

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 158160 B



(51) Int.Cl.⁵

D 06 L 3/04
C 11 D 3/395

- (21) Patentansøgning nr.: 3961/81
(22) Indleveringsdag: 08 sep 1981
(41) Alm. tilgængelig: 10 mar 1982
(44) Fremlagt: 02 apr 1990
(86) International ansøgning nr.: -
(30) Prioritet: 09 sep 1980 CH 6764/80 09 sep 1980 CH 6765/80
(71) Ansøger: *CIBA-GEIGY AG; Klybeckstrasse 141; 4002 Basel., CH
(72) Opfinder: Gerd *Hoefzle; CH, Gerhard *Reinert; CH, Rudolf *Polony; CH

(74) Fuldmægtig: Dansk Patent Kontor A/S

(54) Fremgangsmåde til blegning af tekstiler, herunder blegende pletfjernelse fra tekstiler samt et blegemiddel, herunder blegende pletfjernelsesmiddel

(56) Fremdragne publikationer

DE off. g. skrift nr. 2812278

(57) Sammendrag:

Vandopløselige sulfonerede zink- og/eller aluminiumphthalocyaniner anvendes i antimikrobielle midler og i blege-, vask- og blødgøringsmidler.

3961-81

Blegning af eller pletfjernelse fra tekstiler og bekæmpelse af mikroorganismer i eller på organiske eller uorganiske substrater eller beskyttelse af disse mod angreb af mikroorganismer foretages ved behandling af tekstilerne eller af substraterne, som skal befries for eller beskyttes mod mikroorganismer, med vandopløselige sulfonerede zink- eller aluminiumphthalocyaniner, herunder sådanne med formlen



hvor MePC er zink- eller aluminiumphthalocyaninringsystemet, Y er H, en alkalimetall-, ammonium- eller aminsaltion, v er et vilkårligt tal mellem 1 og 4, R er F, Cl, Br, J eller cyano, og x er et vilkårligt tal mellem 0,1 og 8, idet grupperne R er ens eller forskellige, i nærværelse af vand og under bestråling med lys.

DK 158160 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til blegning af tekstiler, herunder blegende pletfjernelse fra tekstiler samt et blegemiddel, herunder et blegende pletfjernelsesmiddel.

- Fra beskrivelsen til US-patent nr. 3.927.967, nr. 4.033.718
5 og nr. 4.094.806, DE-offentliggørelsesskrift nr. 2.222.829
og nr. 2.627.449, samt beskrivelser til EP-patentansøgninger-
ne nr. 3149, 3371 og 3861 kendes fremgangsmåder til blegning
af tekstiler med fotosensibiliserende forbindelser, f.eks.
med vandopløselige, især sulfonerede phthalocyaninderivater
10 og tilsvarende vaskemidler. Fra beskrivelsen til US-patent
nr. 4.166.718 kendes endvidere en fremgangsmåde til blegning
af tekstiler ved hjælp af vandopløselige aluminiumphthalocyanin-
forbindelser, f.eks. ved hjælp af sulfonerede aluminiumphthalocyaninforbindelser, samt et tilsvarende vaskemiddel.
- 15 Det er formålet med opfindelsen, at tilvejebringe en fremgangs-
måde til blegning af tekstiler og tilsvarende blege- og blegende
vaskemidler til gennemførelse af denne fremgangsmåde, som er
mere virksomme, økonomiske og gunstigere end de ovenfor om-
talte kendte midler. Det har overraskende vist sig, at anven-
20 delsen af sulfonerede zink- og aluminiumphthalocyaniner, der
yderligere er substituerede med neutrale, ikke vandopløselig-
gørende grupper, som fotoaktivatorer bevirker en væsentlig
forøgelse af effektiviteten af de kendte fremgangsmåder.
- Fremgangsmåden ifølge opfindelsen til blegning af eller til ble-
25 gende pletfjernelse fra tekstiler med vandopløselige zink- eller
aluminiumphthalocyaniner i nærværelse af vand og under bestrå-
ling med lys er ejendommelig ved, at man som vandopløselige
zink- eller aluminiumphthalocyaniner anvender sulfonerede
zink- eller aluminiumphthalocyaniner, der yderligere er substi-
30 tueret med neutrale, ikke-vandopløseliggørende grupper, f.eks.
med halogenatomer eller pseudohalogener, eller blandinger af
sådanne phthalocyaninforbindelser.

Særligt egnede zink- eller aluminiumphthalocyaniner til anvendelse ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen er sådanne med formlen



- 5 hvori MePC betyder zink- eller aluminiumphthalocyaninrings-
stemet, Y betyder hydrogen, en alkalimetal-, ammonium- eller
aminsaltion, v betyder et vilkårligt tal mellem 1 og 4, R
betyder fluor, chlor, brom, iod eller cyano, og x er vilkårligt
10 tal mellem 0,1 og 8, idet de i molekylet tilstedeværende
substituenten R kan være ens eller forskellige.

Særligt foretrukne blandt forbindelserne med formlen (1) er sådanne med formlen

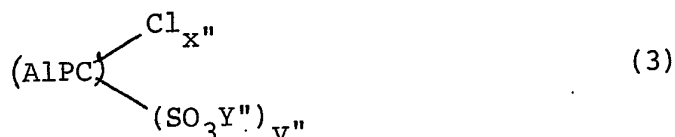


- 15 hvori MePC betyder zink- eller aluminiumphthalocyaninrings-
stemet, Y' betyder hydrogen, en alkalimetal- eller ammoniumion,
v' er et vilkårligt tal mellem 1,3 og 4, R' betyder chlor eller
brom, og x' er et vilkårligt tal mellem 0,5 og 8.

- I formlen (2) er v' fortrinsvis et tal mellem 2 og 4, især
mellem 3 og 4, og x' er fortrinsvis et vilkårligt tal mellem
20 0,8 og 4. Som det ofte er tilfældet indenfor phthalocyanin-
kemien består de enkelte produkter af blandinger, da der ved
fremstillingen, f.eks. sulfonering, halogenering osv., ikke
dannes én enkelt forbindelse.

- Blandt forbindelserne omfattede af formlen (2) til anvendelse
25 ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen skal især nævnes så-
danne, hvori Y' betyder hydrogen, natrium eller kalium, v' be-
tyder et vilkårligt tal mellem 2 og 4, især mellem 3 og 4,
R' betyder chlor eller brom, fortrinsvis chlor, og x' betyder
et vilkårligt tal mellem 0,8 og 2, eksempelvis sådanne, hvori
30 Y' betyder hydrogen, natrium eller kalium, v' er et vilkårligt
tal mellem 3 og 4, R' er brom, og x' er et vilkårligt
tal mellem 0,5 og 1,5.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen foretrækkes det især at anvende de nævnte aluminiumphthalocyaninforbindelser, især sådanne med formlen

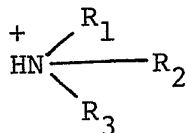


- 5 hvori AlPC betyder aluminiumphthalocyaninringsystemet, x'' betyder et vilkårligt tal mellem 0,8 og 1,5, v'' betyder et vilkårligt tal mellem 3 og 4, og Y'' betyder hydrogen eller natrium.

Forbindelserne med formlerne (1) og (2) samt de deraf afledte foretrukne forbindelser er hidtil ukendte forbindelser.

