

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer: **0 026 744**
B2

(12)

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45)

Veröffentlichungstag der neuen Patentschrift:
10.10.84

(51)

Int. Cl.³: **C 11 D 3/42, D 06 L 3/12**

(21)

Anmeldenummer: **80810299.0**

(22)

Anmeldetag: **22.09.80**

(54)

Mittel und Verfahren zur Behandlung und Verbesserung des Aussehens von Textilien.

(30)

Priorität: **28.09.79 CH 8789/79**

(73)

Patentinhaber: **CIBA-GEIGY AG, Postfach,
CH-4002 Basel (CH)**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.04.81 Patentblatt 81/14

(72)

Erfinder: **Eckhardt, Claude, Dr., 16, Rue des Jonquilles,
F-68400 Riedisheim (FR)**
Erfinder: **von Rütte, Richard, Dr., Dinkelbergstrasse 42,
CH-4125 Riehen (CH)**

(45)

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
05.05.82 Patentblatt 82/18

(45)

Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung
über den Einspruch:
10.10.84 Patentblatt 84/41

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL

(56)

Entgegenhaltungen:

**EP - A - 0 003 371
CH - D - 1 275 170
DE - A - 2 312 064
DE - A - 2 812 278
DE - A - 2 813 198
DE - A - 2 951 196
DE - A - 2 951 212
GB - A - 1 372 035
NL - A - 7 013 268
US - A - 4 033 718**

**Rundschau, CIBA-GEIGY 1972/2
Tenside Detergents, 16 (1979)4;**

(56)

Entgegenhaltungen: (Fortsetzung)
**Melliand Textilberichte 61 (1980)8;
Bl. PMZ 84**

**Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem
Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die
nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.**

EP 0 026 744 B2

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Mittel zur Verbesserung des Aussehens von gebrauchten, insbesondere verschmutzten Textilien, vor allem Einweich-, Wasch- oder Spülmittel, sowie ein Verfahren zur Verbesserung des Aussehens von Textilien mit Hilfe der erfindungsgemässen Mittel.

Es ist bekannt, dass fotosensibilisierende Verbindungen, d.h. vor allem Farbstoffe, die unter Lichteinwirkung Oxidationsvorgänge katalysieren, zum Bleichen von Textilien eingesetzt werden können. Diese Verbindungen können in Einweich-, Wasch-, Spül- oder anderen Reinigungsmitteln enthalten sein oder sie werden in einem separaten Bleichprozess angewendet. Siehe dazu Britisches Patent 1372036, US Patent 3927967, Deutsche Offenlegungsschriften 26 13936 und 28 12 278. Zur Behandlung der Textilien wird die entsprechende fotosensibilisierende Verbindung bzw. ein eine solche enthaltendes Einweich-, Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel einer wässrigen Flotte zugegeben, in der die zu bleichenden Textilien eingeweicht, gewaschen, gespült oder sonst gereinigt werden. Zur Entfaltung der durch den fotodynamischen Effekt hervorgerufenen Bleichwirkung müssen die Textilien bei der Behandlung mit Licht bestrahlt werden. Es kann dazu eine entsprechende Lampe verwendet oder, besonders vorteilhaft, insbesondere in bezug auf den Energieverbrauch, das Tageslicht zur Bestrahlung herangezogen werden. Die Bestrahlung kann während der Behandlung der Textilien im Bad (z.B. im Bleich-, Einweich-, Wasch- oder Spülbad) oder nach der Behandlung ausserhalb des Bades erfolgen. Hier können die noch feuchten Textilien vor allem dem Sonnenlicht ausgesetzt werden, z.B. während des Trocknens an der Leine. Die Bestrahlung kann auch gegebenenfalls unter mehrmaliger Wiederbefeuchtung der Textilien vorgenommen werden.

