



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

207592
(11) (B2)

[22] Přihlášeno 24 03 78
[21] (PV 1915-78)

[32] [31] [33] Právo přednosti od 25 03 77
[3310/77] Švýcarsko

[40] Zveřejněno 15 09 80

[45] Vydáno 15 03 84

(51) Int. Cl.³
D 06 L 3/12
C 09 B 47/04

[72]

Autor vynálezu

REINERT GERHARD dr., ALLSCHWIL, HÖLZLE GERD dr., LIESTAL a
PUGIN ANDRÉ dr., RIEHEN (Švýcarsko)

[73]

Majitel patentu

CIBA-GEIGY AG, BASILEJ (Švýcarsko)

(54) Způsob bělení textilií

1

Vynález se týká způsobu bělení textilií, zejména bělení textilií při procesu praní.

Při obvyklém praní bílého zboží v domácnostech, jako ložního prádla, stolního prádla a bílého bavlněného zboží, se prané kusy prádla podrobují kombinovanému postupu praní a bělení, při kterém se na jednotlivé kusy prádla působí vodnou lázní, která obsahuje organický prací prostředek a bělicí prostředek a popřípadě další obvyklé přísady k pracím prostředkům, jako jsou alkalické látky, například natriumtripolyfosfát, prostředky k suspendování nečistot, například natriumkarboxymethylcelulóza a optické zjasňovací prostředky. Bělicím prostředkem je obvykle „per“sloučenina, která při práci teplotě uvolňuje kyslík. Většinou pro tento účel používaným prostředkem je perboritan sodný. V mnoha případech se může bělicí postup provádět jako zvláštní stupeň za použití sloučeniny, která uvolňuje chlor, jako je chlornan sodný nebo N-chlororganické sloučeniny, jako je kyselina dichlorkyanurová nebo její soli, nebo kyselina trichlorkyanurová.

Tyto bělicí postupy však vedou v rozdílné míře k odbourávání textilních vláken. Dále se musí používat určitých teplot, například při používání perboritanu sodného teplot

2

nad 75 °C, aby se dosáhlo požadovaného efektu.

Další způsob k odstraňování skvrn z textilií je znám z patentového spisu US číslo 3 927 967 a spočívá na oxidační reakci, která je fotosensibilizována sulfonovaným ftalocyaninem zinku.

Nyní bylo s překvapením zjištěno, že se textilie mohou bělit také tím, že se místo sulfonovaného ftalocyaninu zinku používá z ekologického hlediska výhodnějších ve vodě rozpustných ftalocyaninů hliníku, přičemž se za použití těchto látek dosáhne ještě příznivějšího bělicího účinku.

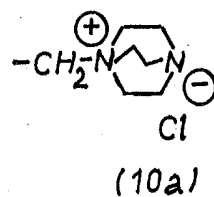
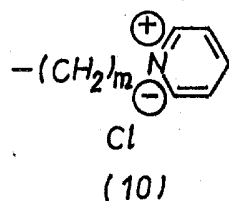
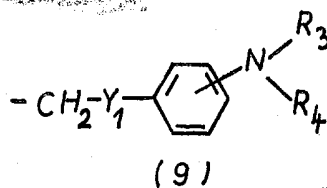
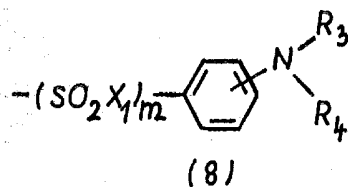
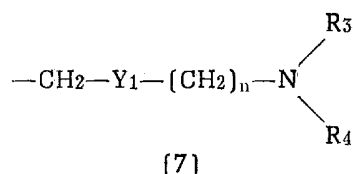
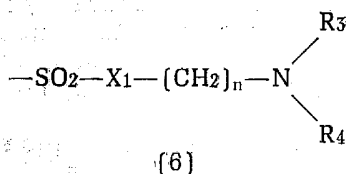
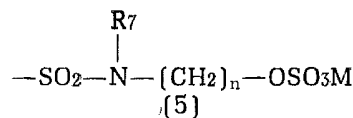
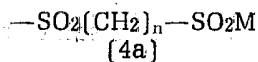
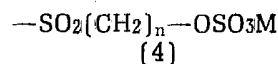
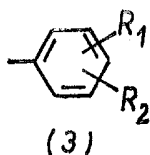
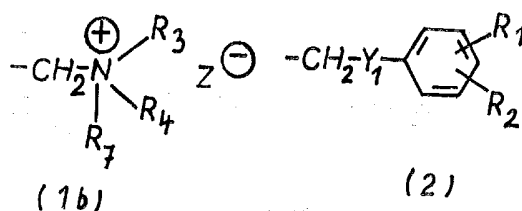
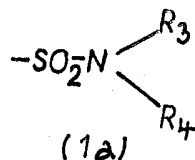
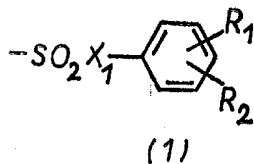
Způsob bělení textilií působením fotosensibilizačních sloučenin na bázi derivátů ftalocyaninu v přítomnosti kyselin a za ozařování světlem podle tohoto vynálezu spočívá v tom, že se textilie zpracovávají při teplotě od 10 do 100 °C ve vodné lázni, která obsahuje 0,01 až 100 mg/litr ve vodě rozpustného ftalocyaninu hliníku, přičemž se ozařování provádí viditelným nebo/a infračerveným světlem a bělicí lázeň se buď přímo ozařuje, nebo se dodatečně ozařují vlhké textilie mimo bělicí lázeň.

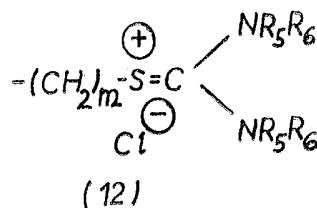
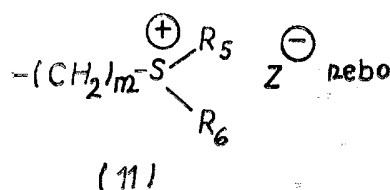
Nutná rozpustnost v úvahu přicházejících ftalocyaninů hliníku ve vodě může být způsobována nejrozličnějšími substituenty, které

způsobují rozpustnost ve vodě. Takovéto substituenty jsou známy z literatury týkající se ftalocyaninových barviv, zejména komplexních ftalocyaninů mědi a niklu. Postačující je rozpustnost derivátů ftalocyaninu hliníku ve vodě tehdy, jestliže se dostatečně rozpouští, aby byl schopen na vlákne způsobit fotodynamicky katalyzovanou oxidaci. Tak může být dostačující již minimální rozpustnost 0,01 g/litr, obecně je však

účelná minimální rozpustnost 0,1 až 20 g/litr. Dále jsou uvedeny některé ze skupin způsobujících rozpustnost ve vodě přicházející v úvahu pro tento účel, přičemž však tento výčet s v žádném případě neklade nároky na úplnost.

