

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 806 473 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
12.11.1997 Patentblatt 1997/46

(51) Int. Cl.⁶: **C11D 3/39**, C11D 3/28

(21) Anmeldenummer: **97107051.1**

(22) Anmeldetag: **29.04.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL

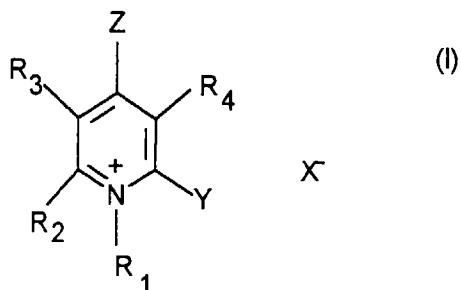
(30) Priorität: **08.05.1996 DE 19618408**

(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:
• **Löffler, Matthias, Dr.**
65817 Eppstein (DE)
• **Mees, Bernhard, Dr.**
65817 Eppstein (DE)
• **Reinhardt, Gerd, Dr.**
65779 Kelkheim (DE)

(54) **Cyanopyridinium-Verbindungen als Bleichaktivatoren**

(57) Die Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel



wird beansprucht, worin die Reste R₁ bis R₄ sowie Y und Z organische Substituenten und X ein geeignetes Anion bedeuten. Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden als Bleichaktivatoren in bleichenden Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt.

EP 0 806 473 A2

Beschreibung

Diese Erfindung betrifft die Verwendung von Cyanopyridinium-Verbindungen als Bleichaktivatoren und Waschmittelzusammensetzungen, die diese quartären Bleichaktivatoren enthalten.

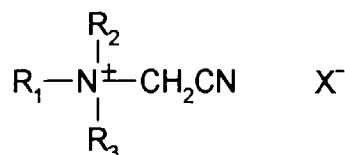
Es ist bekannt, daß das Bleichvermögen peroxidischer Bleichmittel, wie Perborate, Percarbonate, Persilicate und Perphosphate, verbessert werden kann, so daß die Bleichwirkung bei niedrigeren Temperaturen einsetzt, etwa bei oder unter 60°C, indem man die Vorstufen von bleichenden Peroxysäuren zusetzt, die oft als Bleichaktivatoren bezeichnet werden.

Viele Substanzen sind nach dem Stand der Technik als Bleichaktivatoren bekannt. Üblicherweise handelt es sich dabei um reaktive organische Verbindungen mit einer O-Acyl- oder N-Acyl-Gruppe, die in alkalischer Lösung zusammen mit einer Quelle für Wasserstoffperoxid die entsprechenden Peroxysäuren bilden.

Repräsentative Beispiele für Bleichaktivatoren sind etwa N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin (TAED), Glucosepentaacetat (GPA), Xylosetetraacetat (TAX), Natrium-4-benzoyoxybenzolsulfonat (SBOBS), Natriumtrimethylhexanoyloxybenzolsulfonat (STHOBS), Tetraacetylglucuril (TAGU), Tetraacetylcycansäure (TACA), Di-N-acetyldimethylglyoxin (ADMG) und 1-Phenyl-3-acetylhydantoin (PAH). Es sei beispielsweise auf GB-A-836 988, GB-A-907 356, EP-A-0 098 129 und EP-A-0 120 591 verwiesen.

Mittlerweile haben kationische Peroxysäure-Precursoren, die neben O-Acyl- oder N-Acyl-Gruppen z.B. eine quartäre Ammoniumgruppe enthalten, an Bedeutung gewonnen, da sie hocheffektive Bleichaktivatoren sind. Solche kationischen Peroxysäure-Precursor sind beispielsweise in US-5 460 747, US-5 047 577, US-4 933 103, US-4 751 015, US-4 397 757, GB-1 382 594, WO-95 21150, EP-A-403 152, EP-A-427 224, EP-A-402 971, EP-371 809, EP-A-284 292 und EP-A-284 292 beschrieben. Korrespondierende freie, stabile quartäre Persäuren sind z.B. in EP-340 754 und WO-94 01399 beschrieben.