- 15 Som det er kendt fra phthalocyaninkemien er aluminiumets tredie valens i aluminiumphthalocyaninringsystemet mættet med en yderligere ligand, f.eks. en anion. Denne anion kan være identisk med anionen i aluminiumforbindelsen, som er blevet anvendt til fremstilling af komplekset. Den har ingen betydning for den pågældende forbindelses virkning. Som eksempler på sådanne anioner kan nævnes halogenid-, sulfat-, nitrat-, acetat- og hydroxylioner.

- 20 Til "aminsaltioner" Y hører en substitueret ammoniumion med formlen



- 25 hvori R_1 , R_2 og R_3 hver for sig betyder hydrogen, eller eventuelt med halogen, hydroxy, phenyl eller cyano substitueret alkyl, fortrinsvis med 1-4 carbonatomer, idet mindst én af R-substituenterne er forskellig fra hydrogen. To R-grupper kan endvidere sammen med nitrogenatomet danne en mættet 5- eller 6-leddet heterocyclisk gruppe, der eventuelt yderligere indeholder et oxygen- eller nitrogenatom som ring-

led. Som eksempler på sådanne heterocycliske forbindelser kan nævnes piperidin, piperazin, morpholin, pyrrolidin, imidazolidin osv.

Indekset *v* angiver sulfoneringsgraden, der selvfølgelig ikke nødvendigvis er et helt tal. Foretrukne sulfoneringsgrader ligger mellem 1,3 og 4, især mellem 2 og 4. Antallet af de nødvendige sulfogrupper i molekylet afhænger også af antallet af de tilstedeværende substituenten *R*. Der skal i alle tilfælde forekomme så mange sulfogrupper, at der er sikret en tilstrækkelig vandopløselighed. En mindste opløselighed på 0,01 g/l kan være tilstrækkelig, men sædvanligvis er en opløselighed på 0,1-20 g/l hensigtsmæssig.

Blege- og pletfjernelsesfremgangsmåden ifølge opfindelsen, dvs. behandlingen af tekstilerne med det sulfonerede zink- eller aluminiumphthalocyanin, gennemføres fortrinsvis i neutralt eller basisk pH-område.

De sulfonerede zink- eller aluminiumphthalocyaniner anvendes med fordel i mængder på 0,01 til 100, især 0,01 til 50 mg/l behandlingsbad, idet den anvendte mængde kan variere med sulfoneringsgraden og substituenten *R*.

Fremgangsmåden gennemføres fortrinsvis som kombineret vaske- og blegefremgangsmåde, i hvilket tilfælde det vandige bad også indeholder et organisk vaskemiddel, såsom sæbe eller syntetisk vaskemiddel (se nedenfor), og eventuelt også andre vaskemiddeltilsætninger, såsom smudssuspenderingsmidler, f.eks. natriumcarboxymethylcellulose, og optiske klaringsmidler. Det sulfonerede zink- eller aluminiumphthalocyanin kan derfor enten allerede være indarbejdet i det tilsvarende vaskemiddel, eller det kan senere sættes til vaskeflotten.

30 Fremgangsmåden kan imidlertid også gennemføres som en ren blegefremgangsmåde uden vaskemiddeltilsætninger. I dette tilfælde er det fordelagtigt, at behandlingsbadet indeholder en elektrolyt, f.eks. natriumchlorid, natriumsulfat eller natriumtripolyphosphat, for at sikre optagelse af aluminium-

phthalocyaninfarvestoffet. Elektrolytmængden kan udgøre fra ca. 0,5 til 20 g/l.

Den omhandlede blegefremgangsmåde gennemføres hensigtsmæssigt ved temperaturer i området fra ca. 20 til ca. 100, især
5 fra ca. 20 til ca. 85°C, i et tidsrum på fra 15 minutter op til 5 timer, fortrinsvis på fra 15 minutter til 60 minutter.

Blegefremgangsmåden ifølge opfindelsen kræver tilstedeværelse af oxygen og bestråling med lys. Som oxygenkilde er det i vandet opløste og i luften tilstedeværende oxygen tilstrækkeligt.
10

Bestrålingen kan foretages med en kunstig lyskilde, der afgiver lys i f.eks. i det synlige og/eller det infrarøde område, f.eks. en glødelampe eller en infrarødlampe, hvorved blege- eller vaskebadet kan bestråles direkte, f.eks. ved
15 hjælp af en lyskilde inde i beholderen, hvori flotten befinder sig, f.eks. en lampe i en vaskemaskine, eller ved hjælp af en lyskilde uden for beholderen. Ligeledes kan bestrålingen imidlertid først foretages efter udtagning af tekstilerne fra behandlingsbadet. I dette tilfælde skal tekstilerne dog
20 være fugtige eller må senere atter gøres fugtige. Som lyskilde kan imidlertid også særlig fordelagtigt anvendes sollys, idet tekstilerne enten under en behandling i blødgøringsbadet eller efter behandlingen i vaske- eller blegebadet i fugtig tilstand udsættes for sollys.

25 Opfindelsen angår tillige midler til gennemførelsen af fremgangsmåden ifølge opfindelsen, især blege-, vaske- og iblød-sætningsmidler. Disse midler er ejendommelige ved, at indeholder ét eller flere sulfonerede zink- og/eller aluminium-phthalocyaniner, der yderligere kan være substitueret med
30 neutrale, ikke-vandopløseliggørende grupper. Fortrinsvis indeholder disse midler phthalocyaninforbindelser med formelne (1) og (2) og de deraf omfattede særligt foretrukne forbindelser, f.eks. forbindelser med formlen (3). De nævnte midler kan desuden alt efter anvendelsesområdet også
35 indeholde gængse formuleringsbestanddele.

De omhandlede vaskemidler eller iblødsætningsmidler indeholder f.eks. de kendte blandinger af vaskeaktive stoffer, f.eks. sæbe i form af snitter eller pulvere, syntetika, opløselige salte af sulfonsyrehalvestere af højere fedtalkoholer, højere og/eller flerdobbelt alkylsubstituerede arylsulfonsyrer, sulfocarboxylsyreestere med moderate til højere alkoholer, fedtsyreacylaminoalkyl- eller -aminoarylglycerolsulfonater, phosphorsyreestere af fedtalkoholer osv. Som såkaldte "builders" kan eksempelvis anvendes alkalimetalsalte af carboxymethylcellulose og andre "soilredepositionsinhibitorer", endvidere alkalimetalsilicater, alkalimetalscarbonater, alkalimetallborater, alkalimetallperborater, alkalimetallpercarbonater, nitrilotrieddikesyre, ethylendiaminotetraeddikesyre, skumstabilisatorer, såsom alkanolamider af højere fedtsyrer. Endvidere kan vaskemidlerne eksempelvis indeholde antistatiske midler, hudbeskyttelsesmidler, der tilfører huden fedt, såsom lanolin, enzymer, antimikrobika, parfume og optiske klaringsforbindelser.

De omhandlede vaskemidler eller iblødsætningsmidler indeholder fortrinsvis de sulfonerede zink- eller/og aluminiumphthalocyaninforbindelser i en mængde på fra 0,0005 til 1,5, især 0,005 til 1 vægtprocent, beregnet på den samlede vægt af vaske- eller blødgøringsmidlet.

De omhandlede vaske- eller iblødsætningsmidler med blegevirkning indeholder eksempelvis 0,005-1 vægtprocent af de ovennævnte sulfonerede zink- eller/og aluminiumphthalocyaninforbindelser, 10-50 vægtprocent anionisk, ikke-ionisk, semipolært, 10 amfolytisk eller/og amfoionisk overfladeaktivt stof, 0-80% af et basisk fyldstofsalt og eventuelt yderligere gængse vaske-middelbestanddele, f.eks. sådanne, som er anført ovenfor.

