nitropentammincobalt(III)-chlorid
M3	4 Gew.-Teile N-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methosulfat
M4	4 Gew.-Teile N-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methosulfat und 0,03 Gew.-Teile Nitropentammincobalt(III)-chlorid
M5	6 Gew.-Teile N-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methosulfat
V2	4 Gew.-Teile TAED

Tabelle 2:

Noten für die Belagsentfernung	
Mittel	Belagsentfernung
M1	5
M2	7
M3	7
M4	9
M5	9
V1	2
V2	4

[0045] Man erkennt, daß durch die erfindungsgemäße Verwendung eine signifikant bessere Bleichwirkung erreicht werden kann als durch den konventionellen Bleichaktivator TAED.

Patentansprüche

1. Mittel zur Reinigung von Geschirr, **dadurch gekennzeichnet, daß** es 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 6 Gew.-% einer Verbindung der allgemeinen Formel I



in der 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^1 und R^2 Teil eines das N-Atom und gegebenenfalls weitere Heteroratome einschließenden Heterocyclusses sind und X ein ladungsausgleichendes Anion ist, und Silberkorrosionsinhibitor neben üblichen, mit der Verbindung gemäß Formel I verträglichen Inhaltsstoffen enthält.

2. Mittel zur Reinigung von Geschirr, **dadurch gekennzeichnet, daß** es 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 6 Gew.-% einer Verbindung der allgemeinen Formel I



in der 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^1 und R^2 Teil eines das N-Atom und gegebenenfalls weitere Heteroratome einschließenden Heterocyclusses sind und X ein ladungsausgleichendes Anion ist, neben üblichen, mit der Verbindung gemäß Formel I verträglichen Inhaltsstoffen enthält und als tablettenförmiger Feststoff vorliegt.

3. Mittel zur Reinigung von Geschirr, **dadurch gekennzeichnet, daß** es 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 6 Gew.-% einer Verbindung der allgemeinen Formel I



in der 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^1 und R^2 Teil eines das N-Atom und gegebenenfalls weitere Heteroratome einschließenden Heterocyclusses sind und X ein ladungsausgleichendes Anion ist, und bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe neben üblichen, mit der Verbindung gemäß Formel I verträglichen Inhaltsstoffen enthält.

4. 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 ein bleichaktivierendes Acetonitril-Derivat gemäß Formel I in Mengen von 3 Gew.-% bis 6 Gew.-% enthält.

- 5 5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** es eine Persauerstoffverbindung aus der Gruppe umfassend organische Persäuren, Wasserstoffperoxid, Perborat und Percarbonat sowie deren Gemische enthält.
- 10 6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** zusätzlich zu den Verbindungen gemäß Formel I 0,5 Gew.-% bis 7 Gew.-% unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäuren abspaltende Verbindungen anwesend sind.
- 15 7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** in der Verbindung gemäß Formel I R² und R³ unter Einbeziehung des quaternären N-Atoms einen Morpholinium-Ring bilden.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** in der Verbindung gemäß Formel I R¹ eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen, insbesondere eine Methylgruppe ist.
- 20 9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** das ladungsausgleichende Anion X⁻ aus den Halogeniden, wie Chlorid, Fluorid, Iodid und Bromid, Nitrat, Hydroxid, Hexafluorophosphat, Metho- und Ethosulfat, Chlorat, Perchlorat und den Anionen von Carbonsäuren, wie Formiat, Acetat, Benzoat oder Citrat, ausgewählt wird.
- 25 10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** das ladungsausgleichende Anion X⁻ Methosulfat ist.

Claims

- 30 1. A dishwashing detergent, **characterized in that** it contains 1% by weight to 10% by weight and, more particularly, 3% by weight to 6% by weight of a compound corresponding to general formula I:



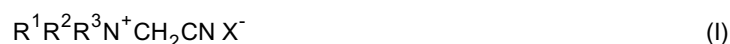
35 in which R¹, R² and R³ independently of one another represent an alkyl, alkenyl or aryl group containing 1 to 18 carbon atoms, the groups R¹ and R² being part of a heterocycle including the N atom and optionally other hetero atoms, and X is a charge-compensating anion,
40 and a silver corrosion inhibitor in addition to typical ingredients compatible with the compound corresponding to formula I.

2. A dishwashing detergent, **characterized in that** it contains 1% by weight to 10% by weight and, more particularly, 3% by weight to 6% by weight of a compound corresponding to general formula I:



45 in which R¹, R² and R³ independently of one another represent an alkyl, alkenyl or aryl group containing 1 to 18 carbon atoms, the groups R¹ and R² being part of a heterocycle including the N atom and optionally other hetero atoms, and X is a charge-compensating anion,
50 in addition to typical ingredients compatible with the compound corresponding to formula I and is present as a tablet-form solid.

- 55 3. A dishwashing detergent, **characterized in that** it contains 1% by weight to 10% by weight and, more particularly, 3% by weight to 6% by weight of a compound corresponding to general formula I:



in which R^1 , R^2 and R^3 independently of one another represent an alkyl, alkenyl or aryl group containing 1 to 18 carbon atoms, the groups R^1 and R^2 being part of a heterocycle including the N atom and optionally other hetero atoms, and X is a charge-compensating anion, and bleach-boosting transition metal salts or transition metal complexes in addition to typical ingredients compatible with the compound corresponding to formula I.