Jako příklady lze tedy uvést sulfokyseliny a karboxylové skupiny a jejich soli, jakož i skupiny vzorců:





kde

X₁ znamená kyslík, zbytek —NH— nebo —N-alkyl, kde „alkyl“ obsahuje 1 až 6 atomů uhlíku,

R₁ a R₂ znamenají nezávisle na sobě vodík, sulfoskupinu a její soli, karboxylovou skupinu a její soli nebo hydroxylovou skupinu, přičemž alespoň jeden ze zbytků R₁ a R₂ znamená sulfoskupinu nebo karboxylovou skupinu nebo jejich sůl,

Y₁ znamená kyslík, síru, zbytek —NH— nebo —N-alkyl s 1 až 6 atomy uhlíku,

R₃ a R₄ znamenají nezávisle na sobě vodík, alkylovou skupinu, hydroxyalkylovou skupinu, kyanoalkylovou skupinu, sulfoalkylovou skupinu, karboxyalkylovou skupinu nebo halogenalkylovou skupinu vždy s 1 až 6 atomy uhlíku, fenylový zbytek, který je popřípadě substituován halogenem, alkylovou skupinou nebo alkokyskupinou, v obou případech s 1 až 4 atomy uhlíku, sulfoskupinu nebo karboxyskupinu nebo

R₃ a R₄ společně s atomem dusíku, na který jsou vázány, znamenají morfolino-, piperidino-, pyrazolino-, piperazino- a oxazolidinokupinu,

R₅ a R₆ znamenají nezávisle na sobě alkylový zbytek s 1 až 6 atomy uhlíku nebo benzylový zbytek,

R₇ znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo vodík,

M znamená kationt alkalického kovu nebo amoniový kationt,

Z[⊖] znamená aniont, jako např. aniont chloridový, bromidový, alkyl- nebo arylsulfátový, kde alkyl obsahuje 1 až 6 atomů uhlíku,

n znamená celé číslo od 2 do 12 a

m znamená číslo 0 nebo 1,

přičemž počet skupin, které způsobují rozpustnost ve vodě, a které mohou být stejné nebo vzájemně rozdílné, je nejméně tak velký, aby se dosáhlo dostačující rozpustnosti ve vodě a přitom mohou být v molekule obsaženy navíc ke skupinám způsobujícím rozpustnost ve vodě také další substituenty, jako jsou například obvyklé reaktivní zbytky, výhodně zbytek chlortriazinový, chlorpyrazinový nebo zbytek chlorpyrimidinový.

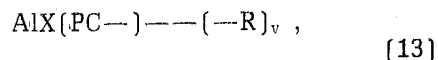
Ve shora uvedených vzorcích znamenají symboly X₁ a Y₁ výhodně skupinu —NH— nebo skupinu —N-alkyl s 1 až 6 atomy uhlíku. Halogen znamená výhodně chlor nebo brom, zejména chlor.

Počet substituentů přítomných v molekule je určen dosažením dostatečné rozpustnosti

ve vodě. Pokud jsou přítomny v molekule skupiny způsobující rozpustnost ve vodě ve větším množství, mohou být tyto skupiny stejné nebo vzájemně rozdílné. Jak je v chemii ftalocyaninů běžné, nemusí být stupeň substituce bezpodmínečně úplný vzhledem k tomu, že v závislosti na metodě přípravy nevznikají zde například při sulfonaci vždy jednotné produkty.

Vedle skupin, které způsobují rozpustnost ve vodě, mohou ftalocyaniny hliníku použitelné podle vynálezu, obsahovat také ještě další substituenty, například reaktivní zbytky, které jsou obvyklé v chemii barviv, jako jsou zbytky chlorpyrazinové, chlorpyrimidinové a především chlortriazinové.

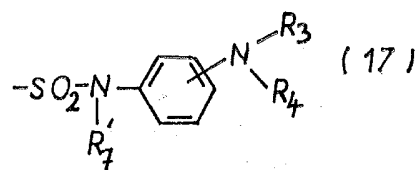
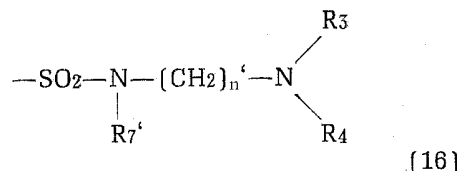
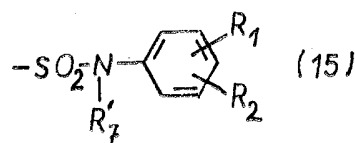
Způsob podle vynálezu se může výhodně provádět tak, že se jako fotosensibilizátoru používá ve vodě rozpustného ftalocyaninu hliníku vzorce 13



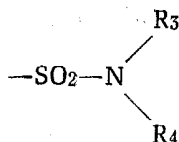
kde

PC znamená kruhový systém ftalocyaninu, v znamená libovolnou hodnotu mezi 1 a 4, X znamená aniont, výhodně halogenidový, sulfátový, nitrátový, acetátový nebo hydroxylový aniont a

R znamená skupinu vzorce 14, 15, 16, 17 nebo 18



nebo



(18)

kde

Y znamená vodík, kationt alkalického kovu, kationt aminu nebo amoniový kationt,

R₇' znamená vodík nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

n' znamená celé číslo od 2 do 6 a

R₁ a R₂ znamenají nezávisle na sobě vodík, sulfoskupinu a její soli, karboxylovou skupinu a její soli nebo hydroxylovou skupinu, přičemž alespoň jeden ze zbytků R₁ a R₂ znamená sulfoskupinu nebo karboxylovou skupinu nebo její sůl a

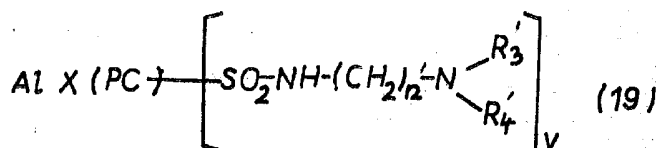
R₃ a R₄ znamenají nezávisle na sobě vodík, alkylovou skupinu, hydroxyalkylovou skupinu, kyanoalkylovou skupinu, sulfoal-

kylovou skupinu, karboxyalkylovou skupinu nebo halogenalkylovou skupinu vždy s 1 až 6 atomy uhlíku nebo fenylovou skupinu nebo

R₃ a R₄ společně s atomem dusíku, na který jsou vázány, znamenají morfolino-, piperidino-, pyrazolino-, piperazino- a oxazolidinoskupinu, a mohou obsahovat ještě atom dusíku nebo atom kyslíku jako člen kruhu, přičemž v případě, že je v molekule přítom více zbytků R, mohou být tyto zbytky stejné nebo vzájemně rozdílné a přičemž všechny zbytky R jsou vázány na fenylové jádro ftalocyaninového kruhového systému.

Povaha aniontu X nemá pro účinek ftalocyaninů hliníku žádný význam. Tento aniont slouží pouze k vysycení třetí valence iontu hliníku a většinou je identický s aniontem sloučeniny hliníku, který se používá pro přípravu komplexu.

Velmi dobré bělicí efekty skýtá postup podle vynálezu, jestliže se jako sloučenin ftalocyaninu hliníku rozpustných ve vodě používá sloučenin vzorce 19

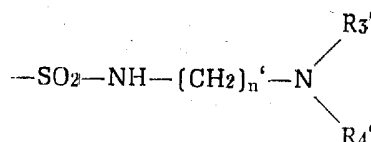


kde

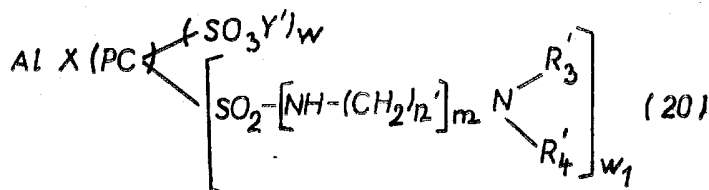
PC a X jsou definovány pod vzorcem 13, n' znamená celé číslo mezi 2 a 6,

R₃' a R₄' znamenají nezávisle na sobě vodík, alkylovou skupinu, hydroxyalkylovou skupinu, kyanoalkylovou skupinu nebo halogenalkylovou skupinu vždy s 1 až 6 atomy uhlíku a

v znamená celé číslo mezi 1 a 4, přičemž znamená-li v číslo větší než 1, pak v molekule přítomné zbytky vzorce



mohou být stejné nebo vzájemně rozdílné, nebo sloučenin vzorce 20



kde

PC a X jsou definovány pod vzorcem 13, Y' znamená vodík nebo kationt alkalického kovu nebo amoniový kationt,

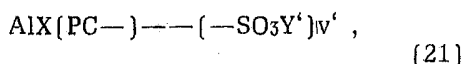
n' znamená celé číslo mezi 2 a 6,

R₃' a R₄' znamenají nezávisle na sobě vodík, fenylovou skupinu, sulfofenylovou skupinu, karboxyfenylovou skupinu, alkylovou skupinu, hydroxyalkylovou skupinu, kyanoalkylovou skupinu, sulfoalkylovou skupinu, karboxyalkylovou skupinu nebo halogenalkylovou skupinu vždy s 1 až 6 atomy uhlíku nebo společně s atomem dusíku znamenají morfolinový kruh,

m znamená číslo 0 nebo 1 a

w a w₁ znamenají nezávisle na sobě číslo mezi 0,5 a 3, přičemž w + w₁ činí nejméně 1, avšak nejvýše 4.