Som overfladeaktive forbindelser i de omhandlede midler kan eksempelvis også anvendes vandopløselige alkylbenzensulfonater, 15 alkylsulfonater, ethoxylerede alkylethersulfater, parafinsulfonater, α -olefinsulfonater, α -sulfocarboxylsyre, salte og estere deraf, alkylglycerylethersulfonater, fedtsyremonoglyceridsulfater eller -sulfonater, alkylphenol-polyethoxy-ethersulfater, 2-acyloxyalkansulfonater, β -alkyl- 20 oxyalkansulfonater, sæber, ethoxylerede fedtalkoholer, alkylphenoler, polypropoxyglycoler, polypropoxy-ethylendiaminer, aminoxider, phosphinoxider, sulfoxider, aliphatiske sekundære og tertiære aminer, aliphatiske kvaternære ammonium-, phosphonium- og sulfoniumforbindelser eller blandinger af 25 disse forbindelser.

Som eksempler på basiske fyldstofsalte, der kan forekomme i de omhandlede midler i en mængde på 10-60 vægtprocent, kan bl.a. nævnes vandopløselige alkalimetalsulfonater, -borater, -phosphater, -polyphosphater, -hydrogencarbonater og -silicater, 30 vandopløselige aminopolycarboxylater, phytater, polyphosphonater og -carboxylater, samt vandopløselige aluminiumsilicater.

De sulfonerede zink- og aluminiumphthalocyaninforbindelser, som anvendes ved den omhandlede fremgangsmåde og i de omhandlede midler, kan fremstilles under anvendelse af fra phthalocyaninkemien i og for sig kendte fremgangsmåder. De ikke-

5 vandopløseliggørende substituentter, f.eks. substituentterne R i formlerne (1) og (2), kan eksempelvis allerede forefindes i de til opbygning af phthalocyaninringskelettet anvendte udgangsmaterialer, f.eks. phthalsyreanhydrid, phthalodinitril eller phthalodiimid. Efter opbygningen af det tilsvarende

10 substituerede, eventuelt allerede metalliserede phthalocyanin kan sulfonsyregrupperne indføres, såfremt disse ikke allerede også forekommer i udgangsmaterialerne. Mange substituentter kan også indføres i det allerede opbyggede phthalocyaninring-system, f.eks. ved chlorering, bromering eller iodering ($R =$

15 Cl, Br, I). Sulfonsyregrupperne kan indføres inden (jfr. f.eks. US-patentskrift nr. 2.647.126) eller senere. Såfremt opbygningen af phthalocyaninringsystemet gennemføres ud fra phthalsyreanhydrid eller phthalodinitril i nærværelse af chlorider, f.eks. $AlCl_3$ eller $ZnCl_2$, dannes phthalocyaniner, som

20 allerede er chlorerede, især med et chlorindhold på 0,5-1,5 mol chlor pr. mol aluminiumphthalocyanin. I sådanne produkter kan sulfonsyregrupperne ligeledes indføres på et senere tidspunkt. Til fremstillingen af forskelligt substituerede phthalocyaninforbindelser kan de ovennævnte fremgangsmåder

25 kombineres på passende måde. Alle fremgangsmåderne er velkendte og udførligt beskrevet i phthalocyaninkemien.

Indføringen af sulfonsyregrupperne kan eksempelvis gennemføres ved sulfonering, f.eks. ved anvendelse af oleum. Alternativt kan tilsvarende usulfonerede phthalocyaniner også om-

30 sættes med chlorsulfonsyre til de tilsvarende phthalocyaninsulfochlorider, som derpå hydrolyseres til sulfonsyrerne. I begge tilfælde kan de frie sulfonsyregrupper derefter overføres i salte deraf

Alle reaktioner med det opbyggede phthalocyaninringsystem

35 kan allerede gennemføres med zink- eller aluminiumkomplekset. Det er imidlertid også muligt at indføre substituentterne i det metalfri phthalocyaninskelet og derefter at metallisere

dette under anvendelse af i og for sig kendte fremgangsmåder, jfr. f.eks. US-patentskrift nr. 4.166.780, f.eks. ved omsætning af de metalfrie phthalocyaninforbindelser med et zink- eller aluminiumsalt eller -alkoholat.

- 5 Til indføring af halogenatomer kan også foretages diazotering af zink- eller aluminiumphthalocyanin substitueret med amino-grupper, hvorefter diazoniumgruppen eller -grupperne ombyttes med halogen (Sandmeyer-reaktion). Indføringen af sulfogrupe-
10 ne kan i dette tilfælde ligeledes foretages før eller efter indføringen af halogenatomerne.

- Opbygningen af phthalocyaninringskelettet ud fra phthalsyre-derivater, hvorved der dannes chlorerede phthalocyaniner, er beskrevet i Ullmanns "Encyclopädie der technischen Chemie", 4.udgave, bind 18, side 508 ff., og af F.H.Moser og A.L.Thomas
15 "Phthalocyanine" (1963, side 104 ff.). Halogenerede phthalocyaniner eller phthalocyaniner, som indeholder andre indifferente substituent, kan fremstilles ved blandingskondensation af usubstituerede eller tilsvarende substituerede phthalsyrer eller phthalsyrederivater ved anvendelse af gængse,
20 se, fra phthalocyaninkemien kendte fremgangsmåder. I de efterfølgende udførelseseksempler 1a, 2a, 3a og 5a illustreres gennemførelsen af sådanne fremgangsmåder.

- I de efterfølgende eksempler, som illustrerer fremstillingen af de virksomme stoffer (eksempel 1-5) samt fremgangsmåden ifølge opfindelsen, er dele og procentangivelser på vægtbasis, medmindre
25 andet er anført. I alle eksempler betyder AlPC aluminiumphthalocyaninringsystemet og ZnPC zinkphthalocyaninringsystemet. Endvidere fremkommer phthalocyaninsulfonsyrerne ved fremstillingen til dels som natriumsalte. Som det er almindeligt fra farvestofkemien, omfatter gruppen $-SO_3H$ derfor også
30 natriumsaltene deraf. De til karakterisering af phthalocyaninforbindelserne anvendte λ_{max} -værdier fra absorptionsspektret er bestemt i en blanding af ethanol og vand (1:1) ved pH-værdien 7.