Ferner ist bekannt, dass das Aussehen von Textilien deutlich verbessert werden kann, wenn dem Einweich-, Wasch- oder Spülbad, in dem die Textilien behandelt werden, optische Aufheller zugesetzt werden. Siehe dazu Eckhardt et al: «Fluorescent Whitening Agents in Detergents» in Environmental Quality and Safety, Suppl. Vol. IV, Ed. by Coulston & Korte, G. Thieme Verlag Stuttgart 1975. Bei Verwendung von optischen Aufhellern in Einweich-, Wasch- und Spülbädern wird der Weissgrad von weissen Textilien sowie die Farbfrische von gefärbten Textilien erhöht.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass durch eine Kombination von zum Bleichen von Textilien verwendeten fotosensibilisierenden Verbindungen (Fotoaktivatoren) mit ganz bestimmten Typen von optischen Aufhellern in den vorgenannten Textilbehandlungsbädern eine derart markante Verbesserung des Aspektes von angeschnittenen Textilien zu erreichen ist, eine Verbesserung, die weder mit den besten Kombinationen von Fotoaktivatoren allein, noch mit ausgewählten optischen Aufhellern allein, noch

mit Kombinationen der genannten Fotoaktivatoren mit den übrigen, im Handel erhältlichen, bekannten optischen Aufhellern erzielbar ist. Die genannte erfindungsgemässe Kombination führt also zu einem synergistischen Bleich- und Aufhelleffekt.

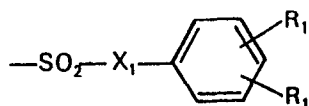
Die vorliegende Erfindung besteht demnach zunächst in einem Mittel zur Verbesserung des Aussehens von gebrauchten, insbesondere verschmutzten Textilien, das 0,0001 bis 1%, vorzugsweise 0,001 bis 0,1% eines Fotoaktivators und 0,005 bis 1,5%, vorzugsweise 0,01 bis 0,5%, bezogen jeweils auf das Gesamtgewicht des Mittels, eines optischen Aufhellers aus der Klasse der Di-styrylbiphenyl-sulfonsäuren und deren Salze und/oder der 4,4'-Bis-(1,2,3-triazol-2-yl)-2,2'-stilben-sulfonsäuren oder deren Salze enthält, wobei auch Gemische von mehreren Aufhellern enthalten sein können, und wobei solche Mittel ausgenommen sind, die eine Kombination aus Zink-phthalocyanitri- und tetrasulfonat und 4,4'-Bis-(2-sulfostyryl)biphenyl enthalten.

Als Fotoaktivator können alle aus der Literatur bekannten Farbstoffe, die einen fotodynamischen Effekt zeigen, eingesetzt werden. Beispiele für solche Farbstoffe sind Eosin, Bengalrosa, Fluorescein, Chlorophyll, metallfreies Porphyrin, Methylenblau, vor allem aber wasserlösliche Phthalocyaninverbindungen, welche letztere in den erfindungsgemässen Mitteln bevorzugt sind.

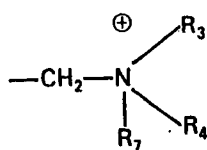
Als wasserlösliche Phthalocyanine können sowohl metallfreie Phthalocyanine als auch Metallkomplexe von Phthalocyaninen verwendet werden. Als Metallkomplexe werden insbesondere jene des Al, Zn, Mg, Ca, Fe, Na, K, vorzugsweise des Al und Zn eingesetzt.

Selbstverständlich können auch Mischungen von Fotoaktivatoren eingesetzt werden, z.B. Mischungen verschiedener Phthalocyaninverbindungen, etwa Mischungen aus wasserlöslichen Zn- und Al-Phthalocyaninen.

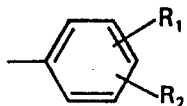
Die nötige Wasserlöslichkeit der in Frage kommenden Phthalocyaninverbindungen kann durch die verschiedensten wasserlöslichmachenden Substituenten bewirkt werden. Derartige Substituenten sind aus der Literatur betreffend Phthalocyaninfarbstoffe, insbesondere Cu- und Ni-Phthalocyaninkomplexe, bekannt. Ausreichend ist die Wasserlöslichkeit eines Phthalocyaninderivates dann, wenn im Behandlungsbad genügend davon in Lösung geht, um auf der Faser eine photodynamisch katalysierte Oxidation zu bewirken. Es kann bereits eine Mindestlöslichkeit von 0,01 g/l ausreichend sein, im allgemeinen ist eine solche von 0,1 bis 20 g/l zweckmässig. Nachstehend sind einige der in Frage kommenden wasserlöslichmachenden Gruppen angeführt, wobei jedoch diese Aufzählung keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt: Sulfo- und Carboxylgruppen und deren Salze sowie Gruppen der Formeln



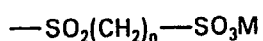
(1)