Zvláště výhodné pro použití při postupu podle vynálezu jsou sulfonované ftalocyaniny hliníku, zejména takové, které odpovídají obecnému vzorci 21



kde

PC znamená kruhový systém ftalocyaninu, X znamená aniont, zejména halogenidový, sulfátový, hydroxylový nebo acetátový aniont,

Y' znamená vodík, kationt alkalického kovu nebo amoniový kationt a

v' znamená libovolné číslo mezi 1,3 a 4 [stupeň sulfonace].

Zvláště dobré výsledky se dosahují se sloučeninami vzorce 21, v němž stupeň sulfonace v' činí 1,5 až 2,5, vzhledem k tomu, že takovéto prostředky táhnou velmi dobře na vlákno. Také sloučeniny se sulfonačním stupněm 2,5 až 4 vykazují dobrý bělicí účinek.

Jak již bylo vpředu uvedeno, vyznačují se ve vodě rozpustné, zejména sulfonované komplexy ftalocyaninu hliníku, které jsou použitelné podle vynálezu, překvapivě vykazujícími fotodynamickými efekty, i když tuto skutečnost nebylo možno očekávat s ohledem na povahu centrálního atomu. Zatímco například komplexní sloučeniny zinku vykazují, jak známo, fotokatalytické reakce, nejsou takovéto reakce u komplexů hliníku vůbec očekávány. Kromě toho mají ve vodě rozpustné komplexní sloučeniny ftalocyaninu hliníku, které se používají podle vynálezu, ve srovnání s odpovídajícími sulfonovanými ftalocyaniny zinku (srov. patentový spis US č. 3 927 967), vyšší stabilitu v roztoku vůči působení světla, jakož i lepší stálosti na tkanině vůči působení světla, čímž je možno pro uvedený stupeň bělosti používat podstatně menších množství fotosensibilizátoru. Kromě toho je možno dosáhnout vždy podle substituce vysokého stupně zachycení těchto látek na příslušné tkaniny. Konečně má použití komplexu hliníku výhodu z ekologického hlediska ve srovnání s použitím komplexu zinku, a to ze známých důvodů (srov. Chemie in unsere Zeit 4 [1973], 97—105).

I když použití ve vodě rozpustných ftalocyaninů hliníku skýtá nejlepší efekty, lze postup podle vynálezu provádět také tím, že se místo komplexu hliníku použije komplexů vápníku, hořčíku nebo dvoumocného železa. I když i posléze uvedené sloučeniny mají dobrý bělicí účinek, vykazují ve srovnání s komplexními sloučeninami hliníku nevýhodu v menší stálosti ve vodných roztocích a vůči ozáření světlem. Principiálně jsou však použitelné komplexy uvedených tří kovů jakožto fotosensibilizátory s deriváty ftalocyaninu substituovanými jak popsáno shora, při postupu podle vynálezu.

Bělicí účinek vykazují i příslušné komplexní sloučeniny s alkalickými kovy; mají však v důsledku své nízké stálosti v roztoku jen nepatrný praktický význam.

Bělicí postup podle vynálezu, tj. působení fotosensibilizátoru na textilie, se provádí

výhodně v neutrálním nebo alkalickém rozmezí hodnot pH.

Ve vodě rozpustné ftalocyaniny se s výhodou používají v množství od 0,01 do 100, zejména od 0,1 do 50 mg/litr lázně používané k bělení, přičemž použité množství se může značnou měrou měnit v závislosti na substituci ftalocyaninů.

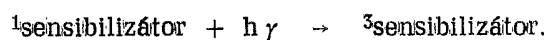
Způsob podle vynálezu se provádí výhodně jako kombinovaný prací a bělicí postup, při kterém vodná lázeň obsahuje také organický prací prostředek jako mýdlo nebo syntetický prací prostředek (viz níže) a popřípadě také další přísady k pracím prostředkům jako jsou prostředky k suspendování nečistoty, například natriumkarboxymethylcelulóza a optické zjasňovací prostředky. Fotosensibilizátor se může tudíž zapracovávat již do příslušného pracího prostředku nebo se může dodatečně přidávat do prací lázně. Postup se může ostatně provádět také jako čistý bělicí postup bez přísad pracích prostředků. V tomto případě je výhodné, aby lázeň používaná k bělení obsahovala elektrolyt, například chlorid sodný, síran sodný nebo natriumtripolyfosfát, aby bylo zajištěno zachycení ve vodě rozpustného barviva na bázi ftalocyaninu hliníku. Množství elektrolytu může činit 5 až 20 g/litr.

Bělicí postup podle vynálezu se provádí účelně při teplotách v rozsahu od asi 20 do 100 °C, zejména od 20 do 85 °C, po dobu 15 minut až 5 hodin, výhodně 15 minut až 60 minut.

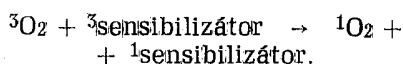
Pro bělicí postup podle vynálezu je potřebná přítomnost kyslíku a ozáření světlem ve viditelném a/nebo infračerveném vlnovém rozsahu. Jako zdroje kyslíku postačí kyslík, který je rozpuštěn ve vodě, popřípadě který je přítomen ve vzduchu.

Ozáření se může provádět umělým zdrojem světla, který poskytuje světlo ve viditelném a/nebo infračerveném vlnovém rozsahu (například žárovkou, infračervenou lampou), přičemž se může přímo ozařovat bělicí, popřípadě prací lázeň ať už zdrojem světla uvnitř nádoby, ve které se nachází lázeň (například lampa v pračce), nebo pomocí zdroje světla, který se nachází mimo nádobu. Rovněž tak lze ozáření provádět také teprve po vyjmutí textilií z lázně, ve které se provádělo bělení nebo praní. V tomto případě však musí být textilie ještě vlhké, popřípadě se musí dodatečně zvlhčit. Jako zdroj světla může sloužit i sluneční světlo, přičemž se slunečního světla výhodně využívá v případě ošetření textilií ve vlhkém stavu vyjmutých z prací, popřípadě z bělicí lázně.

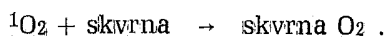
Ačkoliv nelze uvést teorii tohoto procesu, lze přesto předpokládat, že mechanismus bělicího postupu má dále uvedený průběh: nejprve absorbuje fotosensibilizátor světlo, aby se dospělo ke stavu tripletu:



Ten reaguje s kyslíkovým tripletem za vazby kyslíkového singletu:



Kyslíkový singlet oxiduje špínu za vzniku bezbarvých a ve vodě rozpustných oxidačních produktů:



Takováto teorie pro fotosensibilizovanou oxidaci organických sloučenin byla navržena autory Footem a Wexlerem v J. A. C. S., sv. 86, str. 3880 (1964).

Předloženým vynálezem se řeší také prací prostředky, které jsou vhodné při tomto postupu a které obsahují obvyklé složky pracích a čisticích prostředků, alespoň jednu sůl tvořící základní složku a fotosensibilizátor ze shora uvedené skupiny.