4. A machine dishwashing detergent containing 15% by weight to 70% by weight and, more particularly, 20% by weight to 60% by weight of a water-soluble builder component and 5% by weight to 25% by weight and, more particularly, 8% by weight to 17% by weight of an oxygen-based bleaching agent, based on the detergent as a whole, **characterized in that** it contains a bleach-activating acetonitrile derivative corresponding to formula I in quantities of 3% by weight to 6% by weight.
5. A detergent as claimed in any of claims 1 to 4, **characterized in that** it contains a peroxygen compound from the group consisting of organic peracids, hydrogen peroxide, perborate and percarbonate and mixtures thereof.
6. A detergent as claimed in any of claims 1 to 5, **characterized in that** quantities of 0.5% by weight to 7% by weight of compounds which form peroxocarboxylic acids under perhydrolysis conditions are present in addition to the compounds corresponding to formula I.
7. A detergent as claimed in any of claims 1 to 6, **characterized in that**, in the compound corresponding to formula I, R^2 and R^3 together with the quaternary N atom form a morpholinium ring.
8. A detergent as claimed in any of claims 1 to 7, **characterized in that**, in the compound corresponding to formula I, R^1 is an alkyl group containing 1 to 3 carbon atoms, more particularly a methyl group.
9. A detergent as claimed in any of claims 1 to 8, **characterized in that** the charge-compensating anion X^- is selected from the halides, such as chloride, fluoride, iodide and bromide, nitrate, hydroxide, hexafluorophosphate, metho- and ethosulfate, chlorate, perchlorate and the anions of carboxylic acids, such as formate, acetate, benzoate or citrate.
10. A detergent as claimed in any of claims 1 to 9, **characterized in that** the charge-compensating anion X^- is methosulfate.

Revendications

1. Détergent pour laver la vaisselle, **caractérisé en ce qu'il** renferme 1 à 10 % en poids, en particulier 3 à 6 % en poids d'un composé de la formule générale I



dans laquelle R^1 , R^2 et R^3 représentent indépendamment les uns des autres un groupe alkyle, alcényle ou aryle comportant 1 à 18 atomes de C, les groupes R^1 et R^2 faisant partie d'un hétérocycle comprenant l'atome d'azote et éventuellement d'autres hétéroatomes, et X étant un anion équilibrant la charge, ainsi qu'un inhibiteur de la corrosion de l'argent de même que des ingrédients usuels compatibles avec le composé conforme à la formule I.

2. Détergent pour laver la vaisselle, **caractérisé en ce qu'il** renferme 1 à 10 % en poids, en particulier 3 à 6 % en poids d'un composé de la formule générale I



dans laquelle R^1 , R^2 et R^3 représentent indépendamment les uns des autres un groupe alkyle, alcényle ou aryle

comportant 1 à 18 atomes de C, les groupes R¹ et R² faisant partie d'un hétérocycle comprenant l'atome d'azote et éventuellement d'autres hétéroatomes, et X étant un anion équilibrant la charge, de même que des ingrédients usuels compatibles avec le composé conforme à la formule I, et se présente sous la forme d'une matière solide en comprimé.

3. Détergent pour laver la vaisselle, **caractérisé en ce qu'il** renferme 1 à 10 % en poids, en particulier 3 à 6 % en poids d'un composé de la formule générale I



dans laquelle R¹, R² et R³ représentent indépendamment les uns des autres un groupe alkyle, alcényle ou aryle comportant 1 à 18 atomes de C, les groupes R¹ et R² faisant partie d'un hétérocycle comprenant l'atome d'azote et éventuellement d'autres hétéroatomes, et X étant un anion équilibrant la charge, ainsi que des sels de métaux de transition ou des complexes de métaux de transition renforçant le blanchiment, de même que des ingrédients usuels compatibles avec le composé conforme à la formule I.

4. Détergent pour laver la vaisselle en machine, contenant 15 à 70 % en poids, en particulier 20 à 60 % en poids de composant adjuvant soluble dans l'eau, 5 à 25 % en poids, en particulier 8 à 17 % en poids d'agent de blanchiment à base d'oxygène, dans chaque cas par rapport à la totalité du détergent, **caractérisé en ce qu'il** contient un dérivé d'acétonitrile activateur de blanchiment conforme à la formule I, en proportions de 3 à 6 % en poids.

5. Détergent selon une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'il** contient un composé peroxydique appartenant au groupe comprenant les peracides organiques, l'eau oxygénée, le perborate et le percarbonate ainsi que les mélanges de ceux-ci.

6. Détergent selon une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce qu'il** contient en plus des composés conformes à la formule I, 0,5 à 7 % en poids de composés clivant les acides peroxocarboxyliques dans les conditions de perhydrolyse.

7. Détergent selon une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** dans le composé conforme à la formule I, R² et R³ forment un cycle morpholine en incluant l'atome d'azote quaternaire.

8. Détergent selon une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** dans le composé conforme à la formule I, R¹ est un groupe alkyle comportant 1 à 3 atomes de C, en particulier un groupe méthyle.

9. Détergent selon une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** l'anion X⁻ équilibrant la charge est sélectionné parmi les halogénures tels que le chlorure, le fluorure, l'iodure et le bromure, le nitrate, l'hydroxyde, l'hexafluorophosphate, le métho- et l'éthosulfate, le chlorate, le perchlorate et les anions d'acides carboxyliques tels que le formiate, l'acétate, le benzoate ou le citrate.

10. Détergent selon une des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** l'anion X⁻ équilibrant la charge est le méthosulfate.