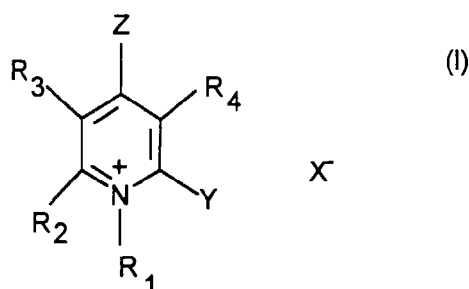
Ammoniumnitrile der Formel



bilden dabei eine besondere Klasse kationischer Bleichaktivatoren. Verbindungen dieser Art und ihre Verwendung als Bleichaktivatoren in Bleichmitteln sind beschrieben in EP-A-303 520, EP-A-464 880, EP-A-458 396 und US-A-4 883 917. Die quartäre Ladung scheint einerseits eine erhöhte Löslichkeit, andererseits eine bevorzugte Faseraffinität zu bewirken. Speziell EP-303 520 beschreibt die Verwendung von 3-Cyano-N-Methylpyridiniumiodid als Bleichaktivator.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß quartäre Nitrile, die sich von 2- bzw. 4-Cyanopyridinium-Salzen ableiten, eine bessere Bleichwirkung aufweisen als Bleichaktivatoren gemäß dem Stand der Technik.

Gegenstand der Erfindung ist somit die Verwendung der Verbindungen der allgemeinen Formel I als Bleichaktivatoren,



worin R₁ Wasserstoff, C₁- bis C₂₄-Alkyl, C₂-C₂₄-Alkenyl, Aryl, Cyanomethyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-Alkyl bedeutet,

R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁- bis C₂₄-Alkyl, C₂-C₂₄-Alkenyl, Aryl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-Alkyl oder Cyano sind, und

- a) Z Cyano ist, und Y die gleiche Bedeutung hat wie R₂, R₃ und R₄, oder
 b) Y Cyano ist, und Z die gleiche Bedeutung hat wie R₂, R₃ und R₄,

und X ein Anion ist.

Vorzugsweise werden für R₁ unsubstituierte C₁- bis C₁₀-Alkylgruppen, C₂- bis C₄-Alkenylgruppen oder Phenylgruppen verwendet.

Die Alkyl- und Alkenylgruppen unter der Definition von R₁, R₂, R₃ und R₄ können substituiert oder unsubstituiert sein. Für R₂, R₃ und R₄ werden unabhängig voneinander vorzugsweise unsubstituierte C₁- bis C₄-Alkylgruppen, unsubstituierte C₂- bis C₄-Alkenylgruppen, Phenylgruppen oder Wasserstoff verwendet.

Als Anion X werden vorzugsweise Chlorid, Bromid, Iodid, Fluorid, Sulfat, Hydrogensulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Phosphat, Mono- und Di-Hydrogenphosphat, Pyrophosphat, Metaphosphat, Nitrat, Methosulfat, Dodecylsulfat, Dodecylbenzolsulfonat, Phosphonat, Methylphosphonat, Methandisulfonat, Methylsulfonat, Ethansulfonat verwendet.

Besonders bevorzugt sind N-Alkyl-4-Cyanopyridiniumsalze, die am Ring Wasserstoff und am Stickstoffatom Alkylsubstituenten tragen, wie N-Methyl-4-Cyanopyridiniumchlorid, N-Ethyl-4-Cyanopyridiniumchlorid und N-Hexyl-4-Cyanopyridiniumchlorid.

Wahrscheinlich bilden diese Verbindungen bei der Perhydrolyse als bleichende Spezies sowohl Peroxyimidsäuren als auch Hydroperoxid-Derivate.

An Hand eines allgemeinen Beispiels sollen die Synthesewege zu den erfindungsgemäßen Cyanopyridinium-Verbindungen dargestellt werden.

Isonicotinsäurenitril ist literaturbekannt und wird durch Direkt-Oxidation von 4-Methylpyridin oder durch Ammon-Oxidation von 4-Methylpyridin erhalten. Durch Alkylierung des Isonicotinsäurenitrils z. B. mit Methylierungsmitteln wie Methylchlorid oder Dimethylsulfat bei Temperaturen zwischen 20 und 100°C, vorzugsweise zwischen 70 und 80°C erhält man die entsprechenden N-Alkyl-4-Cyanopyridiniumsalze. In analoger Weise lassen sich die anderen Cyanopyridiniumsalze herstellen.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung dieser Cyanopyridinium-Verbindungen in bleichenden Wasch- und Reinigungsmitteln. Diese Wasch- und Reinigungsmittel enthalten neben einer Peroxyverbindung und dem kationischen Bleichaktivator üblicherweise auch oberflächenaktive Verbindungen und weitere bekannte Inhaltsstoffe.