 $\text{Z}^\ominus$

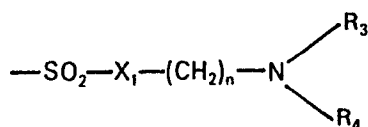
(1b)



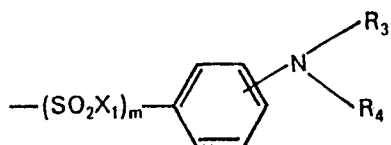
(3)



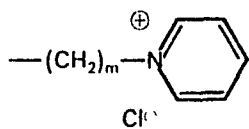
(4a)



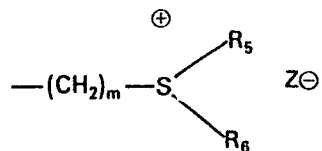
(6)



(8)

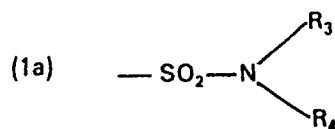
 $\text{Cl}^\ominus$

(10)

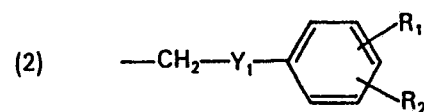
 $\text{Z}^\ominus$

(11)

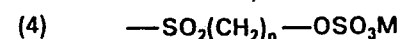
oder



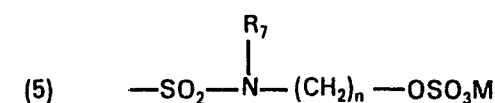
(1a)



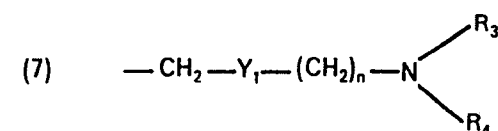
(2)



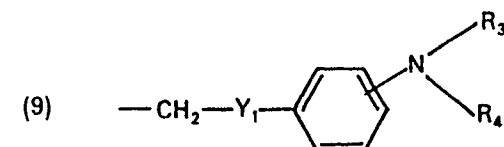
(4)



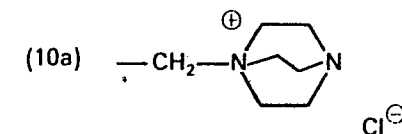
(5)



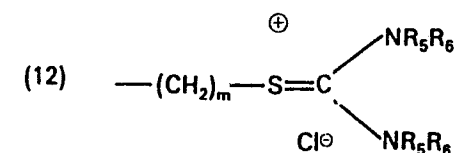
(7)



(9)



(10a)

 $\text{Cl}^\ominus$ 

(12)

 $\text{Cl}^\ominus$

in welchen Formeln

X_1 Sauerstoff, den Rest -Nh- oder -N-Alkyl und R_1 und R_2 unabhängig voneinander Wasserstoff, die Sulfogruppe und deren Salze, die Carboxylgruppe und deren Salze oder die Hydroxylgruppe bedeuten, wobei mindestens einer der Reste R_1 und R_2 für eine Sulfo- oder Carboxylgruppe oder

deren Salz steht,

Y_1 Sauerstoff, Schwefel, den Rest -NH- oder -N-Alkyl,

R_3 und R_4 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Hydroxyalkyl, Cyanoalkyl, Sulfoalkyl, Carboxyalkyl oder Halogenalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, unsubstituiertes oder

mit Halogen, Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Sulfo oder Carboxy substituiertes Phenyl oder R_3 und R_4 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gesättigten 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring, der zusätzlich noch ein Stickstoff- oder Sauerstoffatom als Ringglied enthalten kann, R_5 und R_6 unabhängig voneinander einen gegebenenfalls substituierten Alkyl- oder Aralkylrest, R_7 eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoff, M ein Alkalimetall- oder Ammoniumion, $Z^\ominus$ ein Anion wie z.B. ein Chlor-, Brom-, Alkyl- oder Arylsulfation, n eine ganze Zahl von 2 bis 12 und m 0 oder 1 bedeuten.