Prací prostředky podle vynálezu obsahují například známé směsi aktivních pracích látek, jako jsou například mýdla ve formě řízků a prášků, syntetické látky, rozpustné soli poloesterů sulfonové kyseliny, které jsou odvozeny od vyšších mastných alkoholů, vyšší a/nebo vícenásobně alkylem substituované arylsulfonové kyseliny, estery sulfokarboxylových kyselin se středními až vyššími alkoholy, acylaminoalkyl- nebo acylaminoarylglycerinsulfonáty mastné kyseliny, estery kyseliny fosforečné s mastnými alkoholy atd. Jako základní stavební látky přicházejí v úvahu například polyfosfáty a polymetafosfáty alkalických kovů, pyrofosfáty alkalických kovů, soli karboxymethylcelulózy s alkalickými kovy a další inhibitory redepozice špíny, dále křemičitany alkalických kovů, uhlíčitany alkalických kovů, boritany alkalických kovů, perboritany alkalických kovů, kyselina nitrilotrioctová, kyselina ethylendiamintetraoctová, stabilizátory pěnění, jako jsou alkanolamidy vyšších mastných kyselin. Dále mohou být v pracích prostředcích obsaženy například: antistatické prostředky, ochranné prostředky proti vysušování pokožky, jako je lanolin, enzymy, antimikrobika, parfémové a optické zjasňovací prostředky.

Prací prostředky podle vynálezu obsahují fotosenzibilizátor výhodně v množství od 0,0005 do 1,25 % hmotnostního, vztaheno na celkovou hmotnost pracího prostředku. Výhodný je přitom sulfonovaný ftalocyanin hliníku, například se sulfonačním stupněm 1,5 až 4, zejména 1,5 až 3.

Deriváty ftalocyaninu používané pro postup podle vynálezu se mohou vyrábět postupy, které jsou o sobě známy v chemii ftalocyaninových barviv.

K zavedení substituentů způsobujících rozpustnost ve vodě je možno vycházet od nesubstituovaného ftalocyaninu nebo jeho komplexu s kovy. Sulfonace (například působením 26% olea) vede k odpovídajícím

kyselinám sulfonovým, přičemž vždy podle doby sulfonace a teploty vznikají produkty různých sulfonačních stupňů. Sulfonace nesubstituovaného ftalocyaninu skýtá například při 45 až 60 °C disulfonovou kyselinu. Převedení na soli se může provádět známým způsobem.

Reakce nesubstituovaných kovů prostých nebo metalizovaných ftalocyaninů s chlor-sulfonovou kyselinou skýtá příslušné deriváty sulfochloridu. Reakce získaných sulfochlorid-ftalocyaninů s příslušně substituovanými alifatickými nebo aromatickými aminy, popřípadě s alkoholy nebo fenoly skýtá ftalocyaniny, které jsou substituovány sulfonamidovými skupinami nebo zbytky esterů sulfonových kyselin vzorců 1, 1a, 5, 6 nebo 8 (m = 1). Zmýdelnění derivátů sulfochloridu vede k příslušným sulfonovým kyselinám.

Karboxylové skupiny se dají zavádět do nesubstituovaných ftalocyaninů reakcí s fosgenem a chloridem hlinitým a hydrolýzou vzniklého chloridu kyseliny nebo reakcí s trichloroctovou kyselinou. Chloridy kyseliny se mohou převádět známým způsobem také na jiné deriváty karboxylové kyseliny rozpustné ve vodě. Různé substituované produkty (obsahující sulfoskupiny a karboxylové skupiny) se mohou získat vhodnou kombinací popsaných postupů. Ftalocyaniny substituované karboxylovými skupinami se dají vyrábět také syntézou z trimellitové kyseliny.

Ftalocyaniny, které jsou substituovány skupinami vzorců 2, 7 nebo 9, se mohou získat chlormethylací nesubstituovaných kovů prostých nebo metalizovaných ftalocyaninů, například reakcí s paraformaldehydem nebo s bis-chlormethyletherem a bezvodým chloridem hlinitým v přítomnosti triethylaminu, a následující reakcí chlormethylderivátů s příslušně substituovanými aniliny, fenoly nebo thiofenoly, popřípadě aminy, alkoholy nebo merkaptany. Reakce uvedených chlormethylderivátů jakožto meziproduktů s pyridinem, 1,4-diazabicyklo-[2,2,2]oktanem, popřípadě s případně odpovídajícím způsobem substituovanými tetraalkylthiomocovinami skýtá ftalocyaniny, které jsou substituovány skupinami vzorců 10 (m = 1), 10a, popřípadě 12 (m = 1). Uvedené chlormethylderiváty se mohou také nechat reagovat s případně substituovanými alkylsulfidy na odpovídající alkylthiomethylderiváty, a ty pak se silnými alkylačními činidly na ftalocyaniny, které obsahují ternární skupiny vzorce 11 (m = 1).

Ftalocyaniny, které obsahují skupiny vzorců 10, 11 nebo 12 (m = 0) se mohou vyrábět z příslušných chlorsubstituovaných ftalocyaninů, které lze získat přímou chlorací nesubstituovaných ftalocyaninů, postupy popsanými pro reakci chlormethylderivátů.

Ftalocyaniny, které jsou substituovány

skupinami způsobujícími rozpustnost ve vodě vzorců 3 nebo 8 ($m = 0$), se mohou získat například také tím, že se na příslušně substituovaný anhydrid ftalové kyseliny nebo dinitril ftalové kyseliny působí známým způsobem za vzniku kruhového systému ftalocyaninu. Při použití substituovaného ftalodinitrilu se tento výchozí materiál popřípadě společně se solí kovu taví nebo se v roztoku nebo suspenzi cykлизuje na kruhový systém ftalocyaninu. Při použití příslušného anhydridu ftalové kyseliny se navíc před reakcí přidává močovina a popřípadě katalyzátor, jako například kyselina boritá nebo molybdenan amonný. Tímto způsobem se mohou získat také jinak substituované ftalocyaniny, například také sulfonované ftalocyaniny.

Pokud se ve shora popsáných substitučních reakcích nepracovalo přímo s komplexem ftalocyaninu hliníku, popřípadě se systémem, ze kterého je ftalocyaninový kruh vystavěn bez přítomnosti sloučeniny hliníku, je možno příslušně substituovaný kov prostý ftalocyanin dodatečně nechat reagovat s hlinitou solí nebo s alkoxidem hliníku v rozpouštědle. Jako rozpouštědla přicházejí v úvahu například směsi vody a organických rozpouštědel, zejména také terciárních aminů nebo bezvodých organických rozpouštědel, například pyridinu nebo chlorbenzenů. Tato výrobní metoda je výhodná zejména také pro snadno hydrolyzovatelné komplexy jako jsou komplexy s alkalickými ko-

vy, s kovy alkalických zemin a komplexy s dvojmocným železem.

Příslušně substituované komplexní ftalocyaniny hliníku se mohou získat samozřejmě také z jiných komplexů s kovy substituací příslušného kovu hliníkem.

V následujících příkladech, které objasňují přípravu fotosenzibilizátorů použitelných podle vynálezu, jakož i postup podle vynálezu, jsou všechny údaje v %, pokud není jinak uvedeno, míněny hmotnostně. Zkratka PC znamená ve všech případech nesubstituovaný ftalocyanin.

Příklad 1

2,66 g chloridu hlinitého se přidá k roztoku 6,76 g ftalocyanindisulfonové kyseliny s absorpčním maximem 612 nm v roztoku pufru o pH 7 (0,01 molu/litr středního fosforečnanu sodného, 0,007 molu/litr dihydrogenfosforečnanu draselného) v 500 ml směsi pyridinu a vody (1:1). Tento roztok se zahřívá 2 hodiny k varu pod zpětným chladičem a potom se odpaří na rotační odparce. Zbytek se vyjme 75 ml vody a zneutralizuje se amoniakem. Získá se disulfonovaný ftalocyanin hliníku s absorpčním maximem 675 nm (roztok pufru o pH 7).

Postupuje-li se, jak je uvedeno v příkladu 1, avšak použije-li se solí jiných kovů, pak se získají příslušné ftalocyaniny uvedené v následující tabulce 1.