Geeignete Peroxyverbindungen sind Alkaliperoxide, organische Peroxide wie Harnstoffperoxid, und anorganische Persalze, wie die Alkaliperborate, -percarbonate, -perphosphate, -persilicate und -persulfate. Mischungen aus zwei oder mehreren dieser Verbindungen sind ebenfalls geeignet. Besonders bevorzugt sind Natriumperborat-Tetrahydrat und insbesondere Natriumperborat-Monohydrat. Natriumperborat-Monohydrat ist wegen seiner guten Lagerbeständigkeit und seiner guten Löslichkeit in Wasser bevorzugt. Natriumpercarbonat kann aus Umweltschutzgründen bevorzugt sein.

Alkylhydroperoxide sind eine weitere geeignete Gruppe von Peroxyverbindungen. Beispiele für diese Stoffe sind Cumolhydroperoxid und t-Butylhydroperoxid.

In derartigen Wasch- und Reinigungsmitteln kann der erfindungsgemäße Cyanopyridinium-Bleichaktivator mit einem Gewichtsanteil von etwa 0,1 % bis 20 %, bevorzugt von 0,5 % bis 10 %, insbesondere von 1 % bis 7,5 % vorhanden sein zusammen mit einer Peroxyverbindung. Der Gewichtsanteil dieser Peroxyverbindungen beträgt gewöhnlich von 2 % bis 40 %, bevorzugt von 4 % bis 30 %, insbesondere von 10 % bis 25 %, wobei das molare Verhältnis von Peroxidation zu Bleichaktivator von 1500 : 1 bis 1 : 2 ist.

In den Wasch- und Reinigungsmitteln können neben den erfindungsgemäßen Cyanopyridinium-Bleichaktivatoren noch andere geeignete Bleichaktivatoren, wie beispielsweise TAED enthalten sein.

Die oberflächenaktive Substanz kann von Naturprodukten abgeleitet sein, wie etwa Seife, oder ist eine synthetische Verbindung aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen, amphoteren, zwitterionischen oder kationischen oberflächenaktiven Substanzen, oder Mischungen aus diesen. Viele geeignete Substanzen sind kommerziell erhältlich, und sind in der Literatur beschrieben, beispielsweise in "Surface active agents and detergents", Vol. 1 und 2, von Schwartz, Perry und Berch. Der Gesamtanteil der oberflächenaktiven Verbindungen kann bis zu 50 Gew.-% betragen, vorzugsweise 1 Gew.-% bis 40 Gew.-%, insbesondere 4 Gew.-% bis 25 Gew.-%.

Synthetische anionische oberflächenaktive Substanzen sind üblicherweise wasserlösliche Alkalimetallsalze organischer Sulfate und Sulfonate mit Alkylresten von etwa 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei der Ausdruck "Alkyl" die Alkylsubstituenten höherer Arylreste einschließt.

Beispiele geeigneter anionischer Detergentien sind Natrium- und Ammoniumalkylsulfate, speziell die durch Sulfatierung höherer (C₈ bis C₁₈) Alkohole erhaltenen Sulfate; Natrium- und Ammoniumalkylbenzolsulfonate mit einem Alkylrest von C₉ bis C₂₀, insbesondere lineare sekundäre Natriumalkylbenzolsulfonate mit einem Alkylrest von C₁₀ bis C₁₅; Natriumalkylglycerinethersulfate, besonders die Ester der höheren, von Talg- und Kokosnußöl abgeleiteten Alkohole; die Natriumsulfate und -sulfonate der Kokosfettsäuremonoglyceride; Natrium- und Ammoniumsalze der Schwefelsäureester höherer (C₉ bis C₁₈) oxalkylierter, insbesondere der mit Ethylenoxid oxalkylierten Fettalkohole; die Reaktionsprodukte der Veresterung von Fettsäuren mit Isethionsäure und nachfolgender Neutralisierung mit Natrium-

