

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 930 358 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
07.04.2004 Patentblatt 2004/15

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

(21) Anmeldenummer: **99100003.5**

(22) Anmeldetag: **02.01.1999**

(54) **Verwendung von Formamidinium-Salzen als Bleichaktivatoren**

Use of formamidinium salts as bleach activators

Utilisation des sels de formamidinium comme activateurs de blanchiment

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

(30) Priorität: **14.01.1998 DE 19801049**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.07.1999 Patentblatt 1999/29

(73) Patentinhaber: **Clariant GmbH**
65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder: **Nestler, Bernd, Dr.**
65929 Frankfurt (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
US-A- 4 451 384 **US-A- 5 460 747**
US-A- 5 584 888 **US-A- 5 686 015**

EP 0 930 358 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

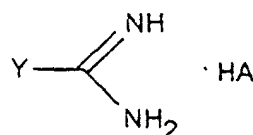
[0001] Diese Erfindung betrifft die Verwendung von Formamidinium-Salzen als Bleichaktivatoren und Waschmittelzusammensetzungen, die diese Verbindungen als Bleichaktivatoren enthalten.

[0002] 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.

[0003] Viele Substanzen sind nach dem Stand der Technik als Bleichaktivatoren bekannt. Gewöhnlich 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.

[0004] Repräsentative Beispiele für Bleichaktivatoren sind etwa N,N,N,N-Tetraacetylethylendiamin (TAED), Glucosepentaacetat (GPA), Xylosetetraacetat (TAX), Natrium-4-benzoyloxybenzolsulfonat (SBOBS), Natriumtrimethylhexanoyloxybenzolsulfonat (STHOBS), Tetraacetylglucoluril (TAGU), Tetraacetylcyansäure (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.

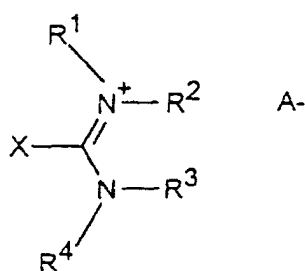
[0005] Eine weitere Gruppe von Bleichaktivatoren sind Amidine bzw. davon abgeleitete Salze der allgemeinen Formel



wobei Y für ein Halogenatom und HA für eine anorganische oder organische Säure steht. Die Verwendung derartiger Aminderivate als Bleichaktivatoren in Wasch- und Reinigungsmitteln ist beispielsweise in US 4 451 384 beschrieben. Nachteilig bei der Verwendung dieser Verbindungen als Bleichaktivatoren sind allerdings starke Farb- und Faserschädigungen am Waschgut.

[0006] Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Formamidiniumsalze einerseits über eine sehr gute Bleichleistung verfügen, andererseits aber keine Farb- und Faserschäden verursachen; dies stellt einen deutlichen Vorteil gegenüber dem Stand der Technik dar. Auch liegen die beschriebenen Verbindungen als Reinsubstanz in Form farbloser, gut wasserlöslicher Feststoffe vor, weshalb sie besonders einfach handhabbar sind.

[0007] Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Formamidinium-Salzen der allgemeinen Formel



als Bleichaktivator, wobei

R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander C₁-C₂₄-Alkyl, C₂-C₂₄-Alkenyl, C₁-C₂₄-Hydroxyalkyl, C₂-C₂₄-Chloralkyl, C₁-C₂₄-Aminoalkyl, Aryl, C₁-C₄-Alkylaryl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl bedeuten,

R¹ und R² und/oder R³ und R⁴ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind,

oder R¹ und R³ oder R² und R⁴ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind und dem zwischen diesen Stickstoffatomen liegenden Kohlenstoffatom jeweils vier- bis neungliedrige Ringe bilden können, die anstelle von CH₂-Gruppen auch -O-, -S-, -NH- oder >C = O Gruppen im Ring enthalten können und die durch Halogen-, Hydroxy-, Carboxyl-, Amino- oder Carbonamido-Gruppen substituiert sein können,

X Fluor, Chlor oder Brom und A ein Anion bedeutet.

[0008] Vorzugsweise bedeuten R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, Phenyl oder

R¹ und R² und/oder R³ und R⁴ bilden zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring, oder R¹ und R³ oder R² und R⁴ bilden zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind und dem zwischen diesen Stickstoffatomen liegenden Kohlenstoffatom einen fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring.