Eksempel 1.

a) I en autoklav anbringes 128 g phthalsyredinitril, 40 g AlCl_3 og 650 g 1,2-dichlorbenzen. Efter skylning med nitrogen opvarmes reaktionsmassen i 26 timer til ca. 170°C . Efter af-
5 køling og afluftning hældes suspensionen under omrøring i 400 ml vand indeholdende 100 g trinatriumphosphat. Derefter inddampes blandingen til tørhed på en rotationsfordamper, råproduktet udrøres med 750 ml vand, hvorefter der tilsættes 60 g 50%'s natriumhydroxidopløsning, opvarmes til 75°C ,
10 hvorefter blandingen holdes ved denne temperatur i 2 timer. Derefter frafiltreres råproduktet, udrøres i 500 ml vand indeholdende 80 g 32%'s saltsyre (2 timer ved $90-95^\circ\text{C}$), hvorpå der filtreres varmt og vaskes. På denne måde fremstilles et aluminiumphthalocyanin, som indeholder 1 mol bundet chlor
15 pr. mol.

b) 60 dele af det ifølge a) fremstillede monochlor-aluminiumphthalocyanin sættes under god omrøring til 260 rumfangsdele chlorsulfonsyre. Ved hjælp af ydre afkøling holdes temperaturen på $20-25^\circ\text{C}$. Reaktionsblandingen omrøres først i
20 $1/2$ time ved stuetemperatur, hvorefter temperaturen i løbet af en time hæves til $110-115^\circ\text{C}$. Efter $1/2$ time hæves reaktionstemperaturen i løbet af 1 time til $130-135^\circ\text{C}$, hvorefter reaktionsblandingen henstår i 4 timer ved denne temperatur. Derpå afkøles reaktionsblandingen til $70-75^\circ\text{C}$, hvorefter
25 der i løbet af 45 minutter tilsættes 125 rumfangsdele thionylchlorid. Omrøringen fortsættes i 1 time ved $85-90^\circ\text{C}$, hvorefter reaktionsmassen afkøles til stuetemperatur og derpå udhældes i en blanding af is og vand. Den kolde sulfochloridsuspension sugefiltreres og vaskes syrefri med isvand.

30 Den fugtige sulfochloridpasta suspenderes i 1200 dele vand. Sulfochloridgrupperne omdannes til sulfogrupper ved tilsætning af natriumhydroxid ved $50-60^\circ\text{C}$. Forsæbningen kan accelereres ved tilsætning af katalytiske mængder pyridin.

Efter endt forsæbning inddampes den svagt basiske opløsning til tørhed. På denne måde fås 105 dele af et i vand let opløseligt blått pulver. Analyse af produktet viser, at det indeholder 1 mol organisk bundet chlor og ca. 3,5 mol sulfonsyregrupper pr. mol aluminiumphthalocyanin svarende til formelen $(AlPC)Cl(SO_3H)_{3-4}$ med en λ_{max} -værdi på 674 nm.

Eksempel 2.

a) 118 dele urinstof, 20 dele 4-chlorphthalsyre, 44,4 dele phthalsyreanhydrid, 27 dele xylensulfonsyre (isomerblanding),
10 1 del ammoniummolybdat, 15 dele aluminiumchlorid og 200 rumfangsdele trichlorbenzen (isomerblanding) omrøres grundigt i en omrøringskolbe, hvorpå der i løbet af 3 timer opvarmes til $195-205^{\circ}C$, hvorefter omrøringen fortsættes ved denne temperatur i 16 timer. Efter afkøling tilsættes 500 rumfangsdele
15 isopropanol, hvorefter der omrøres i kort tid, hvorpå suspensionen sugefiltreres. Remanensen vaskes med 500 rumfangsdele isopropanol. Remanensen optages i 800 rumfangsdele fortyndet natriumhydroxidopløsning, hvorefter der omrøres i 2 timer ved $80-90^{\circ}C$, sugefiltreres og vaskes med varmt vand. Dette
20 gentages i fortyndet saltsyre, hvorpå det dannede pigment vaskes syrefrit i varmt vand og tørres. Der fås ca. 50 dele monochloraluminiumphthalocyanin (201) i form af et blått pulver.

Der gås frem på samme måde som beskrevet ovenfor, idet dog
25 4-chlorphthalsyre erstattes med tilsvarende mængder dichlorphthalsyre eller -anhydrid, tetrachlorphthalsyre eller -anhydrid, 4-bromphthalsyre eller -anhydrid, tetrabromphthalsyre eller -anhydrid, 4-iodphthalsyre eller -anhydrid eller diiodphthalsyre eller -anhydrid, hvorved der fås nedenstående
30 halogenerede phthalocyaniner (pigmenter):

- (202) Dichloraluminiumphthalocyanin
- (203) Tetrachloraluminiumphthalocyanin
- (204) Monobromaluminiumphthalocyanin
- (205) Tetrabromaluminiumphthalocyanin
- 35 (206) Monoiodaluminiumphthalocyanin
- (207) Diiodaluminiumphthalocyanin.

b) De ifølge a) fremstillede halogenerede phthalocyaninpig-
 menter (201) til (207) overføres under anvendelse af den i
 eksempel 1b) angivne fremgangsmåde i de tilsvarende sulfogrup-
 peholdige forbindelser. På denne måde fremstilles følgende

5 forbindelser:

	(211) (AlPC)Cl(SO ₃ H) ₃₋₄	$\lambda_{\max} = 674 \text{ nm}$
	(212) (AlPC)Cl ₂ (SO ₃ H) ₃₋₄	
	(213) (AlPC)Cl ₄ (SO ₃ H) ₃₋₄	
	(214) (AlPC)Br(SO ₃ H) ₃₋₄	$\lambda_{\max} = 675 \text{ nm}$
10	(215) (AlPC)Br ₄ (SO ₃ H) ₃₋₄	$\lambda_{\max} = 677 \text{ nm}$
	(216) (AlPC)J(SO ₃ H) ₃₋₄	$\lambda_{\max} = 678 \text{ nm}$
	(217) (AlPC)J ₂ (SO ₃ H) ₃₋₄	

Eksempel 3.

a) I en sulfoneringskolbe opvarmes 44,4 dele phthalsyrean-
 15 hydrid, 22,7 dele 4-bromphthalsyreanhydrid, 74 dele urinstof
 og 17 dele aluminiumchlorid til 215-220°C, og blandingen om-
 røres i 2 timer ved denne temperatur. Efter afkøling findeles
 den størknede masse. Rensningen foretages ved ekstraktion
 med varm fortyndet natriumhydroxidopløsning, varmt vand, varm
 20 fortyndet saltsyre og endnu en gang med varmt vand. Efter tør-
 ring fås 16,5 dele monobrom-aluminiumphthalocyanin i form af
 et blått pulver.

b) Det ifølge a) fremstillede monobrom-aluminiumphthalocyanin
 omsættes analogt med den i eksempel 1b) beskrevne fremgangs-
 25 måde med chlorsulfonsyre, og det dannede monobrom-aluminium-
 phthalocyanin-sulfochlorid overføres i den tilsvarende sulfon-
 syre ved basisk hydrolyse. På denne måde fås et produkt, der
 ved analyse indeholder 1 mol organisk bundet brom og ca.
 3,5 mol sulfonsyregrupper pr. mol aluminiumphthalocyan og
 30 derfor svarer til formlen (AlPC)Br(SO₃H)₃₋₄ ($\lambda_{\max} = 675 \text{ nm}$).

Analogt med de i eksempel 1b) eller eksempel 3b) beskrevne
 fremgangsmåder, idet der dog i stedet for monochloraluminium-
 phthalocyanin eller monobromaluminiumphthalocyanin anvendes
 tilsvarende mængder monofluor-, monoiod- eller monocyano-alu-

miniumphthalocyanin, fremstilles produkter med tilsvarende sammensætning, nemlig $(AlPC)F(SO_3H)_{3-4}$, $(AlPC)J(SO_3H)_{3-4}$ ($\lambda_{max} = 678 \text{ nm}$) og $(AlPC)CN(SO_3H)_{3-4}$. De fluor-, iod- eller cyanosubstituerede aluminiumphthalocyaniner kan fremstilles analogt med eksempel 3a) på kendt måde ved blandingssyntese ud fra de tilsvarende substituerede phthalsyreforbindelser og usubstituerede phthalsyreforbindelser.