TABULKA I

Sůl kovu	Derivát ftalocyaninu	$\lambda_{\max}$ v H ₂ O, pH 9 (nm)
MgCl ₂	Mg(PC)(SO ₃ H) ₂	669
CaCl ₂	Ca(PC)(SO ₃ H) ₂	653
FeCl ₄	Fe(PC)(SO ₃ H) ₂	662

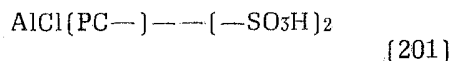
Příklad 2

a) 52,5 g anhydridu ftalové kyseliny, 64 g močoviny, 1 g molybdenanu amonného, 27 g sodné soli m-xylensulfonové kyseliny se míchá ve 175 g trichlorbenzenu a pak se smísí se suspenzí 15 g bezvodého chloridu hlinitého v 25 g trichlorbenzenu. Po 6 hodinách míchání při 200 až 205 °C se přidá 27 gramů močoviny a 50 g trichlorbenzenu a směs se míchá dalších 5 hodin při 200 až 205 °C. Suspenze se za studena zfiltruje, zbytek se promyje chlorbenzenem a methanolem a potom se čistí vyvařením ve zředěné kyselině chlorovodíkové, ve zředěném roztoku hydroxidu sodného a znovu ve zředěné kyselině chlorovodíkové. Po vysušení se izoluje 34 g ftalocyaninu hliníku, jehož analýza odpovídá vzorci



b) 20 g tohoto ftalocyaninu hliníku se

míchá ve 220 ml olea (30%) po dobu 8 hodin při teplotě 73 až 75 °C. Vzniklý roztok se po ochlazení na teplotu místnosti vylije na led a 10% roztok chloridu sodného. Získaná suspenze se odfiltruje a zbytek se promyje 10% roztokem chloridu sodného a 1 N roztokem kyseliny chlorovodíkové a vysuší se při 90 °C ve vakuu. Výtěžek 22 g. Produkt odpovídá vzorci 201



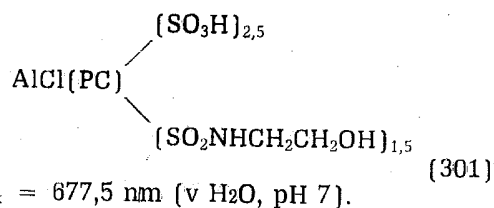
$\lambda_{\max} = 671 \text{ nm}$ (v H₂O, pH 9).

V odstavci a) je možno místo chloridu hlinitého použít také libovolné jiné hlinité soli. Podle povahy aniontu se tímto způsobem získá při tomto a v následujících příkladech derivát ftalocyaninu hliníku, ve kterém je třetí valence alumina místo chlorem vysycena jiným libovolným aniontem (například sulfátovým, acetátovým, hydroxylovým atd.).

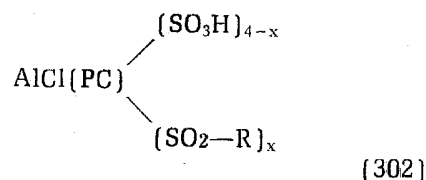
Příklad 3

a) 20 g ftalocyaninu hliníku vyrobeného podle příkladu 2a) se přidá při 20 až 25 °C do 140 ml chlorsulfonové kyseliny a směs se míchá 30 minut. Potom se teplota zvýší během 2 hodin na 135 až 140 °C. Po 4 hodinách míchání se reakční směs ochladí na teplotu místnosti a vylije se na led. Suspenze se zfiltruje a zbytek na filtru se promyje ledovou vodou až do okamžiku, kdy je promývací kapalina prostá kyseliny.

b) Vlhký zbytek na filtru se rozmíchá v 500 ml ledové vody, přidá se 3,2 g ethanolaminu a za míchání se přidáváním 10% roztoku hydroxidu sodného udržuje hodnota pH na 8 až 9. Po 2 hodinách míchání při teplotě 0 až 25 °C se teplota zvýší na 60 až 70 °C a udržuje se po dobu 5 hodin. Produkt se přidáním chloridu sodného zcela vysráží, odfiltruje se a vysuší se ve vakuu při 70 až 80 °C. Takto získaná sloučenina odpovídá vzorci 301



Uvádí-li se ftalocyaninsulfochlorid hliníku získaný podle příkladu 3a) analogickým způsobem v reakci s jinými aminy, pak se získají v následující tabulce 2 uvedené sloučeniny obecného vzorce 302



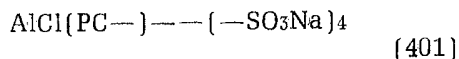
TABULKA 2

Vzorec číslo	R	x	Použitý amin
303	$-\text{NH}_2$	1	NH_4OH
304	NHCH_3	1	H_2NCH_3
305	$-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	1,5	$\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$
306	$-\text{NH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	3	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$
307	$-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	4	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$
308	CH_3 $ \text{---NCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$	2	CH_3 $ \text{---HNCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$
309	$-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$	2	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$
310	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	1	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$
311	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$	1	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$
312	CH_3 $ \text{---N}-\text{C}_6\text{H}_4-$	1,5	CH_3 $ \text{---HN}-\text{C}_6\text{H}_4-$
313	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$	1	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$
314	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{N}(\text{Cl})_2-\text{N}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$	1	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{N}(\text{Cl})_2-\text{N}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$
315	$-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}-\text{N}(\text{Cl})_2-\text{N}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H})_2$	2	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}-\text{N}(\text{Cl})_2-\text{N}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H})_2$

Vzorec číslo	R	x	Použitý amin
316		1	

Příklad 4

20 g ftalocyanin-tetrasulfochloridu hliníku vyrobeného podle příkladu 3a se přidá do 500 ml vody a přidávkem hydroxidu sodného se při 60 až 70 °C provádí hydrolýza a poté se reakční roztok odpaří k suchu. Získá se 25 g tetrasulfonové kyseliny ftalocyaninu hliníku (sodná sůl) vzorce 401



$$\lambda_{\text{max}} = 672,75 \text{ nm (v H}_2\text{O, pH 9)}.$$

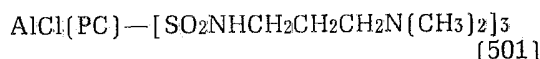
Stejná sloučenina se získá také sulfonací nesubstituovaného ftalocyaninu hliníku získaného podle příkladu 2a) se 60% oleem při 70 až 75 °C.

Příklad 5

a) 20 g ftalocyaninu hliníku vyrobeného podle příkladu 2a) se míchá při 25 °C s přidávkem 150 ml chlorsulfonové kyseliny, přičemž doba míchání činí 30 minut. Reakční směs se potom zahřeje na 65 až 70 °C a během 20 minut se přikape 32 ml thionylchloridu. Teplota se potom po dobu 2 hodin zvyšuje na 110 až 115 °C a na této hodnotě se udržuje po dobu 6 hodin. Po ochlazení na

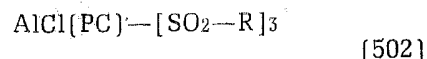
teplotu 25 °C se reakční směs vylije na led tak, aby teplota nepřesáhla 0 °C. Suspenze se zfiltruje a zbytek na filtru se promyje ledovou vodou až po okamžik, kdy promývací voda je prostá kyselinou.

b) Vlhký zbytek na filtru sestávající z trisulfochloridu ftalocyaninu hliníku se rozmíchá v 500 ml ledové vody a přidá se 32 g 1-amino-3-dimethylaminopropanu. Po 15 hodinách míchání při teplotě 20 až 30 °C se teplota na další 4 hodiny zvýší na 60 až 70 °C. Suspenze se zfiltruje, zbytek se promyje 500 ml horké vody a vysuší se ve vakuu při teplotě 70 až 80 °C. Získá se sloučenina vzorce 501

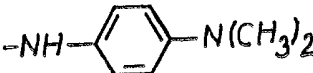
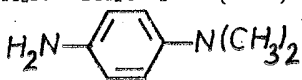


$$\lambda_{\text{max}} = 675,5 \text{ nm (v H}_2\text{O, pH 7)}.$$

Analogickým způsobem se mohou reakcí trisulfochloridu hliníku, získaného podle příkladu 5a), s příslušným aminem získat sloučeniny uvedené v následující tabulce 3 obecného vzorce 502:



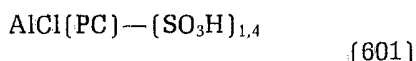
TABULKA 3

Vzorec č.	R	Používaná výchozí sloučenina HR β
503	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$
504		

Příklad 6

20 g ftalocyaninu hliníku, který byl vyroben podle příkladu 2a), se při 25 °C přidá do 220 ml 25% olea a směs se míchá 7 hodin při teplotě 40 °C. Po dalších 12 hodinách při teplotě místnosti se hmota přenesla do směsi ledu a chloridu sodného, zfiltruje se a zbytek na filtru se promyje 500 ml 5% roztoku kyseliny chlorovodíkové. Zbytek na filtru se vysuší ve vakuu při 70 °C.