[0009] Als Anion A kommt beispielsweise Chlorid, Bromid, Iodid, Fluorid, Sulfat, Hydrogensulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Phosphat, Mono- und DiHydrogenphosphat, Pyrophosphat, Metaphosphat, Hexafluorophosphat, Nitrat, Methosulfat, Dodecylsulfat, Dodecylbenzolsulfonat, Tosylat, Phosphonat, Methylphosphonat, Methandisulfonat, Methylsulfonat, Ethansulfonat, Formiat, Acetat oder Propionat in Frage.

[0010] Die Formamidinium-Salze sind auf einfachem Wege durch Umsetzung von Harnstofferivaten mit geeigneten Halogenierungsmitteln wie z.B. Phosgen, Oxaloylchlorid, Phosphorpenta- und trichlorid, Phosphoroxychlorid, sowie entsprechenden Bromiden leicht zugänglich; derartige Reaktionen sind z.B. in A. Marhold "Kohlensäurederivate", Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), H. Hagemann (Hrsg.), Bd. E 4 (1983), S. 671 - 677 und der dort zitierten Literatur beschrieben.

[0011] Gegenstand der Erfindung sind auch bleichende Wasch- und Reinigungsmittel mit einem Gehalt an Formamidinium-Salzen wie oben definiert. Diese Wasch- und Reinigungsmittel enthalten neben einer Peroxyverbindung und dem Bleichaktivator üblicherweise auch oberflächenaktive Verbindungen und weitere Inhaltsstoffe.

[0012] Geeignete Peroxyverbindungen sind Alkaliperoxide, organische Peroxide wie Harnstoffperoxid, und anorganische Persalze, wie die Alkaliperborate, -percarbonate, -perphosphate, -persilicat und -persulfate. Mischungen aus zwei oder mehreren dieser Verbindungen sind ebenfalls geeignet. Besonders bevorzugt sind Natriumperborat-Tetrahydrat und insbesondere Natriumperborat-Monohydrat.

[0013] 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.

[0014] In derartigen Wasch- und Reinigungsmitteln ist der erfindungsgemäße Bleichaktivator mit einem Gewichtsanteil von 0,05 bis 20 %, bevorzugt von 0,5 bis 10 %, insbesondere von 1 bis 7,5 % vorhanden, zusammen mit einer Peroxyverbindung. Der Gewichtsanteil dieser Peroxyverbindungen beträgt von 1 % bis 60 %, bevorzugt von 4 bis 30 %, insbesondere von 10 bis 25%.

[0015] In den Wasch- und Reinigungsmitteln können neben den erfindungsgemäßen Bleichaktivatoren noch andere geeignete Bleichaktivatoren, wie beispielsweise TAED, Tetraacetylglukoluril, Glucosepentaacetat, Natriumnonanoxylbenzolsulfonat, Benzolcaprolactam oder nitrilische Aktivatoren in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-% vorhanden sein.

[0016] Die oberflächenaktiven Verbindungen können von Naturprodukten abgeleitet sein, wie etwa Seife oder sind 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.-%.

[0017] Geeignete synthetische anionische oberflächenaktive Substanzen sind Alkalimetallsalze organischer Sulfate und Sulfonate mit Alkylresten von etwa 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei der Ausdruck "Alkyl" die Alkylsubstituenten höherer Arylreste einschließt.

[0018] Beispiele für solche Sulfate und Sulfonate 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 Natriumhydroxid; Natrium- und Ammoniumsalze der Fettsäureamide des Methyltaurins; Alkan-Monosulfonate wie diejenigen aus der Reaktion von Olefinen (C₈-C₂₀) mit Natriumbisulfit und diejenigen aus der Reaktion von Paraffinen mit SO₂ und Cl₂ mit anschließender basischer Hydrolyse, wobei ein Gemisch verschiedener Sulfonate entsteht; Natrium- und Ammoniumdialkylsulfosuccinate mit Alkylresten von C₇ bis C₁₂ und Olefinsulfonaten, die bei der Reaktion von Olefinen, insbesondere C₁₀-C₂₀-Olefinen, mit SO₃ und nachfolgender Hydrolyse der Reaktionsprodukte entstehen. Die bevorzugten anionischen Detergentien sind Natriumalkylbenzolsulfate mit Alkylresten von C₁₅-C₁₈ und Natriumalkylethersulfate mit Alkylresten von C₁₆ bis C₁₈.