Eksempel 4.

60 dele monochlor-zinkphthalocyanin sættes under god omrøring til 260 rumfangsdele chlorsulfonsyre. Under tilsætningen holdes temperaturen på $20-25^{\circ}\text{C}$ ved udvendig afkøling. Reaktionsblandingen omrøres først i $1/2$ time ved stuetemperatur, derefter forøges temperaturen i løbet af 1 time til $110-115^{\circ}\text{C}$. Efter $1/2$ time hæves reaktionstemperaturen i løbet af 1 time til $130-135^{\circ}\text{C}$, og reaktionsblandingen henstår i 4 timer ved denne temperatur. Derefter afkøles reaktionsblandingen til $70-75^{\circ}\text{C}$, og der tilsættes 125 rumfangsdele thionylchlorid i løbet af 45 minutter. Reaktionsblandingen omrøres i yderligere 1 time ved $85-90^{\circ}\text{C}$, hvorefter reaktionsmassen afkøles til stuetemperatur og hældes ud i en blanding af is og vand. Den kolde sulfochloridsuspension sugefiltreres og vaskes syrefri med isvand.

Den fugtige sulfochloridpasta suspenderes i 1200 dele vand og hydrolyseres ved $50-60^{\circ}\text{C}$ ved tilsætning af natriumhydroxid til natriumsaltet af monochlorzinkphthalocyaninsulfonsyre. Den svagt basiske opløsning indampes til tørhed. På denne måde fås et i vand let opløseligt blåt pulver. Dette produkt svarer til formlen $(ZnPC)Cl(SO_3H)_{3-4}$ ($\lambda_{max} = 670 \text{ nm}$).

Det som udgangsprodukt anvendte monochlorzinkphthalocyanin fremstilles under anvendelse af den kendte urinstoffremgangs- måde ved blandingssyntese af 1 ækvivalent 4-chlorphthalsyreanhydrid med 3 ækvivalenter phthalsyreanhydrid under tilsætning af vandfrit $ZnCl_2$ (analogt eksempel 3a).

På tilsvarende måde fremstilles zinkphthalocyaninsulfonsyrer med formlen $(\text{ZnPC})\text{F}(\text{SO}_3\text{H})_{3-4}$, $(\text{ZnPC})\text{Br}(\text{SO}_3\text{H})_{3-4}$, $(\text{ZnPC})\text{J}(\text{SO}_3\text{H})_{3-4}$ og $(\text{ZnPC})\text{CN}(\text{SO}_3\text{H})_{3-4}$.

Eksempel 5.

- 5 a) I en rørekolbe opvarmes en ensartet blanding af 150 dele urinstof, 20 dele 4-chlorphthalsyre, 44,4 dele phthalsyreanhydrid, 27 dele xylensulfonsyre (isomerblanding), 1 del ammoniummolybdat og 20 dele zinkchlorid langsomt til 150°C . Efter 2 timer hæves temperaturen til $180-190^\circ\text{C}$, og blandingen
- 10 omrøres i yderligere 12 timer. Den afkølede masse findeles, udrøres med 200 rumfangsdele isopropanol og sugefiltreres, hvorefter remanensen vaskes med 200 rumfangsdele acetone. Remanensen udrøres i 800 rumfangsdele fortyndet natriumhydroxidopløsning i 2 timer ved $80-90^\circ\text{C}$, hvorpå der sugefiltreres og vaskes med varmt vand. Derefter udrøres remanensen i fortyndet saltsyre i 2 timer ved $80-90^\circ\text{C}$, hvorpå der sugefiltreres, vaskes syrefrit med vand og tørres. På denne måde fås 34 dele monochlorzinkphthalocyanin (501) i form af et blåt pulver.
- 20 Analogt med den ovenfor beskrevne fremgangsmåde, idet dog 4-chlorphthalsyre erstattes med tilsvarende mængder tetrachlor-, 4-brom-, tetrabrom-, 4-iod- eller diiodphthalsyre, fremstilles nedenstående halogenerede phthalocyaniner (pigmenter):
- 25 (502) Tetrachlorzinkphthalocyanin
(503) Monobromzinkphthalocyanin
(504) Tetrabromzinkphthalocyanin
(505) Monoiodzinkphthalocyanin
(506) Diiodzinkphthalocyanin.
- 30 b) De ifølge a) fremstillede halogenerede phthalocyaninpigmenter (501) til (506) overføres analogt med den ifølge eksempel 4 beskrevne fremgangsmåde i de tilsvarende sulfo-gruppeholdige forbindelser. På denne måde fremstilles følgende forbindelser:

	(511) (ZnPC)Cl(SO ₃ H) ₃₋₄	(λ _{max} = 670 nm
	(512) (ZnPC)Cl ₄ (SO ₃ H) ₃₋₄	(λ _{max} = 672 nm
	(513) (ZnPC)Br(SO ₃ H) ₃₋₄	(λ _{max} = 669 nm
	(514) (ZnPC)Br ₄ (SO ₃ H) ₃₋₄	
5	(515) (ZnPC)J(SO ₃ H) ₃₋₄	
	(516) (ZnPC)J ₂ (SO ₃ H) ₃₋₄	

Eksempel 6

Et stykke bomuldsstof^{*}), som vejer 1 g, og som er tilsmudset med te, behandles ved 55°C under belysning med en 200 W glødelampe^{**}) i 1 time under omrøring med 200 ml af en vandig vaskeflotte, som indeholder 0,75 ppm (AlPC)Cl(SO₃H)₃₋₄ (fremstillet ifølge eksempel 1 eller 2) og 1 g vaskemiddel med følgende sammensætning:

	Natriumdodecylbenzensulfonat	16%
15	Natriumtripolyphosphat	43%
	Natriumsilicat	4%
	Magnesiumsilicat	2%
	Fedtalkoholsulfat	4%
	Natriumcarboxymethylcellulose	1%
20	Natriumsalt af ethylendiamin-tetraeddikesyre	0,5%
	Natriumsulfat	29,5%

Derpå foretages visuel bedømmelse af stofstykket, hvorved det viser sig, at dets lyshed bliver langt over lysheden af det tilsmudsede stof. Det på det ovenfor behandlede stof-
 25 stykke er imidlertid også tydeligt lysere end et stofstykke behandlet under tilsvarende betingelser, idet dog 0,75 ppm rent (AlPC)(SO₃H)₃₋₄ (uden kernebundet chlor) er anvendt som fotoblegemiddel.

Målinger af stofstykkernes lyshedsværdi med et Elrepho-
 30 photometer fra firmaet Zeiss bekræfter den visuelle bedømmelse.

Til de med (AlPC)Cl(SO₃H)₃₋₄ opnåede resultater svarende gode resultater opnås, når man i stedet for sidstnævnte forbindel-

- se anvender $(\text{AlPC})\text{F}(\text{SO}_3\text{H})_{3-4}$, $(\text{AlPC})\text{Br}(\text{SO}_3\text{H})_{3-4}$,
 $(\text{AlPC})\text{J}(\text{SO}_3\text{H})_{3-4}$, $(\text{AlPC})\text{CN}(\text{SO}_3\text{H})_{3-4}$, $(\text{AlPC})\text{Br}_4(\text{SO}_3\text{H})_{3-4}$,
 $(\text{AlPC})\text{Cl}_2(\text{SO}_3\text{H})_{3-4}$, $(\text{AlPC})\text{Cl}_4(\text{SO}_3\text{H})_{3-4}$, $(\text{ZnPC})\text{Cl}_4(\text{SO}_3\text{H})_{3-4}$,
 $(\text{ZnPC})\text{Br}_4(\text{SO}_3\text{H})_{3-4}$, $(\text{ZnPC})\text{Cl}(\text{SO}_3\text{H})_{3-4}$, $(\text{ZnPC})\text{F}(\text{SO}_3\text{H})_{3-4}$,
 5 $(\text{ZnPC})\text{Br}(\text{SO}_3\text{H})_{3-4}$ eller $(\text{ZnPC})\text{J}(\text{SO}_3\text{H})_{3-4}$.