hydroxid; Natrium- und Ammoniumsalze der Fettsäureamide des Methyltaurins; Alkan-Monosulfonate wie diejenigen aus der Reaktion von α -Olefinen (C_8 - C_{20}) mit Natriumbisulfid und diejenigen aus der Reaktion von Paraffinen mit SO_2 und Cl_2 mit anschließender basischer Hydrolyse, wobei ein Gemisch verschiedener Sulfonate entsteht; Natrium- und Ammoniumdialkylsulfosuccinate mit Alkylresten von C_7 bis C_{12} ; und Olefinsulfonate, die bei der Reaktion von Olefinen, insbesondere C_{10} - bis C_{20} - α -Olefinen, mit SO_3 und nachfolgender Hydrolyse der Reaktionsprodukte entstehen. Die bevorzugten anionischen Detergentien sind Natriumalkylbenzolsulfonate mit Alkylresten von C_{15} bis C_{18} , und Natriumalkylethersulfate mit Alkylresten von C_{16} bis C_{18} .

Beispiele für geeignete nichtionische oberflächenaktive Verbindungen, die bevorzugt zusammen mit anionischen oberflächenaktiven Verbindungen benutzt werden, sind insbesondere die Reaktionsprodukte von Alkylenoxiden (gewöhnlich Ethylenoxid) mit Alkylphenolen (Alkylreste von C_5 bis C_{22}), wobei die Reaktionsprodukte im allgemeinen 5 bis 25 Ethylenoxid-Einheiten (EO) im Molekül enthalten; die Reaktionsprodukte aliphatischer (C_8 bis C_{18}) primärer oder sekundärer, linearer oder verzweigter Alkohole mit Ethylenoxid, mit im allgemeinen 6 bis 30 EO, und die Additionsprodukte von Ethylenoxid an Reaktionsprodukte aus Propylenoxid und Ethylendiamin. Andere nichtionische oberflächenaktive Verbindungen sind Alkylpolyglycoside, langkettige tertiäre Aminoxide, langkettige tertiäre Phosphinoxide und Dialkylsulfide.

Amphotere oder zwitterionische oberflächenaktive Verbindungen können ebenfalls in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendet werden, was aber wegen deren hoher Kosten meistens nicht erwünscht ist. Wenn amphotere oder zwitterionische Verbindungen verwendet werden, so geschieht das in der Regel in kleinen Mengen in Zusammensetzungen, die hauptsächlich anionische und nichtionische Tenside enthalten.

Auch Seifen können in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendet werden, vorzugsweise mit einem Anteil von weniger als 25 Gew.-%. Sie sind besonders geeignet in geringen Mengen in binären (Seife/anionisches Tensid) oder in ternären Mischungen zusammen mit nichtionischen oder gemischten synthetischen anionischen und nichtionischen Tensiden. Die verwendeten Seifen sind bevorzugt die Natriumsalze, und weniger bevorzugt die Kaliumsalze gesättigter oder ungesättigter C_{10} - bis C_{24} -Fettsäuren, oder deren Mischungen. Die Anteile solcher Seifen können von 0,5 Gew.-% bis 25 Gew.-% betragen, geringere Mengen von 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% sind im allgemeinen ausreichend zur Schaumkontrolle. Seifenanteile zwischen etwa 2 % und etwa 20 %, besonders zwischen etwa 5 % und etwa 10 %, haben einen positiven Effekt. Dieses ist besonders der Fall in hartem Wasser, wo die Seife als zusätzliche Buildersubstanz dient.

Die Wasch- und Reinigungsmittel enthalten im allgemeinen auch einen Builder. Als Builder kommen in Betracht: Calcium bindende Stoffe, Fällungsmittel, Calciumspezifische Ionentauscher und deren Mischungen. Beispiele für Calcium bindende Stoffe umfassen Alkalimetallpolyphosphate, wie Natriumtripolyphosphat; Nitrilotriessigsäure und ihre wasserlöslichen Salze; die Alkalimetallsalze der Carboxymethyloxybernsteinsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Oxydibernsteinsäure, Mellithsäure, Benzolpolycarbonsäuren, Zitronensäure; und Polyacetalcarboxylate, wie in US-4 144 226 und US-4 146 495 offenbart.

Beispiele für Fällungsmittel sind Natriumorthophosphat, Natriumcarbonat und Seifen aus langkettigen Fettsäuren.

Beispiele für Ionentauscher, die für Calcium spezifisch sind, sind die verschiedenen Arten wasserunlöslicher, kristalliner oder amorpher Aluminiumsilicate, von denen die Zeolithe die bekanntesten Vertreter sind.