Tímto způsobem získaný produkt odpovídá vzorci 601

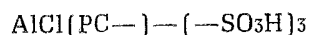


$$\lambda_{\text{max}} = 676 \text{ nm (v H}_2\text{O, pH 10)}.$$

Příklad 7

Ve 240 ml olea (33%) se míchá 20 g ftalocyaninu hliníku získaného podle příkladu 2a) po dobu 7 hodin při teplotě 73 až 75 °C.

Reakční směs ochlazená na 25 °C se potom vylije na směs 1000 g ledu a 200 g chloridu sodného. Teplota se dalším přidáváním ledu udržuje na 0 až 20 °C. Suspenze se zfiltruje a zbytek na filtru se promyje do neutrální reakce 10% roztokem chloridu sodného. Potom se promyje ještě 300 ml 10% roztoku kyseliny chlorovodíkové. Produkt se vysuší při 80 °C ve vakuu. Tímto způsobem získaný produkt odpovídá vzorci 701



$$\lambda_{\text{max}} = 671 \text{ nm (v H}_2\text{O, pH 9)}.$$

Příklad 8

1 g těžké, čajem znečištěné bavlněné tkaniny*) se při 55 °C za ozařování 200 W zářivkou**) podrobuje po dobu 1 hodiny za míchání působení 200 ml vodné prací lázně, která obsahuje 0,75 ppm disulfonové kyseliny ftalocyaninu hliníku (příprava viz pří-

20

150 mg obchodně běžného hnědého barviva vzorce

se rozpustí ve 2000 ml vody, která obsahuje 1 g uhličitanu sodného, při teplotě 50 °C. Do této barvicí lázně se vloží 100 g bavlněné tkaniny (bělené, louhované) a barví se za stálého pohybu, tím že se lázeň zahřívá 30 minut na teplotu 90 °C. Při 90 °C se barví 90 minut, přičemž se během této doby přidá 20 g Glauberovy soli ve 4 stejně velkých dílech v intervalech 15 minut.

Po barvení se tkanina 2× vymáchá ve studené vody a v lázni, která obsahuje 0,75 g/litr krystalického síranu měďnatého a 1 ml/litr ledové kyseliny octové, při 60° a poměru lázně 1:20, se provádí mědění po dobu 20 minut. Poté se vybarvená tkanina 2× vymáchá ve studené vodě a vysuší se v sušárně s horkým vzduchem při 100 °C.

**) používaná lampa: „Philips“ — infračervená lampa (bílá), 220/230 V, 250 W s reflektorem, typ 13 372 E/06. Lampa je umístěna asi 10 cm nad lázní. Naměřená intenzita osvitu: 85 000 luxů.

Příklad 10

10 g vzorku bavlněné tkaniny vybarveného hnědým barvivem podle příkladu 9 se vloží do 200 ml vody, ve které je rozpuštěno 0,75 mg disulfonové kyseliny ftalocyaninu hliníku a 0,2 g natriumtripolyfosfátu. Lázeň se zahřívá za stálého pohybu na teplotu 75° Celsia a ponechá se 90 minut při této teplotě, přičemž se vždy v 10minutových inter-

valech přidají 4 g Glauberovy soli ve 4 stejně velkých částech. Potom se vzorek tkaniny krátce vymáchá ve studené vodě a usuší se v sušárně s cirkulací vzduchu při 100 °C. Všechny popsané operace se provádějí za přísného vyloučení světla.

Ke srovnání se vzorek tkaniny stejného typu působí jako shora, přičemž se však místo 0,75 mg disulfonové kyseliny ftalocyaninu hliníku používá 1,2 mg disulfonové kyseliny ftalocyaninu zinku.

Vybarvený vzorek tkaniny se potom zvlhčí roztokem pufru o pH 10 (složení: 0,03 mol/litr tetraboritanu sodného a 0,042 mol/litr hydroxidu sodného a osvíti se projektořem (stolní projektor, model 088/88 BH, výrobek firmy 3M s lampou typu 78-8454/3480 firmy General Electric, 240 V, 480 W) při teplotě místnosti, přičemž vzorek tkaniny je umístěn pod skleněnou deskou ve vzdálenosti 30 cm pod lampou (naměřená intenzita osvitu: 46 000 luxů). Ke kontrolním účelům se stejným způsobem osvíti také hnědě vybarvený vzorek tkaniny, který nebyl ošetřen ftalocyaninem.

Za účelem určení hnědého barviva rozloženého při osvitu a množství sloučenin ftalocyaninu zbylých na tkanině se vzorky kolorimetricky vyhodnotí. V tabulce 6 jsou uvedeny získané hodnoty (v hmotnostních proc. barviva, vztaženo na hmotnost tkaniny).

TABULKA 6

Doba osvitu	Barva	Samotné hnědé barvivo v %	Hnědé barvivo s $\text{Zn}(\text{PC})(\text{SO}_3\text{H})_2$ v %	Hnědé barvivo s $\text{AlCl}(\text{PC})(\text{SO}_3\text{H})_2$ v %	Množství $\text{Zn}(\text{PC})\text{SO}_3\text{H}_2$ v %	Množství $\text{AlCl}(\text{PC})\text{SO}_3\text{H}_2$ v %
před osvitom		0,1519	0,1294	0,1291	0,0115	0,007
30 minut osvitu			0,0298	0,0345	0,0053	0,0066
(% počáteční hodnoty)			(23,03 %)	(26,72 %)	(46,08 %)	(94,29 %)
60 minut osvitu		0,1263	0,0218	0,0186	0,0039	0,0062
(% počáteční hodnoty)		(83,15 %)	(16,85 %)	(14,41 %)	(33,91 %)	(88,57 %)
120 minut osvitu			0,0195	0,0137	0,0034	0,0059
(% počáteční hodnoty)			(15,07 %)	(10,61 %)	(29,57 %)	(84,29 %)
150 minut osvitu		0,1199	0,0141	0,012	0,0030	0,0056
(% počáteční hodnoty)		(78,94 %)	(10,90 %)	(9,30 %)	(26,00 %)	(80 %)

uhličitanu sodného, 2,5 g/litr pracího prostředku o složení, které je uvedeno v příkladu 8 a fialocyaninu hliníku rozpustného ve vodě v množství, které je patrné z následující tabulky 7, a provádí se praní při 55 °C po dobu 60 minut (poměr lázně: 1:200) za míchání a osvit 200 W normální žárovkou, která je umístěna ve vzdálenosti asi 10 cm nad povrchem prací lázně. Po praní se tkanina vymáchá, usuší se a určí se její hodnoty stejným způsobem jako v příkladu 8. Získané hodnoty jasnosti (v %) jsou rovněž shrnuty v následující tabulce 7.

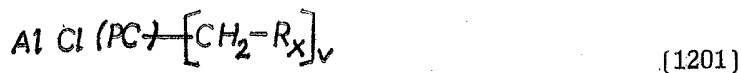
Postupem popsaným v příkladu 10 lze rovněž s dobrým výsledkem vybělit bavlněnou tkaninu znečištěnou čajem.