*) Tilsmudsningen af bomuldsstoffet med te gennemføres på følgende måde:

- 15 g te ("Fine Ceylon Fannings Tea") koges i en time i
 600 ml demineraliseret vand, hvorpå der filtreres. De fra-
 10 filtrerede teblade optages i 400 ml demineraliseret vand,
 hvorpå der atter koges i ca. 60 minutter. De to filtrater
 hældes sammen, hvorefter rumfanget indstilles på 1000 ml
 med demineraliseret vand. I denne te behandles 45 g bomulds-
 stof (bleget og udludet) under konstant bevægelse ved 100°C
 15 i 2 1/2 time, hvorefter "farveprocessen" fortsættes på et
 afkølede bad i yderligere 16 timer. Derpå sættes 5 g natri-
 umchlorid til teflotten, og behandlingen fortsættes i 2 1/2
 time ved 100°C . Derefter foretages afkøling, og det tilsmuds-
 de bomuldsstof skylles to gange ved 60°C og tørres ved 100°C .
 20 Derefter vaskes det tilsmudsede stof med en flotte, som in-
 deholder 5 g/l vaskemiddel med den ovenfor anførte sammen-
 sætning ved 90°C i 20 minutter i et flotteforhold på 1:20,
 hvorefter der skylles varmt og koldt og tørres ved 100°C i
 en tørretumbler.

- 25 **) Den anvendte lampe er en "Luxram"-glødelampe 220/230 V,
 200 W E 27, matteret. Lampen er anbragt ca. 10 cm over vaske-
 flotten. Den målte belysningsstyrke er 19000 lux.

Eksempel 7.

- 10 Prøver med en vægt på 1 g af et med et brunt farvestof*)
 30 farvet bomuldsstof sættes til en vaskeflotte, som indeholder
 4 g/l af et vaskemiddel med den i eksempel 6 angivne sammen-
 sætning samt en vis mængde (i vægtprocent, beregnet på stof-
 fets vægt) $(\text{AlPC})\text{Cl}(\text{SO}_3\text{H})_{3-4}$, $(\text{AlPC})\text{Br}(\text{SO}_3\text{H})_{3-4}$,

(AlPC)J(SO₃H)₃₋₄ og til sammenligningsformål (AlPC)(SO₃H)₃₋₄.
 Vægtmængderne fremgår af den efterfølgende tabel 2. Under
 konstant bevægelse af prøverne, som skal bleges, vaskes dis-
 se ved 50°C i 60 minutter ved et flotteforhold på 1:100 og
 5 under belysning med en infrarød lampe^{**}). Derefter skylles
 og tørres prøverne, hvorefter de tørrede prøvers blegnings-
 grad måles ved hjælp af et Elrepho®-photometer fra firmaet
 Zeiss (normlystype D 65, 2 grad normalisagttager, måleblende
 35 mm φ) i form af lyshedsværdier, udtrykt i procent, be-
 10 regnet i forhold til det absolut hvide ifølge CIE-anbefalin-
 af 1.1.1969. De målte værdier er anført i nedenstående ta-
 bel II og er gennemsnitsværdier.

Tabel II.

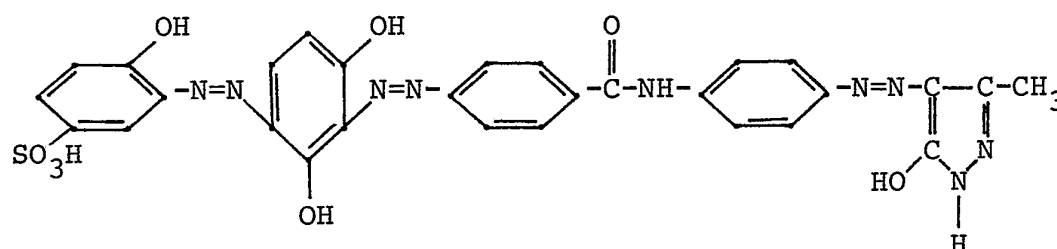
Forsøgsforbindelse	Mængde i vaske- flotten (%)	Lyshedsværdi i %
15 (AlPC)Cl(SO ₃ H) ₃₋₄	0,0035	80,20
(AlPC)Br(SO ₃ H) ₃₋₄	0,002	81,67
(AlPC)J(SO ₃ H) ₃₋₄	0,0023	81,05
(AlPC)(SO ₃ H) ₃₋₄	0,004	80,20
---	---	56,5
20 (= testprøve er ubleget)		

Resultaterne i tabel II viser, at de halogenholdige aluminium-
 phthalocyaninsulfonsyrederivater ved anvendelse i små mæng-
 der giver samme høje eller endog højere blegegrad end den
 til sammenligning anvendte ikke-halogenerede aluminiumphtha-
 25 locyaninsulfonsyre (AlPC)(SO₃H)₃₋₄.

Ved anvendelse af tilsvarende zinkphthalocyaninderivater
 opnås lignende resultater.

*) Farvningen af bomuldsprøverne gennemføres på følgende måde:

150 mg af det i handelen forekommende brune farvestof med
 30 formlen



opløses i 2000 ml vand indeholdende 1 g soda ved en tempera-
tur på 50°C. I denne farveflotte farves 100 g bomuldsstof
(bleget, udludet) under konstant bevægelse, idet badet i
5 løbet af 30 minutter opvarmes til 90°C. Ved 90°C foretages
farvningen i 90 minutter, idet der i løbet af dette tidsrum
tilsættes 20 g glaubersalt i fire lige store portioner med
15 minutters mellemrum.

Når farvningen er afsluttet skylles koldt to gange, hvorpå
10 der foretages forkobring i et bad, som indeholder 0,75 g/l
krystallinsk kobbersulfat og 1 ml/l iseddike, ved 60°C og
et flotteforhold på 1:20 i 20 minutter. Derpå foretages to
gange koldskylning af farvningen, hvorpå der tørres i en
varmluftovn ved 100°C.

15 ***) Den anvendte lampe er en "Philips"-infrarød-lampe (hvid),
220/230 V, 250 W med reflektor, type 13372 E/06. Lampen er
anbragt ca. 15 cm over flotten.

Eksempel 8.

10 g af en ifølge eksempel 7 med brunt farvestof farvet bom-
20 uldsprøve anbringes i 200 ml vand, hvori der er opløst 0,75 mg
(AlPC)Br(SO₃H)₃₋₄, (AlPC)J(SO₃H)₃₋₄ eller (AlPC)Cl(SO₃H)₃₋₄
og 0,2 g natriumtripolyphosphat. Flotten opvarmes under kon-
stant bevægelse til 75°C og holdes i 90 minutter ved denne
temperatur, hvorpå der tilsættes 4 g glaubersalt i fire lige
25 store portioner med 10 minutters mellemrum. Derefter fore-
tages en kortvarig koldskylning af stofprøven, som derefter
tørres i et tørreskab med cirkulerende luft ved 100°C. Alle
de ovenfor beskrevne operationer gennemføres under vidtgående

udelukkelse af lys.