[0019] 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 C₅ bis C₂₂), wobei die Reaktionsprodukte im allgemeinen 5 bis 25 Ethylenoxid (EO)-Einheiten im Molekül enthalten, die Reaktionsprodukte aliphatischer (C₈-C₁₈) 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 Dialkylsulfoxide.

[0020] Amphotere oder zwitterionische oberflächenaktive Verbindungen können ebenfalls in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendet werden, was aber wegen deren hoher Kosten meistens nicht bevorzugt 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.

[0021] 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 C₁₀-C₂₄-Fettsäuren oder deren Mischungen. Die Anteile solcher Seifen können von 0,5 bis 25 Gew.-% betragen, geringere Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-% sind im allgemeinen ausreichend zur Schaumkontrolle. Seifenanteile zwischen 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.

[0022] Die Wasch- und Reinigungsmittel enthalten im allgemeinen auch einen Builder. Als Builder kommen in Betracht: Calcium bindende Stoffe, Fällungsmittel, calciumspezifische Ionenaustauscher und deren Mischungen. Beispiele für calciumbindende Stoffe umfassen Alkalimetallpolyphosphate, wie Natriumpolyphosphat, Nitrilotriessigsäure und ihre wasserlöslichen Salze, die Alkalimetallsalze der Carboxymethoxybernsteinsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Oxydibernsteinsäure, Mellithsäure, Benzolpolycarbonsäuren, Zitronensäure und Polyacetalcarboxylate, wie in US-4 144 226 und US-4 146 495 offenbart.

[0023] Beispiele für Fällungsmittel sind Natriumorthophosphat, Natriumcarbonat und Seifen aus langkettigen Fettsäuren.

[0024] Beispiele für Ionenaustauscher, die für Calcium spezifisch sind, sind die verschiedenen Arten wasserunlöslicher, kristalliner oder amorpher Aluminiumsilicate, von denen die Zeolithe die bekanntesten Vertreter sind.

[0025] Diese Buildersubstanzen können in Mengen von 5 bis 80 Gew.-% vorhanden sein, bevorzugt ist ein Anteil von 10 bis 60 Gew.-%.

[0026] 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.

[0027] 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 33, 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.

[0028] Die die Bleichmittelaktivatoren enthaltenden Granulate werden im allgemeinen der Waschmittelzusammensetzung zusammen mit anderen, trockenen Bestandteilen wie etwa Enzymen oder anorganischen Peroxidbleichmitteln zugesetzt. Die Waschmittelzusammensetzung, zu der die Aktivatorgranulate zugegeben werden, kann auf verschiedenen Wegen erhalten werden, wie etwa Trockenmischen, Extrudieren und Sprühtrocknung.

[0029] 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-1 205 711, 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.

[0030] Es handelt sich dabei um Zusammensetzungen in Form eines nicht wäßrigen, 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, Ethylenglykol, eventuell in Verbindung mit niedermolekularen einwertigen Alkoholen wie Ethanol oder Isopropanol, oder Mischungen daraus.

[0031] Die feste Phase kann aus Buildersubstanzen, Alkalien, abrasiven Stoffen, Polymeren, anderen festen ionischen oberflächenaktiven Stoffen, Bleichmitteln, fluoreszierenden Stoffen und anderen üblichen festen Inhaltsstoffen bestehen.

[0032] Die folgenden, nicht abschließenden Beispiele sollen einen Überblick über die Ausführungsformen der Erfindung geben.