Diese Buildersubstanzen können von 5 Gew.-% bis 80 Gew.-% vorhanden sein, bevorzugt ist ein Anteil von 10 Gew.-% bis 60 Gew.-%.

Neben den bereits erwähnten Inhaltsstoffen können die Wasch- und Reinigungsmittel jeden der konventionellen Zusatzstoffe in Mengen enthalten, die man üblicherweise in solchen Mitteln vorfindet. Beispiele dieser Zusatzstoffe umfassen Schaumbildner, wie etwa Alkanolamide, besonders die Monoethanolamide aus Palmkernöl-Fettsäuren und Kokosnuß-Fettsäuren; schaumverhindernde Substanzen, wie etwa Alkylphosphate und -silicone; Vergrauungsinhibitoren und ähnliche Hilfsmittel, wie etwa Natriumcarboxymethylcellulose und Alkyl- oder substituierte Alkylcelluloseether; Stabilisatoren, wie Ethylendiamintetraessigsäure; Weichmacher für Textilien; anorganische Salze, wie Natriumsulfat; und, in üblicherweise kleinen Mengen, fluoreszierende Stoffe, Parfüme, Enzyme wie Proteasen, Cellulasen, Lipasen und Amylasen, Desinfektionsmittel und Farbstoffe. Die Bleichaktivatoren dieser Erfindung können in einer Vielzahl von Produkten eingesetzt werden. Diese umfassen Textilwaschmittel, Textilbleichmittel, Oberflächenreiniger, Toilettenreiniger, Geschirrspülmaschinenreiniger, und auch Gebißreiniger. Die Waschmittel können in fester Form oder flüssiger Form vorliegen.

Es ist aus Gründen der Stabilität und Handhabbarkeit vorteilhaft, die Bleichaktivatoren in Form von Granulaten zu verwenden, die neben dem Bleichaktivator ein Bindemittel enthalten. Verschiedene Methoden, solche Granulate herzustellen, sind in der Patentliteratur beschrieben, so beispielsweise in CA-1 102 966, GB-1 561 333, US-4 087 369, EP-A-0 240 057, EP-A-0 241 962, EP-A-0 101 634 und EP-A-0 062 523. Jede dieser Methoden ist für die erfindungsgemäßen Bleichaktivatoren anwendbar.

Die die Bleichaktivatoren enthaltenden Granulate werden im allgemeinen der Waschmittelzusammensetzung zusammen mit den anderen, trockenen Bestandteilen wie etwa Enzymen, anorganischen Peroxidbleichmitteln zugesetzt. Die Waschmittelzusammensetzung, zu der die Aktivatorgranulate zugegeben werden, kann auf verschiedene Wegen erhalten werden, wie etwa Trockenmischen, Extrudieren, Sprühtrocknung.

In einer weiten Ausführungsform sind die erfindungsgemäßen Bleichaktivatoren besonders geeignet für nicht wäßrige flüssige Waschmittel, zusammen mit einer bleichenden Peroxyverbindung, etwa Natriumperborat, um dem Waschmittel ein großes Reinigungsvermögen für Gewebe und Textilien zu verleihen. Derartige nicht wäßrige, flüssige Waschmittel, die pastöse und gelatinöse Detergentienzusammensetzungen mit einschließen, sind im Stand der Technik bekannt, und sind beispielsweise in US-2 864 770, US-2 940 938, US-4 772 412, US-3 368 977, GB-A-1205 711 GB-A-1 370 377, GB-A-1 270 040, GB-A-1 292 352, GB-A-2 194 536, DE-A-2 233 771, EP-A-0 028 849 beschrieben.

Es handelt sich dabei um Zusammensetzungen in Form eines nichtwäßrigen, flüssigen Mediums, in dem eine feste Phase dispergiert sein kann. Das nicht wäßrige, flüssige Medium kann eine flüssige, oberflächenaktive Substanz sein, vorzugsweise eine nichtionische oberflächenaktive Substanz; ein nicht polares flüssiges Medium wie etwa flüssiges Paraffin; ein polares Lösungsmittel, wie etwa Polyole, zum Beispiel Glycerin, Sorbitol, Ethylenglycol, eventuell in Verbindung mit niedermolekularen einwertigen Alkoholen wie Ethanol oder Isopropanol; oder Mischungen daraus.