Vždy 1 kus bavlněné tkaniny vybarvené hnědým barvivem podle příkladu 9 se vloží do prací lázně, která obsahuje 2,5 g/litr

Ve vodě rozpustný ftalocyanin hliníový vzorec	Přidávané množství (v ppm, vztaheno na hmotnost tkaniny)	Hodnota světlosti N %
201	0,75	78,1
301	0,75	75,5
401	7,5	73,1
501	0,5	73,1
601	0,5	75,3
701	1,25	78,5
702	5,0	78,6
praní testované tkaniny bez přidavku fotosenzibilizátoru (hnědá barva)	—	53,3

kladu 11, se testuje bělicí účinek ve vodě rozpustných derivátů ftalocyaninu hliníku uvedených v následující tabulce 8 obecného vzorce 1201

Stejným způsobem jako je popsán v pří-



Vzorec č.	R _x	W
1202	$\text{-(N}^+\text{(CH}_3\text{)}_3\text{Cl}^-)$	3
1203	$\text{-(CH}_3\text{N}^+\text{NH}_2\text{Cl}^-)$	3
1204	$\text{-(CH}_3\text{N}^+\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}^-)$	3
1205	$\text{-(S-C(=NH}_2^+\text{)NH}_2\text{Cl}^-)$	2

Vzorec č.	R _x	v
1206	$\begin{array}{c} \oplus \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ -\text{S}=\text{C} \\ \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \quad \text{Cl}^-$	3
1207	$\begin{array}{c} \oplus \\ \text{N} \\ \\ \text{N} \end{array} \quad \text{Cl}^-$	3

Sloučeniny uvedené v tabulce 8 vykazují rovněž velmi dobrý bělicí účinek.

Sulfonované ftalocyaniny vápníku, hořčíku a dvojmocného železa, získané podle

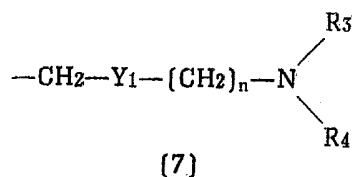
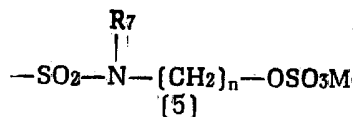
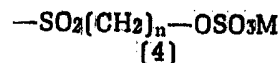
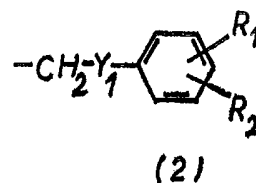
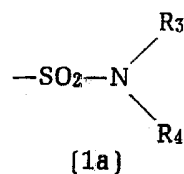
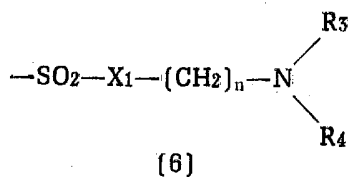
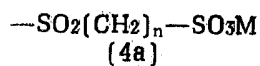
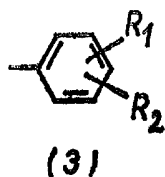
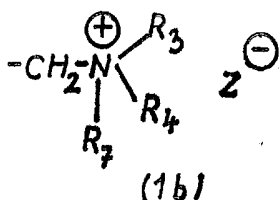
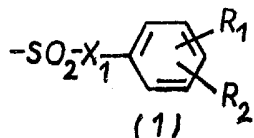
příkladu 1, se rovněž zkoumají na jejich bělicí účinek podle metody v příkladu 11 a vykazují rovněž upotřebitelné efekty.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

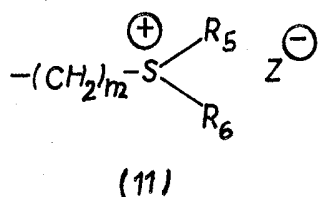
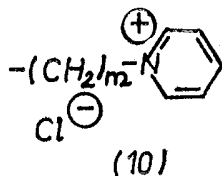
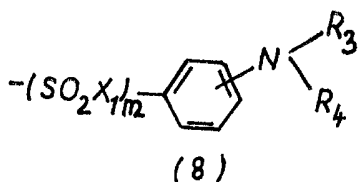
1. Způsob bělení textilií působením fotosensibilizačních sloučenin na bázi derivátů ftalocyaninu v přítomnosti kyslíku a za ozařování světlem, vyznačující se tím, že se textilie zpracovávají při teplotě od 10 do 100 °C ve vodné lázni, která obsahuje 0,01 až 100 mg/litr ve vodě rozpustného ftalocyaninu hliníku, přičemž se ozařování provádí viditelným a/nebo infračerveným světlem a bělicí lázeň se buď přímo ozařuje,

nebo se dodatečně ozařují vlhké textilie mimo bělicí lázeň.

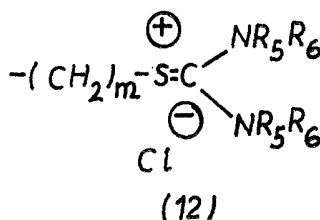
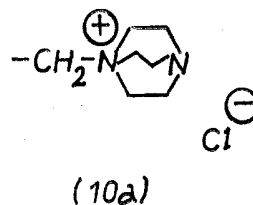
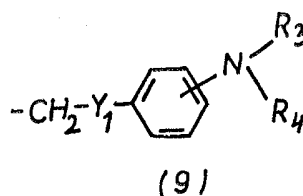
2. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se jako fotosensibilizátor používá ftalocyaninu hliníku, který je substituován jednou nebo několika z následujících skupin, způsobujících rozpustnost ve vodě: sulfoskupiny a karboxylové skupiny a jejich soli, jakož i skupiny vzorců:



27



28



kde

X₁ znamená kyslík, zbytek —NH— nebo —N-alkyl s 1 až 6 atomy uhlíku,

R₁ a R₂ znamenají nezávisle na sobě vodík, sulfoskupinu a její soli, karboxylovou skupinu a její soli nebo hydroxylovou skupinu, přičemž alespoň jeden ze zbytků R₁ a R₂ znamená sulfoskupinu nebo karboxyskupinu nebo jejich sůl,

Y₁ znamená kyslík, síru, zbytek —NH— nebo —N-alkyl s 1 až 6 atomy uhlíku,

R₃ a R₄ znamenají nezávisle na sobě vodík, skupinu alkylovou, hydroxyalkylovou, kyanoalkylovou, sulfoalkylovou, karboxyalkylovou nebo halogenalkylovou skupinu vždy s 1 až 6 atomy uhlíku, fenylový zbytek, který je popřípadě substituován halogenem, alkylovou skupinou nebo alkoxy skupinou v obou případech s 1 až 4 atomy uhlíku, sulfoskupinou nebo karboxyskupinou nebo

R₅ a R₆ společně s atomem dusíku, na který jsou vázány, znamenají morfolino-, piperidino-, pyrazolino-, piperazino- a oxazolidinoskupinu,

R₅ a R₆ znamenají nezávisle na sobě alkylový zbytek s 1 až 6 atomy uhlíku nebo benzylový zbytek,

R₇ znamená alkylovou skupinu s 1 až 6 atomy uhlíku nebo vodík,

M znamená kationt alkalického kovu nebo amoniový kationt,

Z[⊖] znamená aniont, jako například aniont chloridový, bromidový, alkyl- nebo arylsulfátový, kde alkyl obsahuje 1 až 6 atomů uhlíku,

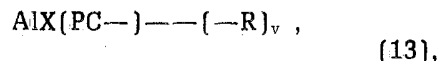
n znamená celé číslo od 2 do 12 a

m znamená číslo 0 nebo 1,

přičemž počet skupin, které způsobují rozpustnost ve vodě, a které mohou být stejné nebo vzájemně rozdílné, je nejméně tak vel-

ký, aby se dosáhlo dostačující rozpustnosti ve vodě a přitom mohou být v molekule obsaženy navíc ke skupinám způsobujícím rozpustnost ve vodě také další substituenty, jako jsou například obvyklé reaktivní zbytky, výhodně zbytek chlortriazinový, chlorpyrazinový nebo zbytek chlorpyrimidinový.