Beispiele

[0033] Durch Zusammengeben von 200 ml einer wäßrigen Lösung des Referenzwaschmittels WMP (Wäschereiforschung Krefeld, 5 g/l in Wasser mit 15° dH) Lösung, 150 mg Natriumperborat-Monohydrat und 50 mg des jeweiligen Aktivators wurde eine Bleichmittelzusammensetzung hergestellt. Mit dieser Zusammensetzung wurden mit der Standardanschmutzung BC-1-Tee verschmutzte Gewebestücke (auf Baumwolle, Wäschereiforschung Krefeld) in einem Linitest-Gerät (Haraeus) einer Behandlung bei einer Temperatur von 40°C unter isothermen Waschbedingungen unterworfen. Nach einer dreißigminütigen Waschzeit wurden die Gewebestücke mit Wasser gespült, getrocknet und gebügelt, anschließend wurde die Bleichwirkung durch eine Bestimmung der Differenzen $\Delta R_{(AKT)}$ der Remissionen vor und nach dem Bleichen mittels eines Weißgrad-Meßgerätes ELREPHO 2000 (Firma Datacolor) quantifiziert. Aus diesen $\Delta R_{(AKT)}$ -Werten und den in Kontrollversuchen ohne Bleichaktivator ermittelten ΔR_O -Werten wurden die in Tabelle 1 aufgelisteten $\Delta\Delta R$ -Werte berechnet, die einen direkten Maßstab für die durch den Zusatz an Aktivator hervorgerufene Verbesserung der Bleichwirkung darstellen:

$$\Delta\Delta R = \Delta R_{(AKT)} - \Delta R_O$$

[0034] Entsprechende Vergleichsversuche wurden durchgeführt, in denen zusätzlich jeweils 50 mg Tetraacetythylen-diamin (TAED) den oben genannten Bleichmittelzusammensetzungen zugesetzt wurden. Aus den hierbei ermittelten $\Delta R_{(AKT/TAED)}$ -Werten bzw. den in Kontrollversuchen ausschließlich mit TAED-Zusatz erhaltenen $\Delta R_{O(TAED)}$ -Wert wurden $\Delta\Delta R_{(TAED)}$ -Werte bestimmt. Diese, in Tabelle 1 gezeigten Werte, geben die Verbesserung der Bleichwirkung durch einen Zusatz der erfindungsgemäßen Bleichaktivatoren zu einer TAED enthaltenden Bleichmittelzusammensetzung an:

$$\Delta\Delta R_{(TAED)} = \Delta R_{(AKT/TAED)} - \Delta R_{O(TAED)}$$

[0035] Die Verbindungen 1 und 2 sind:

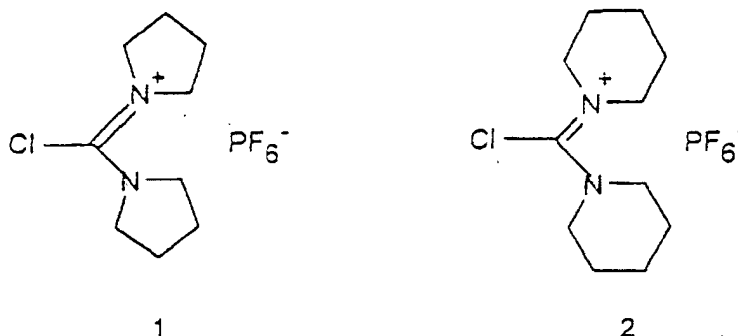


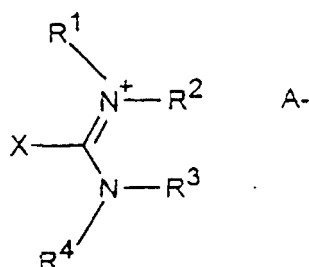
Tabelle 1:

	1	2
$\Delta\Delta R$	7.9	5.3
$\Delta\Delta R_{(TAED)}$	6.7	4.8

[0036] Die Waschexperimente zeigen, daß die erfindungsgemäßen Formamidinium-Salze über eine sehr gute Bleichleistung verfügen und hierbei den handelsüblichen Bleichaktivator TAED übertreffen. Weitere Eigenschaften der beschriebenen Komplexe sind geringe Farbschädigung und geringe Faserschädigung.

Patentansprüche

1. Verwendung von Formamidinium-Salzen der allgemeinen Formel



als Bleichaktivator, wobei

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander C_1 - C_{24} -Alkyl, C_2 - C_{24} -Alkenyl, C_1 - C_{24} -Hydroxyalkyl, C_2 - C_{24} -Chloralkyl, C_1 - C_{24} -Aminoalkyl, Aryl, C_1 - C_4 -Alkylaryl oder C_1 - C_4 -Alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl bedeuten, R^1 und R^2 und/oder R^3 und R^4 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, oder R^1 und R^3 oder R^2 und R^4 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind und dem zwischen diesen Stickstoffatomen liegenden Kohlenstoffatom jeweils vier- bis neungliedrige Ringe bilden können, die anstelle von CH_2 -Gruppen auch -O-, -S-, -NH- oder $>C=O$ Gruppen im Ring enthalten können und die durch Halogen-, Hydroxy-, Carboxyl-, Amino- oder Carbonamido-Gruppen substituiert sein können, X Fluor, Chlor oder Brom und A ein Anion bedeutet.