Die feste Phase kann aus Buildersubstanzen, Alkalien, abrasiven Stoffen, Polymeren und anderen festen ionischen oberflächenaktiven Stoffen, Bleichmitteln, fluoreszierenden Stoffen und anderen üblichen festen Inhaltsstoffen bestehen.

Die folgenden, nicht abschließenden Beispiele sollen einen Überblick über die Ausführungsformen der Erfindung geben.

Beispiel 1:

Zu 5,2 g 4-Cyanpyridin (0,05 mol) in 25 ml Toluol werden bei Raumtemperatur 9,3 g (0,05 mol) Toluolsulfonsäuremethylester getropft. Anschließend wird 30 Minuten auf 110°C erhitzt. Der beim Abkühlen ausfallende farblose Niederschlag wird abgesaugt, man erhält 9,9 g (68%) N-Methyl-4-pyridinium Tosylat (Schmp. 167 °C)

Beispiel 2:

Durch Zusammengeben von 200 ml einer wäßrigen Lösung von 5 g/l Referenzwaschmittel (WMP), erhalten von WFK-Testgewebe GmbH, Krefeld, 150 mg Natriumperborat-Monohydrat (PB*1) und 50 mg eines Aktivators wurde eine Bleichmittelzusammensetzung erhalten. Vier mit schwarzem Tee verschmutzte Gewebestücke (BC-1-Tee auf Baumwolle, 1,25 g, WFK) wurden für ein dreißigminütiges, isothermes Waschexperiment in einem Linitest-Gerät zugegeben. Die Gewebestücke wurden nach der vorgegebenen Waschzeit mit Wasser gespült, getrocknet, gebügelt. Anschließend wurde die Bleichwirkung mittels eines Weißgrad-Meßgerätes ELREPHO 2000 (Datacolor) festgestellt, indem die Unterschiede der Remissionen vor und nach dem Bleichen ermittelt wurden.

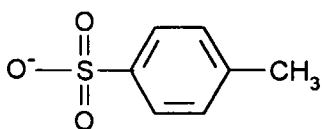
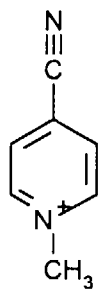
Die Untersuchungen wurden mit verschiedenartigen Anschmutzungen (z. B. Gras, Curry) wiederholt.

Es wurden die in Tabelle 1 angegebenen Bleichmittelzusammensetzungen mit den Aktivatoren 1 und 2 sowie der Vergleichsverbindung 3 hergestellt. Ihre Wirksamkeit wurde durch den Vergleich der Remissionen des Gewebes vor und nach dem Bleichvorgang ermittelt. Die Resultate sind in Tabelle 1 angegeben. Die $\Delta\Delta R$ -Werte geben die Verbesserung der Bleichwirkung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verglichen mit PB*1 und TAED an:

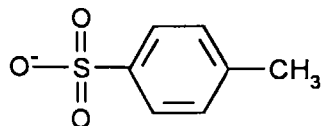
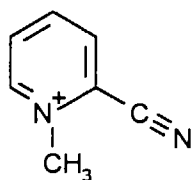
$$\Delta\Delta R_{CP-PB^*1} = \Delta R_{(CP)} - \Delta R_{(PB^*1)}$$

$$\Delta\Delta R_{CP-TAED} = \Delta R_{(CP + TAED)} - \Delta R_{(TAED)}$$

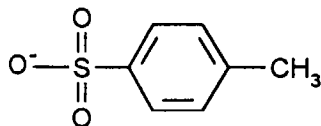
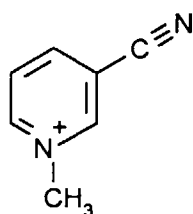
Die Verbindungen 1 bis 3 sind



1



2



3

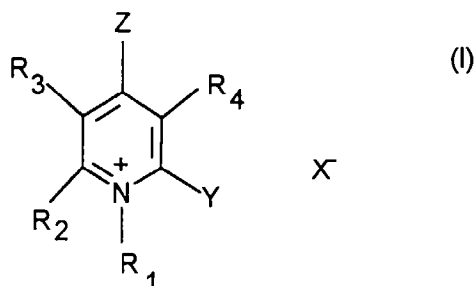
Tabelle 1

Aktivator Nr.	ΔR (CP)	ΔR (CP + TAED)	$\Delta \Delta R$ (CP)	$\Delta \Delta R$ (CP - TAED)
PB*1	10,8			
TAED		12,9		
1	26,3	23,9	15,5	11
2	16,7	16,6	5,9	3,7
3	14,9	13,4	4,1	0,5

Die Waschexperimente zeigen, daß die erfindungsgemäßen Bleichaktivatoren bessere Waschergebnisse als die Vergleichssubstanz 3 liefern.