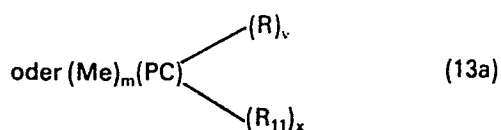
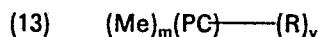
In obigen Formeln bedeuten X_1 und Y_1 vorzugsweise -NH- oder -N-Alkyl. Halogen steht vorzugsweise für Chlor oder Brom, insbesondere für Chlor. Unter den 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ringen ($R_3 + R_4$) sind der Morpholin-, Piperidin-, Pyrazolidin-, Piperazin- und Oxazolidinrest bevorzugt.

Die Anzahl der im Molekül vorhandenen Substituenten wird durch die Erreichung einer ausreichenden Wasserlöslichkeit bestimmt. Sofern mehrere wasserlöslichmachende Gruppen im Molekül vorhanden sind, können diese gleichartig oder verschieden sein. Wie in der Phthalocya-

ninchemie üblich, muss der Substitutionsgrad nicht unbedingt ganzzahlig sein, da von der Herstellungsmethode, z.B. Sulfonierung her nicht immer einheitliche Produkte entstehen. Im allgemeinen beträgt die Gesamtzahl an wasserlöslichmachenden Substituenten pro Molekül zwischen 1 und 4.

Neben den wasserlöslichmachenden Gruppen können die in den erfindungsgemässen Mitteln verwendbaren Phthalocyanine auch noch andere Substituenten enthalten, zum Beispiel in der Farbstoffchemie übliche Reaktivreste, wie etwa Chlorpyrazin-, Chlorpyrimidin- und vor allem Chlortriazinreste. Aber auch beliebige andere Substituenten können neben den wasserlöslichmachenden Gruppen vorhanden sein, und zwar höchstens in einer Zahl, dass durch sie die geforderte Wasserlöslichkeit nicht unterschritten wird. Sie können aber auch nur in sehr geringen Mengen vorhanden sein, beispielsweise etwa 0,1 Mol pro Mol Phthalocyaninverbindung. Als derartige Substituenten kommen beispielsweise in Frage: Halogenatome (inklusive F und J), Cyano, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenyl und andere in der Phthalocyaninchemie übliche Substituenten. Bevorzugt als zusätzliche Substituenten sind Fluor, Chlor, Brom, Jod und Cyano, vor allem Chlor.

Besonders geeignet als Fotosensibilisator ist ein wasserlösliches Phthalocyanin der Formel

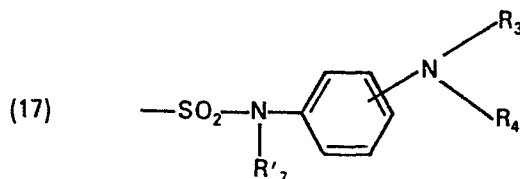
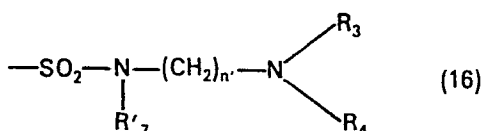
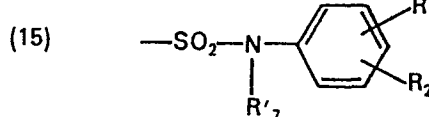


worin

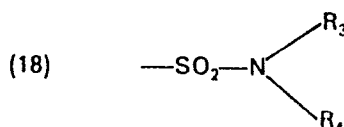
PC für das Phthalocyaninringsystem steht, v einen beliebigen Wert zwischen 1 und 4 hat, Me Zn, Fe (II), Ca, Mg, Na, K oder Al X, vorzugsweise Zn oder Al X, wobei X für ein Anion, insbe-

sondere für ein Halogenid-, Sulfat-, Nitrat-, Acetat- oder Hydroxylion steht, m 0 oder 1,

R eine Gruppe der Formel



oder



darstellen, worin

Y Wasserstoff, ein Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminion,

R' Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

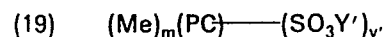
n' eine ganze Zahl von 2 bis 6,

R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, die Sulfogruppe und deren Salze, die Carboxylgruppe und deren Salze oder die Hydroxylgruppe, wobei mindestens einer der Reste R₁ und R₂ für eine Sulfo- oder Carboxylgruppe oder deren Salz steht und

R₃ und R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Hydroxyalkyl, Cyanoalkyl, Sulfoalkyl, Carboxyalkyl oder Halogenalkyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylteil oder Phenyl oder R₃ und R₄ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gesättigten 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring, der zusätzlich noch ein Stickstoff- oder Sauerstoffatom als Ringglied enthalten kann,

bedeuten, wobei, wenn mehrere Reste R im Molekül vorhanden sind, diese gleich oder verschieden sein können, und worin R₁₁ Fluor, Chlor, Brom, Jod oder Cyano und x einen beliebigen Wert zwischen 0,1 und 4 darstellen, wobei die im Molekül vorhandenen R₁₁ gleich oder verschieden sein können.