- Til sammenligning behandles en tilsvarende stofprøve, idet der i stedet for 0,75 mg af de ovennævnte halogenerede phthalocyaninsulfonsyrer anvendes den samme mængde af en
- 5 ikke-halogeneret aluminiumphthalocyaninsulfonsyre (ALPC) $(\text{SO}_3\text{H})_{3-4}$.

- De farvede stofprøver fugtes derefter med en pufferopløsning med en pH-værdi på 10 (sammensætning: 0,03 mol/l dinatriumtetraaborat og 0,042 mol/l natriumhydroxid) og belyses
- 10 ved stuetemperatur under en overheadprojektor (transportabel Projector Model 088/88 BH fra firmaet 3M med en lampe af typen 78-8454/3480 fra firmaet General Electric, 240 V, 480 W), idet stofstykkerne er anbragt under en glasplade i en afstand på 30 cm fra lampen (målt belysningsstyrke:
- 15 46000 lux). Til kontrolformål belyses på samme måde et bruntfarvet stofstykke, som ikke er behandlet med et aluminiumphthalocyanin.

- Til bestemmelse af det ved belysningen nedbrudte brune farvestof og mængden af de på stofprøven tilbageblevne phthalocyaninforbindelser bedømmes prøverne farvemetrisk mod juster-
- 20 farvninger. Det viser sig, at med $(\text{ALPC})\text{Cl}(\text{SO}_3\text{H})_{3-4}$, $(\text{ALPC})\text{Br}(\text{SO}_3\text{H})_{3-4}$ og $(\text{ALPC})\text{J}(\text{SO}_3\text{H})_{3-4}$ ved forskellige belysningstider nedbrydes mere brunt farvestof end med ikke-halogeneret aluminiumphthalocyaninsulfonsyre.

- 25 Når man i stedet for aluminiumforbindelserne anvender de tilsvarende, ifølge eksempel 4 eller 5 fremstillede zinkforbindelser eller aluminiumforbindelserne med formlen $(\text{ALPC})\text{Cl}_2(\text{SO}_3\text{H})_{3-4}$, $(\text{ALPC})\text{Cl}_4(\text{SO}_3\text{H})_{3-4}$, $(\text{ALPC})\text{F}(\text{SO}_3\text{H})_{3-4}$, $(\text{ALPC})\text{Br}_4(\text{SO}_3\text{H})_{3-4}$ eller $(\text{ALPC})\text{J}_2(\text{SO}_3\text{H})_{3-4}$, opnås lignende resultater.

30

Eksempel 9.

10 prøver på 1 g af et ifølge eksempel 7 med et brunt farvestof farvet vævet bomuldsstof sættes til en vaskeflotte, som

indeholder 4 g/l af et vaskemiddel med den i eksempel 6 angivne sammensætning samt 0,005 eller 0,01 vægtprocent, beregnet på stofvægten $(\text{ZnPC})\text{Cl}(\text{SO}_3\text{H})_{3-4}$, $(\text{ZnPC})\text{Br}(\text{SO}_3\text{H})_{3-4}$, $(\text{ZnPC})\text{Cl}_4(\text{SO}_3\text{H})_{3-4}$ og til sammenligningsformål $(\text{ZnPC})(\text{SO}_3\text{H})_{3-4}$.

- 5 Under konstant bevægelse af prøverne, som skal bleges, vaskes disse ved 50°C i henholdsvis 60 og 120 minutter ved et flotteforhold på 1:100 og under belysning med en infrarød lampe (se eksempel 12). Derefter skylles og tørres prøverne, hvorpå de tørrede prøvers blegegrad måles ved hjælp af et El-repho[®]-photometer fra firmaet Zeiss (normlystype D 65, 2 grad normalagttager, måleblende 35 mm ϕ) i form af lyshedsværdier (Y), udtrykt i procent, beregnet på det absolut hvide ifølge CIE-rekommandering af 1.1.1969. De opnåede værdier er anført i den efterfølgende tabel III og er gennemsnitsværdier.

15

Tabel III.

Forsøgsforbindelse	Mængde i vaskeflotte (i vægt-%, beregnet på vævningens vægt)	Lyshedsværdier Y i % efter	
		60 minutter	120 minutter
$(\text{ZnPC})(\text{SO}_3\text{H})_{3-4}$	0,005	74,2	75,6
	0,01	76,4	79,0
$(\text{ZnPC})\text{Cl}(\text{SO}_3\text{H})_{3-4}$	0,005	80,6	82,1
	0,01	83,0	85,3
$(\text{ZnPC})\text{Cl}_4(\text{SO}_3\text{H})_{3-4}$	0,005	79,6	82,3
	0,01	82,1	85,3
20 $(\text{ZnPC})\text{Br}(\text{SO}_3\text{H})_{3-4}$	0,005	80,6	83,9
	0,01	81,5	84,7
--	--	50,3	
(= Testprøve er ubleget)			

- Resultaterne i tabel 3 viser, at de halogenholdige zinkphthalocyaninsulfonsyrer giver udtalt højere lyshedsværdier end den til sammenligning anvendte ikke-halogenerede zinkphthalocyaninsulfonsyre. Udtrykt på anden måde kan de halogenholdige for-

25

bindelser anvendes i væsentligt lavere mængder end det ikke-halogenerede produkt til opnåelse af samme eller bedre lyshedsværdi.

Eksempel 10

- 5 Den i eksempel 9 beskrevne vaskeproces gentages, idet dog
 a) den anvendte mængde forsøgsforbindelse er 0,015 vægtprocent, beregnet på bomuldsstoffets vægt, b) den færdige flotte er forbelyst i 30 minutter inden indføringen af bomuldsstoffet, og c) belysningstiden efter tilsætningen af
 10 stoffet (= blegetid) er kun 60 minutter.

Målingen af stoffets blegegrad foretages på samme måde som beskrevet i eksempel 9. I nedenstående tabel IV er de opnåede værdier anført. De enkelte værdier er en gennemsnitsværdi af 10 enkeltmålinger.

15

Tabel IV.

	Forsøgsforbindelse	Lyshedsværdi (Y)
	(ZnPC) (SO ₃ H) 3-4	70,6
	(ZnPC) Cl (SO ₃ H) 3-4	79,4
	(ZnPC) Cl ₄ (SO ₃ H) 3-4	78,2
20	(ZnPC) Br (SO ₃ H) 3-4	77,8
	---	51,1

Resultaterne i tabel 4 viser, at når flotten udsættes for belysning inden den egentlige vaskeproces, opnås der med de halogenerede phthalocyaninsulfonsyrer overraskende væsentligt større lyshedsværdier end med den tilsvarende ikke-halogenerede forbindelse. Denne omstændighed har praktisk betydning, f.eks. når en husmoder tilbereder vaskeflotten og lader den henstå i lys, f.eks. i det fri, uden straks at påbegynde vaskeprocessen. I dette tilfælde giver de halogenerede phthalocyaninforbindelser væsentligt bedre blegevirkning.

30

Tilsvarende gode resultater opnås også med de øvrige i eksempel 1-5 nævnte phthalocyaninforbindelser.

Eksempel 11.