2. Verwendung von Formamidinium-Salzen nach Anspruch 1 als Bleichaktivator, wobei R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Alkyl, C_2 - C_4 -Alkenyl, Phenyl oder R^1 und R^2 und/oder R^3 und R^4 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring, oder R^1 und R^3 und/oder R^2 und R^4 bilden zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind und dem zwischen diesen Stickstoffatomen liegenden Kohlenstoffatom einen fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring.
3. Verwendung von Formamidinium-Salzen nach Anspruch 1, wobei A⁻ für Chlorid, Bromid, Iodid, Fluorid, Sulfat, Hydrogensulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Pyrophosphat, Metaphosphat, Hexafluorophosphat, Nitrat, Methosulfat, Dodecylsulfat, Dodecylbenzolsulfonat, Tosylat, Phosphonat, Methylphosphonat, Methandisulfonat, Methylsulfonat, Ethansulfonat, Formiat, Acetat oder Propionat steht.
4. Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend

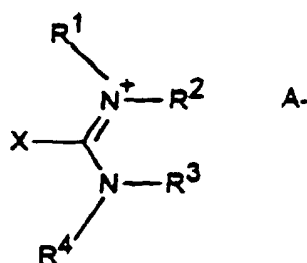
a) 1 bis 60 Gew.-% einer Peroxyverbindung

b) 0,05 bis 20 Gew.-% einer Verbindung nach Anspruch 1 als Bleichaktivator.

- 5 5. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Peroxyverbindung Perborat, Percarbonat, Perphosphat, Persilikat, Monopersulfat oder Harnstoffperoxid ist.
6. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie bis zu 50 Gew.-% oberflächenaktiver Verbindung enthalten.
- 10 7. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie Builder in einer Menge von 5 bis 80 Gew.-% enthalten.
8. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie zusätzlich zu den Verbindungen nach Anspruch 1 weitere Bleichaktivatoren und/oder Bleichkatalysatoren enthalten.

Claims

1. The use of formamidinium salts of the formula



as bleach activators, where

R¹, R², R³ and R⁴ independently of one another are C₁-C₂₄-alkyl, C₂-C₂₄-alkenyl, C₁-C₂₄-hydroxyalkyl, C₂-C₂₄-chloroalkyl, C₁-C₂₄-aminoalkyl, aryl, C₁-C₄-alkylaryl or C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkyl,

R¹ and R² and/or R³ and R⁴ together with the nitrogen atom to which they are bonded,

or R¹ and R³ or R² and R⁴ together with the nitrogen atom to which they are bonded, and the carbon atom between these nitrogen atoms may in each case form four- to nine-membered rings which, instead of CH₂ groups, may also contain -O-, -S-, -NH- or >C = O groups in the ring, and may be substituted by halogen, hydroxyl, carboxyl, amino or carboxamido groups,

X is fluorine, chlorine or bromine, and A is an anion.

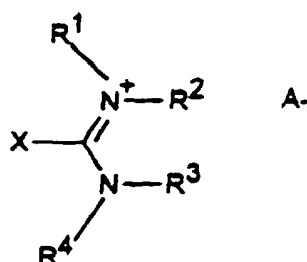
2. The use of formamidinium salts as claimed in claim 1 as bleach activators, where R¹, R², R³ and R⁴ independently of one another are C₁-C₄-alkyl, C₂-C₄-alkenyl, phenyl, or R¹ and R² and/or R³ and R⁴ together with the nitrogen atom to which they are bonded, form a five-, six- or seven-membered ring, or R¹ and R³ and/or R² and R⁴ together with the nitrogen atom to which they are bonded and the carbon atom between these nitrogen atoms form a five-, six- or seven-membered ring.
3. The use of formamidinium salts according to claim 1, where A⁻ is chloride, bromide, iodide, fluoride, sulfate, hydrogensulfate, carbonate, hydrogencarbonate, pyrophosphate, metaphosphate, hexafluorophosphate, nitrate, methosulfate, dodecylsulfate, dodecylbenzenesulfonate, tosylate, phosphonate, methylphosphonate, methanedisulfonate, methylsulfonate, ethanesulfonate, formate, acetate or propionate.
4. A detergent or cleaner comprising
 - a) from 1 to 60% by weight of a peroxy compound, and
 - b) from 0.05 to 20% by weight of a compound as claimed in claim 1 as bleach activator.
5. The detergent or cleaner as claimed in claim 4, wherein the peroxy compound is perborate, percarbonate, per-

phosphate, persilicate, monopersulfate or urea peroxide.