Patentansprüche

1. Verwendung der Verbindungen der allgemeinen Formel I als Bleichaktivatoren,



worin R_1 Wasserstoff, C_1 - bis C_{24} -Alkyl, C_2 - C_{24} -Alkenyl, Aryl, Cyanomethyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet,

R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_{24} -Alkyl, C_2 - C_{24} -Alkenyl, Aryl, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -Alkyl oder Cyano sind, und

a) Z Cyano ist, und Y die gleiche Bedeutung hat wie R_2 , R_3 und R_4 , oder

b) Y Cyano ist, und Z die gleiche Bedeutung hat wie R_2 , R_3 und R_4 ,

und X ein Anion ist.

2. Verwendung von Verbindungen wie in Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R_1 unsubstituiertes C_1 - bis C_{10} -Alkyl, Phenyl oder C_2 - bis C_4 -Alkenyl bedeutet.

3. Verwendung von Verbindungen wie in Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R_2 , R_3 , R_4 und R_5 unabhängig voneinander unsubstituiertes C_1 - bis C_4 -Alkyl, Phenyl, C_2 - bis C_4 -Alkenyl oder Wasserstoff bedeuten.

4. Verwendung von Verbindungen wie in Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X Chlorid, Bromid, Iodid, Fluorid, Sulfat, Hydrogensulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Phosphat, Mono- und Dihydrogenphosphat, Pyrophosphat, Metaphosphat, Nitrat, Methosulfat, Dodecylsulfat, Dodecylbenzolsulfonat, Phosphonat, Methylphosphonat, Methandisulfonat, Methylsulfonat oder Ethansulfonat bedeutet.

5. Verwendung von Verbindungen wie in Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um N-Alkyl-4-Cyanopyridiniumsalze, die am Ring Wasserstoff und am Stickstoffatom Alkylsubstituenten tragen handelt.

6. Verwendung von Verbindungen wie in Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um N-Methyl-4-Cyanopyridiniumchlorid, N-Ethyl-4-Cyanopyridiniumchlorid und N-Hexyl-4-Cyanopyridiniumchlorid handelt.

7. Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend

a) 2 bis 40 Gew.-% einer Peroxyverbindung

b) 0,1 bis 20 Gew.-% einer Verbindung nach Anspruch 1 als Bleichaktivator,

wobei das molare Verhältnis von Peroxidation zu Bleichaktivator von 1500 : 1 bis 1 : 2 ist.

8. Zusammensetzungen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Peroxyverbindung in einer Menge von 4 bis 30 Gew.-% vorhanden ist.

9. Zusammensetzungen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Peroxyverbindung in einer Menge von 10 bis 25 Gew.-% vorhanden ist.

10. Zusammensetzungen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Bleichaktivator in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-% vorhanden ist.

11. Zusammensetzungen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Bleichaktivator in einer Menge von 1 bis

7.5 Gew.-% vorhanden ist.

5 12. Zusammensetzungen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Peroxyverbindung ein anorganisches Material ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Perborat, Percarbonat, Perphosphat, Persilikat und Monopersulfat ist.

10 13. Zusammensetzungen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Peroxyverbindung ein organisches Material ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Harnstoffperoxid, Cumolhydroperoxid und t-Butylhydroperoxid ist.

14. Zusammensetzungen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie 1 bis 80 Gew.-% eines Detergens-Gerüststoffes enthalten.

15 15. Zusammensetzungen nach Anspruch 7, enthaltend eine zur Reinigung wirksame Menge eines Enzyms, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Proteasen, Cellulasen, Lipasen, Amylasen und Mischungen daraus.

16. Zusammensetzungen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie oberflächenaktive Substanzen in einer Menge von bis zu 50 Gew.-% enthalten.

20 17. Zusammensetzungen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie Seifen in einer Menge von bis zu 25 Gew.-% enthalten.

25 18. Zusammensetzungen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Builder in einer Menge von 5 bis 80 Gew.-% enthalten.