Stofprøver med en vægt på 5 g, som er tilsmudset med rødvin,
 5 (EMPA-testprøve nr. 114, fra Eidgenössischen Materialprüf-
 und Versuchsanstalt, CH-9001 St. Gallen, Unterstrasse 11)
 vaskes ved et flotteforhold på 1:50 ved 50°C i 30 minutter
 i en flotte, som indeholder 5 g/l af et vaskemiddel med den
 i eksempel 6 angivne sammensætning og 0,005 vægtprocent,
 10 beregnet på teststykkets vægt, $(AlPC)(SO_3H)_{3-4}$ eller
 $(AlPC)Br_4(SO_3H)_{3-4}$. Til sammenligning vaskes en stofprøve i
 en flotte, som ikke indeholder phthalocyaninforbindelse.
 Efter vaskningen foretages kortvarig skylning af prøvestyk-
 kerne, som derpå udlægges i 2 timer i middagssolen og fug-
 15 tes flere gange. Derefter bestemmes stofprøvernes blegegrad
 (lyshed) på samme måde som i eksempel 9. De fremkomne lys-
 hedsværdier (Y) er anført i nedenstående tabel V.

Tabel V.

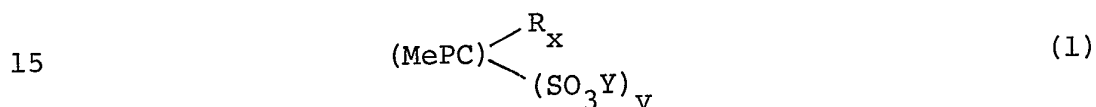
	Vaskeproces	Lyshedsværdier (Y)
20	1) uden phthalocyaninforbindelse	66,2
	2) med 0,005% $(AlPC)(SO_3H)_{3-4}$	79,8
	3) med 0,005% $(AlPC)Br_4(SO_3H)_{3-4}$	83,4
	Testprøve uden vask	43,6

Resultaterne i tabel 5 viser atter, at de halogenerede phthalocyaninsulfonsyrer giver en væsentligt bedre blegevirkning (plet fjernelsesvirkning) end den tilsvarende ikke-halogenerede forbindelse.

P A T E N T K R A V

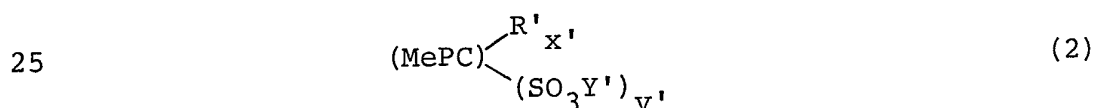
1. Fremgangsmåde til blegning af tekstiler, herunder blegende pletfjernelse fra tekstiler ved behandling med vandopløselige zink- eller aluminiumphthalocyaniner i nærværelse af vand og under bestråling med lys, *k e n d e t e g n e t* ved, at man som vandopløselige zink- eller aluminiumphthalocyaniner anvender sulfonerede zink- eller aluminiumphthalocyaniner, der yderligere er substitueret med neutrale, ikke-vandopløseliggørende grupper, f.eks. med halogenatomer eller pseudohalogener, eller blandinger af sådanne phthalocyaniner.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, *k e n d e t e g n e t* ved, at man som zink- eller aluminiumphthalocyaniner anvender sådanne med formlen



hvor MePC betyder zink- eller aluminiumphthalocyaninringssystemet, Y betyder hydrogen, en alkalimetall-, ammonium- eller aminsaltion, v er et vilkårligt tal mellem 1 og 4, R betyder fluor, chlor, brom, iod eller cyano, og x er et vilkårligt tal mellem 0,1 og 8, idet de i molekylet tilstedeværende grupper R er ens eller forskellige.

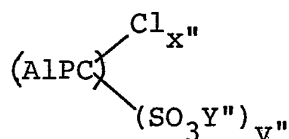
3. Fremgangsmåde ifølge krav 2, *k e n d e t e g n e t* ved, at man som zink- eller aluminiumphthalocyaniner anvender sådanne med formlen



hvor MePC betyder zink- eller aluminiumphthalocyaninringssystemet, fortrinsvis aluminiumphthalocyaninringssystemet, Y' betyder hydrogen, en alkalimetall- eller ammoniumion, v' betyder et vilkårligt tal mellem 1,3 og 4, fortrinsvis mellem 3 og 4,

R' betyder chlor, brom eller iod, og x' er et vilkårligt tal mellem 0,5 og 8, fortrinsvis mellem 0,8 og 4.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 2-3, k e n d e t e g n e t ved, at man anvender et phthalocyanin med formlen (1) eller
5 (2), hvori MePC betyder aluminiumphthalocyaninringsystemet, fortrinsvis et sådant med formlen



10 hvori AlPC betyder aluminiumphthalocyaninringsystemet, x'' er et vilkårligt tal mellem 0,8 og 1,5, v'' er et vilkårligt tal mellem 3 og 4, og Y'' betyder hydrogen eller natrium.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man foretager behandlingen af tekstilerne i et vandigt bad, som indeholder et eller flere af de i krav 1 eller 2-4 definerede, sulfonerede zink- eller aluminiumphthalocyaniner
15 i en koncentration på 0,01-50 mg/l.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 5 til samtidig vaskning og blegning af tekstiler, k e n d e t e g n e t ved, at tekstilerne behandles i en flotte, som foruden den eller de sulfonerede zink- eller/og aluminiumphthalocyaninforbindelser
20 indeholder almindelige vaskemiddelbestanddele.

7. Blegemiddel, herunder blegende pletfjernelsesmiddel, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder en eller flere af de i krav 1-4 definerede, sulfonerede zink- eller/og aluminiumphthalocyaninforbindelser.

- 25 8. Middel ifølge krav 7, k e n d e t e g n e t ved, at det foruden en eller flere af de i krav 2-4 definerede, sulfonerede zink- eller/og aluminiumphthalocyaninforbindelser indeholder et eller flere uorganiske salte, f.eks. NaCl eller Na₂SO₄, samt eventuelt vand.

9. Middel ifølge krav 7, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder en eller flere af de i krav 1 eller 2-4 definerede, sulfonerede zink- eller/og aluminiumphthalocyaninforbindelser og eventuelt almindelige vaskemiddelbestanddele.
10. Vaskemiddel ifølge krav 9, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder en eller flere af de i krav 1 eller 2-4 definerede, sulfonerede zink- eller/og aluminiumphthalocyaninforbindelser, fortrinsvis i en mængde på 0,0005-1,5 vægtprocent, beregnet på det samlede middel, et eller flere organiske detergenter, basiske fyldstofsalte og eventuelt yderligere blegemiddel.
11. Vaskemiddel ifølge krav 9, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder 10-50% af et anionisk, ikke-ionogent, semipolært, amfolytisk eller/og amfoionisk overfladeaktivt stof, 0,005-1% af et i krav 1-4, fortrinsvis i krav 4, defineret, sulfoneret phthalocyanin, 0-80% af et basisk fyldstofsalt, eksempelvis 10-60% af et basisk fyldstofsalt valgt blandt vandopløselige alkalimetallcarbonater, -borater, -phosphater, -polyphosphater, -hydrogencarbonater og -silicater, vandopløselige aminopolycarboxylater, phytater, polyphosphonater og -carboxylater, samt de vandopløselige aluminiumsilicater, og eventuelt andre gængse vaskemiddelbestanddele.