Bevorzugte Fotoaktivatoren in erfindungsgemässen Mitteln sind sauer substituierte Phthalocyaninderivate und deren Metallkomplexe, vor allem solche, die mit Sulfo und/oder Carboxylgruppen substituiert sind, vor allem aber sulfonierte Phthalocyanine und deren Metallkomplexe, insbesondere solche der Formel



worin

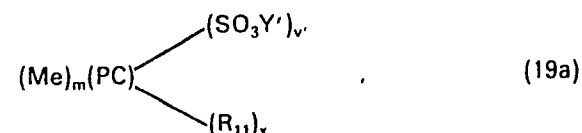
PC für das Phthalocyaninringsystem steht,

Y' Wasserstoff, ein Alkalimetall- oder Ammoniumion,

v' eine beliebige Zahl zwischen 1,3 und 4 (den Sulfonierungsgrad),

m 0 oder 1, insbesondere 1, und

Me Zn, Fe(II), Ca, Mg, Na, K oder Al X, vorzugsweise Zn oder Al X bedeuten, wobei X für ein Anion, insbesondere ein Halogenid-, Sulfat-, Hydroxyl- oder Acetation steht, sowie solche der Formel



worin

PC für das Phthalocyaninringsystem steht,

Y' Wasserstoff, ein Alkalimetall- oder Ammoniumion,

v' eine beliebige Zahl zwischen 1,3 und 4 (den Sulfonierungsgrad),

m 0 oder 1, insbesondere 1,

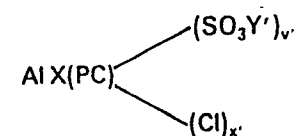
R₁₁ Fluor, Chlor, Brom, Jod oder Cyano,

x eine beliebige Zahl zwischen 0,1 und 4, vorzugs-

weise zwischen 0,5 und 4, insbesondere zwischen 0,8 und 3, wobei die Reste R₁₁ gleich oder verschieden sein können, und

Me Zn, Fe(II), Ca, Mg, Na, K oder Al X, vorzugsweise Zn oder Al (X) bedeuten, wobei X für ein Anion, insbesondere ein Halogenid-, Sulfat-, Hydroxyl- oder Acetation steht.

Weitere bevorzugte Photoaktivatoren in erfindungsgemässen Mitteln entsprechen der Formel



oder Mischungen von solchen Al-Phthalocyaninen, worin

X ein Anion, insbesondere ein Halogenid-, Sulfat-, Hydroxyl-, oder Acetation, Y' Wasserstoff, ein Alkalimetall- oder Ammoniumion, R₁₁ Fluor, Chlor, Brom, Jod oder Cyano, v' eine beliebige Zahl zwischen 1, 3 und 4 (Sulfonierungsgrad) und x' null oder eine beliebige Zahl zwischen 0,5 und 4 bedeuten.

Im Falle von Aluminiumkomplexen enthält das Molekül zur Absättigung der dritten Valenz des Aluminiumions noch ein Anion X, das für die Bleichwirkung nicht von Bedeutung ist. Dieses Anion ist meist mit jenem der Aluminiumverbindung identisch, die zur Herstellung des Komplexes benutzt wurde.

Besonders bevorzugt als Fotoaktivatoren sind Aluminium- und Zinkphthalocyanin-di-, -tri- und tetrasulfonate und deren Salze, die gegebenenfalls noch einen zusätzlichen Substituenten, z.B. ein Halogen, insbesondere Chlor, enthalten.