3. Způsob podle bodu 2 vyznačující se tím, že se jako fotosensibilizátoru používá ftalocyaninu hliníku obecného vzorce 13



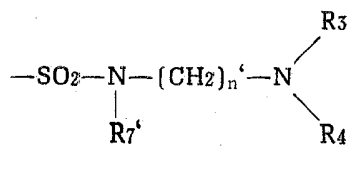
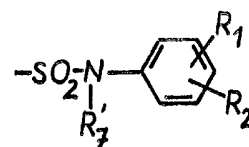
kde

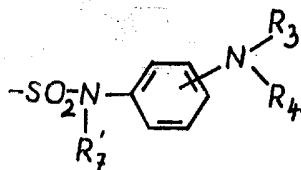
PC znamená kruhový systém ftalocyaninu,

v znamená libovolnou hodnotu mezi 1 a 4,

X znamená aniont, výhodně halogenidový, sulfátový, nitrátový, acetátový nebo hydroxylový aniont a

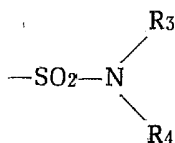
R znamená skupinu vzorce 14, 15, 16, 17 nebo 18





(17)

nebo



(18)

kde

Y znamená vodík, kationt alkalického kovu, kationt aminu nebo amoniový kationt,

R7' znamená vodík nebo alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

n' znamená celé číslo od 2 do 6 a

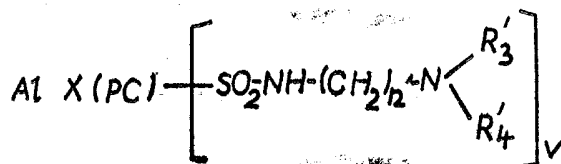
R1 a R2 znamenají nezávisle na sobě vodík, sulfoskupinu a její soli, karboxylovou

skupinu a její soli nebo hydroxylovou skupinu, přičemž alespoň jeden ze zbytků R1 a R2 znamená sulfoskupinu nebo karboxylovou skupinu nebo její sůl a

R3 a R4 znamenají nezávisle na sobě vodík, alkylovou skupinu, hydroxyalkylovou skupinu, kyanoalkylovou skupinu, sulfoalkylovou skupinu, karboxyalkylovou skupinu nebo halogenalkylovou skupinu vždy s 1 až 6 atomy uhlíku nebo fenylovou skupinu nebo

R3 a R4 společně s atomem dusíku, na který jsou vázány, znamenají morfolino-, piperidino-, pyrazolino-, piperazino- a oxazolidinoskupinu, a mohou obsahovat ještě atom dusíku nebo atom kyslíku jako člen kruhu, přičemž v případě, že je v molekule přítomno více zbytků R, mohou být tyto zbytky stejné nebo vzájemně rozdílné a přičemž všechny zbytky R jsou vázány na fenylové jádro ftalocyaninového kruhového systému.

4. Způsob podle bodu 3 vyznačující se tím, že se jako sloučenin ftalocyaninu hliníku rozpustných ve vodě používá sloučenin vzorce 19



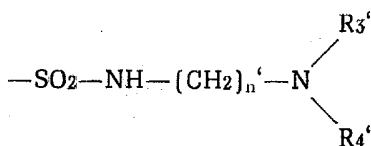
(19)

kde

PC a X mají význam definovaný v bodě 3, n' znamená celé číslo mezi 2 a 6,

R3' a R4' znamenají nezávisle na sobě vodík, alkylovou skupinu, hydroxyalkylovou skupinu, kyanoalkylovou skupinu nebo halogenalkylovou skupinu vždy s 1 až 6 atomy uhlíku a

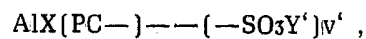
v znamená celé číslo mezi 1 a 4, přičemž znamená-li v číslo větší než 1, pak v molekule přítomné zbytky vzorce



mohou být stejné nebo vzájemně rozdílné.

5. Způsob podle bodu 3 vyznačující se tím, že se jako ve vodě rozpustného ftalocyaninu používá sulfonovaného ftalocyaninu hliníku.

6. Způsob podle bodu 5 vyznačující se tím, že se jako sulfonovaného ftalocyaninu hliníku používá sloučeniny vzorce 21



(21),

kde

PC znamená kruhový systém ftalocyaninu, X znamená aniont, zejména halogenidový, sulfátový, hydroxylový nebo acetátový aniont,

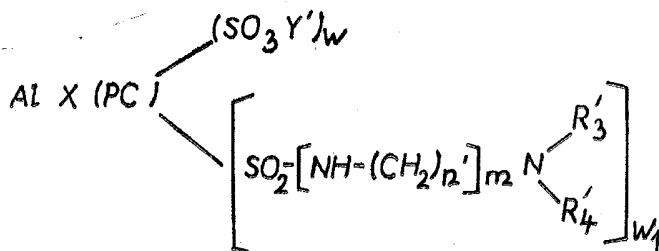
Y' znamená vodík, kationt alkalického kovu nebo amoniový kationt a

v' znamená libovolné číslo mezi 1, 3 a 4 (stupeň sulfonace).

7. Způsob podle bodu 6 vyznačující se tím, že se používá sulfonovaného ftalocyaninu hliníku, který má stupeň sulfonace 1,5 až 2,5.

8. Způsob podle bodu 6 vyznačující se tím, že se používá sulfonovaného ftalocyaninu hliníku, který má stupeň sulfonace 2,5 až 4.

9. Způsob podle bodu 3 vyznačující se tím, že se jako ve vodě rozpustného ftalocyaninu používá sloučeniny vzorce 20



kde

PC a X jsou definovány v bodě 3,

Y' znamená vodík, kationt alkalického kovu nebo amoniový kationt,

n' znamená celé číslo mezi 2 a 6,

R₃' a R₄' znamenají nezávisle na sobě vodík, fenylovou skupinu, sulfofenylovou skupinu, karboxyfenylovou skupinu, alkylovou skupinu, hydroxyalkylovou skupinu, kyanoalkylovou skupinu, sulfoalkylovou skupinu, karboxyalkylovou skupinu nebo halogenalkylovou skupinu vždy s 1 až 6 atomy uhlíku nebo společně s atomem dusíku znamenají morfolinový kruh,

m znamená číslo 0 nebo 1 a

w a w₁ znamenají nezávisle na sobě číslo mezi 0,5 a 3, přičemž w + w₁ činí nejméně 1, avšak nejvýše 4.

10. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že vodná lázeň obsahuje vedle fotosensibilizátoru elektrolyt.

11. Způsob podle bodu 10 vyznačující se tím, že se jako elektrolytu používá chloridu sodného, síranu sodného nebo natriumtripolyfosfátu.

12. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se používá vodné lázně, která obsahuje také organický prací prostředek a po-

případě další obvyklé přísady k pracím prostředkům.

13. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že fotosensibilizátor je přítomen v koncentraci od 0,1 do 50 mg/litr lázně.

14. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se ozáření provádí umělým zdrojem světla, výhodně žárovkou nebo infračervenou lampou buď v bělicí lázni, nebo mimo bělicí lázeň.

15. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že ozáření textilií se provádí slunečním světlem.

16. Způsob podle bodů 1, 14 a 15 vyznačující se tím, že intenzita viditelného světla činí alespoň 1000 lumenů.

17. Způsob podle bodu 16 vyznačující se tím, že se na textilie působí při teplotě mezi 10 a 85 °C.

18. Způsob podle bodu 5 vyznačující se tím, že se na textilie působí vodnou lázní, která obsahuje derivát ftalocyaninu definovaný v bodě 5 a popřípadě elektrolyt, načež se textilie vyjmou z lázně a ještě ve vlhkém stavu nebo popřípadněm usušení opětovně zvlhčeny se ozařují vhodným umělým zdrojem světla nebo se vystaví slunečnímu světlu.