6. The detergent or cleaner as claimed in claim 4, which comprises up to 50% by weight of a surface-active compound.
7. The detergent or cleaner as claimed in claim 4, which comprises builders in an amount of from 5 to 80% by weight.
8. The detergent or cleaner as claimed in claim 4, which, in addition to the compounds as claimed in claim 1, comprises further bleach activators and/or bleach catalysts.

Revendications

1. Utilisation de sels de formamidinium de formule générale



comme activateurs de blanchiment, dans laquelle

R¹, R², R³ et R⁴ représentent indépendamment les uns des autres un alkyle en C₁ à C₂₄, alcényle en C₂ à C₂₄, hydroxyalkyle en C₁ à C₂₄, chloroalkyle en C₂ à C₂₄, aminoalkyle en C₁ à C₂₄, aryle, alkyle en C₁ à C₄-aryle ou alcoxy en C₁ à C₄-alkyle en C₁ à C₄,

R¹ et R² et/ou R³ et R⁴ ensemble avec l'atome d'azote, auquel ils sont liés,

ou R¹ et R³ ou R² et R⁴ ensemble avec l'atome d'azote, auquel ils sont liés et avec l'atome de carbone se trouvant entre ces atomes d'azote,

peuvent former respectivement des cycles de 4 à neuf chaîons, qui peuvent contenir à la place de groupes CH₂ aussi des groupes -O-, -S-, -NH- ou >C=O dans le cycle et qui peuvent être substitués par des groupes halogène, hydroxy, carboxyle, amino ou carbonamido,

X représente le fluor, le chlore ou le brome et A un anion.

2. Utilisation de sels de formamidinium selon la revendication 1 comme activateurs de blanchiment, dans lesquels R¹, R², R³ et R⁴ représentent indépendamment les uns des autres un alkyle en C₁ à C₄, alcényle en C₂ à C₄, phényle ou R¹ et R² et/ou R³ et R⁴ forment ensemble avec l'atome d'azote, auquel ils sont liés, un cycle à cinq, six ou sept chaîons, ou R¹ et R³ et/ou R² et R⁴ forment ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont liés et l'atome de carbone se trouvant entre ces atomes d'azote un cycle à six ou sept chaîons.

3. Utilisation de sels de formamidinium selon la revendication 1, dans lesquels A⁻ représente un chlorure, bromure, iodure, fluorure, sulfate, hydrogénosulfate, carbonate, hydrogénocarbonate, pyrophosphate, métaphosphate, hexafluorophosphate, nitrate, méthosulfate, dodécylsulfate, dodécylbenzènesulfonate, tosylate, phosphonate, méthylphosphonate, méthanedisulfonate, méthylsulfonate, éthanesulfonate, formiate, acétate ou propionate.

4. Lessives et détergents contenant

a) 1 à 60 % en poids d'un composé peroxy,

b) 0,05 à 20 % en poids d'un composé selon la revendication 1 comme activateur de blanchiment.

5. Lessives et détergents selon la revendication 4, **caractérisés en ce que** le composé peroxy est le perborate, le percarbonate, le perphosphate, le persilicate, le monopersulfate ou le peroxyde d'urée.

6. Lessives et détergents selon la revendication 4, **caractérisés en ce qu'ils** contiennent jusqu'à 50 % en poids d'un

composé tensio-actif.

7. Lessives et détergents selon la revendication 4, **caractérisés en ce qu'**ils contiennent un adjuvant en une quantité de 5 à 80 % en poids.

8. Lessives et détergents selon la revendication 4, **caractérisés en ce qu'**ils contiennent en plus des composés selon la revendication 1 d'autres activateurs de blanchiment et/ou catalyseurs de blanchiment.