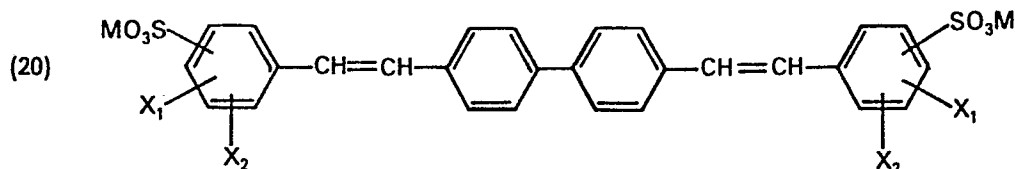
Methoden für die Herstellung aller vorstehend erwähnten wasserlöslichen Phthalocyaninverbindungen sind in den deutschen Offenlegungsschriften 28 12 261 und 28 12 278 beschrieben. Alle in diesen beiden Offenlegungsschriften geoffenbarten Phthalocyaninverbindungen können als Fotoaktivatoren in den erfindungsgemässen Mitteln eingesetzt werden.

Phthalocyaninverbindungen, die als Photoaktivator in erfindungsgemässen Mitteln enthalten sind und die neben den wasserlöslichmachenden Gruppen noch andere Substituenten enthalten, können ebenfalls nach üblichen Methoden erhalten werden. Beispielsweise können diese Substituenten bereits in den für den Aufbau des Phthalocyaninringgerüsts verwendeten Ausgangsmaterialien (z.B. Phthalsäureanhydrid, Phthalodinitril oder -imid) vorhanden sein. Nach erfolgreichem Aufbau des nunmehr entsprechend substituierten, gegebenenfalls bereits metallisierten Phthalocyanins können die wasserlöslichmachenden Gruppen eingeführt werden (z.B. durch Sulfonierung), sofern diese nicht bereits auch in den Ausgangsmaterialien vorhanden waren. Manche Substituenten können auch in das bereits aufgebaute Phthalocyaninringsystem eingeführt werden, z.B. durch Chlorierung, Bromierung oder Jodierung (R₁₁ = Cl, Br, J). Die wasserlöslichmachenden Substituenten können vorher oder vor-

zugsweise nachher eingeführt werden, z.B. durch Sulfonierung, Sofern der Aufbau des Phthalocyaninringsystems aus Phthalsäureanhydrid oder Phthalodinitril in Gegenwart von Chloriden, z.B. AlCl_3 , ZnCl_2 u.a. durchgeführt wird, entstehen bereits chlorierte Phthalocyanine, besonders mit einem Chlorgehalt von 0,5–1,5 Mol Chlor pro Mol Phthalocyanin. In solche Produkte können die wasserlöslichmachenden Gruppen ebenfalls nachträglich eingeführt werden, beispielsweise

durch Sulfonierung. Für die Herstellung von gemischt substituierten Phthalocyaninverbindungen können die erwähnten Methoden in geeigneter Weise kombiniert werden. Alle Verfahren sind in der Phthalocyaninchemie wohl bekannt und dort ausführlich beschrieben.

Als Aufheller aus der Klasse der Distyrylbiphenyl-sulfonsäuren, die in den erfindungsgemässen Mitteln enthalten sind, seien vor allem solche der Formel

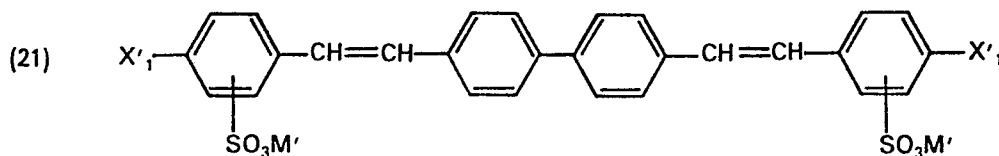


erwähnt, worin X_1 Wasserstoff, Chlor, Brom oder Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 C-Atomen, X_2 Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen und M Wasserstoff, ein Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminsatzion bedeuten.

Von den Alkalimetallionen M in Formel (20) sind Na und K bevorzugt. Als Aminsatzionen M kommen hauptsächlich solche der Formel $\text{-HNR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ in Betracht, worin R_1 und R_2 Wasser-

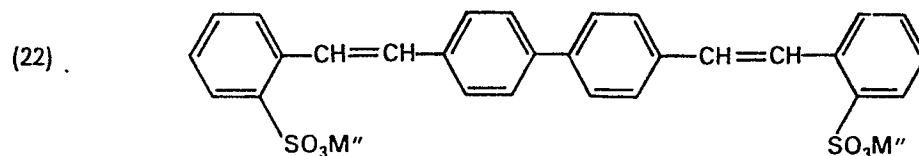
stoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl und R_3 gegebenenfalls substituiertes Alkyl bedeutet. Von den substituierten Alkylresten, die vorzugsweise 1 bis 4 C-Atome im Alkylteil aufweisen, sind Hydroxyalkyl, Cyanoalkyl, Halogenalkyl und Benzyl besonders zu erwähnen. Bevorzugt steht M für Wasserstoff, Natrium, Kalium oder Ammonium.

Bevorzugt werden Aufheller der Formel



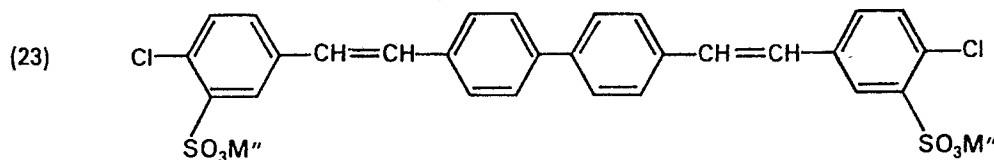
eingesetzt, worin $X'1$ Wasserstoff oder Chlor und M' Wasserstoff, Natrium, Kalium oder Ammonium-

um bedeuten, insbesondere der Aufheller der Formel



worin M'' Wasserstoff, Natrium oder Kalium bedeutet.

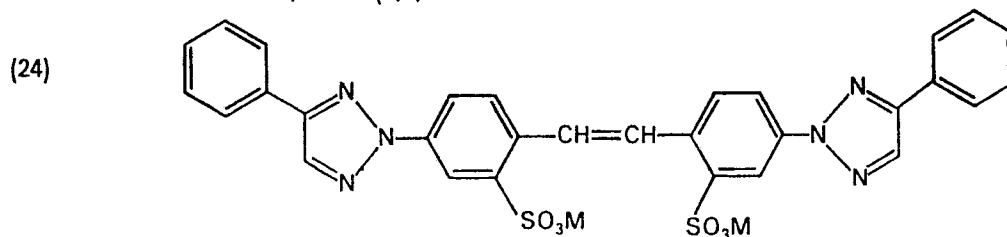
Aber auch der Aufheller der Formel



worin M'' Wasserstoff, Natrium oder Kalium bedeutet, liefert in den erfindungsgemässen Mitteln gute Ergebnisse.

Als Aufheller aus der Klasse der 4,4'-Bis-(1,2,3-

triazol-2-yl)-2,2'-stilben-sulfonsäuren, die ebenfalls in erfindungsgemässen Mitteln enthalten sind, sei besonders der Aufheller der Formel



erwähnt, worin M Wasserstoff, ein Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminsäure bedeutet. Für den Substituenten M gelten die oben angeführten Definitionen.

Es können selbstverständlich auch Mischungen der vorgenannten Aufheller den erfindungsgemässen Mitteln einverleibt werden, insbesondere Mischungen der Aufheller der Formeln (22) und (24), aber auch Mischungen der Aufheller der Formeln (22) und (23).

Weiterhin können neben den genannten erfindungswesentlichen Aufhellern auch noch Aufheller aus anderen Klassen in den erfindungsgemässen Mitteln enthalten sein.

Die erfindungsgemässen Mittel, die zur Verbesserung des Aussehens von gebrauchten, insbesondere verschmutzten Textilien verwendet werden, sind zum Beispiel Einweich-, Wasch-, Spül- oder andere Reinigungsmittel. Demgemäss enthalten die erfindungsgemässen Mittel neben Aufheller und Fotoaktivator als Ergänzung auf 100% Bestandteile, wie sie in derartigen Mitteln üblich sind. Im allgemeinen sind derartige Bestandteile vor allem anionische, nicht-ionische oder Mischungen aus anionischen und nicht-ionischen oberflächenaktiven Substanzen.

Erfindungsgemässe Waschmittel, die flüssig oder fest sein können, enthalten vorzugsweise neben Aufheller und Fotoaktivator ein organisches Detergens oder Gemische mehrerer Detergentien (vorzugsweise anionische und/oder nicht-ionische), sogenannte «Builder» (im Fall von festen Waschmitteln), Redepositionsinhibitoren und gegebenenfalls Schaumstabilisatoren, Enzyme, Antimikrobika, Parfüme, zusätzliche Bleichmittel und/oder zusätzliche optische Aufheller sowie Wasser (vor allem im Falle von flüssigen Waschmitteln).

Im einzelnen können die erfindungsgemässen Waschmittel enthalten:

Bekannte Mischungen von Waschaktivsubstanzen wie beispielsweise Seife in Form von Schnitzeln und Pulver, Synthetika, lösliche Salze von Sulfonsäurehalbestern höherer Fettalkohole, höher und/oder mehrfach alkylsubstituierten Arylsulfonsäuren, Sulfocarbonsäureester mittlerer bis höherer Alkohole, Fettsäureacylaminoalkyl- oder -aminoarylglycerinsulfonate, Phosphorsäureester von Fettalkoholen, nicht-ionische Tenside, usw. Als Aufbaustoffe für feste Waschpulver, sogenannte «Builders», kommen z.B. Alkalipoly- und -polymetaphosphate, Alkalipyrophosphate oder Aluminosilikate, Alkalisalze der Carboxymethylcellulose und andere «Soilredpositioninhibitoren», ferner Alkali- und Erdalkalisilikate, Alkalicarbonat, Alkalisulfat, Alkaliborat, Alkaliliporat, Alkalipercarbonate, Nitrilotriessigsäure, Äthylendiaminotetraessigsäure, Schaumstabilisatoren wie Alkanolamide höherer Fettsäuren, in Betracht. Ferner können in Waschmitteln beispielsweise enthalten sein: Bleichmittel wie Perverbindungen, z.B. Perborate, Percarbonate usw., chlorabspaltende Substanzen, antistatische Mittel, rückfettende Hautschutzmittel wie

Lanolin, Enzyme, Antimikrobika, Parfüme, zusätzliche optische Aufheller und Bleich-Aktivatoren wie Tetraacetyläthylendiamin oder Tetraacetyl-glycoluril sowie Wasser.

5 Erfindungsgemässe Einweichmittel enthalten neben Aufheller und Fotoaktivator ähnliche Bestandteile wie sie vorstehend für die entsprechenden Waschmittel angeführt sind. Eventuell können Einweichmittel Enzyme in grösseren Mengen enthalten als entsprechende Waschmittel.

10 Erfindungsgemässe Spülmittel enthalten neben Aufheller und Fotoaktivator Bestandteile, wie sie in üblichen Spülmitteln verwendet werden, z.B.:

Als Aktivsubstanz (Weichmacher) ein oder mehrere dialkylierte Di-(nieder-alkyl)-ammoniumsalze, vorzugsweise Dialkyldimethylammoniumsalze, beispielsweise Dimethyl-distearylammoniumchlorid, oder/und Imidazoliumderivate, beispielsweise 1-Methyl-2-heptadecyl-3- β -stearyl-amidoethyl-imidazolium-methosulfat. Meist enthalten derartige Spülmittel etwa 5% eines derartigen Weichmachers. Ferner enthalten sie in der Regel ein oder mehrere nicht-ionogene(s) Tensid(e) (z.B. 0,1 bis 1%), wie sie auch in Waschmitteln verwendet werden (siehe oben). Fakultativ kann noch Parfüm, ein weisses Pigment (z.B. TiO_2), Puffersubstanzen und ein Farbstoff (z.B. einige ppm) zugegeben werden. Im Falle der erfindungsgemässen Spülmittel kann der Fotoaktivator gleichzeitig als Farbstoff fungieren. Als Viskositätsregler wird den Spülmitteln meist noch ein Elektrolyt (z.B. ein Alkalimetallsalz) zugesetzt. Die Ergänzung auf 100% besteht in der Regel aus Wasser oder einer Mischung aus Wasser und einem Alkohol, vorzugsweise Isopropanol.

Es ist noch zu erwähnen, dass der Salzgehalt (z.B. Na-Sulfat) in den erfindungsgemässen Mitteln einen bestimmten Einfluss auf die Wirksamkeit des Fotoaktivators hat. Durch Variation des Salzgehaltes kann daher eine optimale Wirkung des Fotoaktivators eingestellt werden.

45 Wie bereits erwähnt, können weitere Schmutzentfernungsmittel in den erfindungsgemässen Mitteln (wie z.B. Perborat oder Enzyme) die Effizienz der Fotoaktivatoren erhöhen.

Die erfindungsgemässen Mittel können problemlos durch alle in der Waschmittelindustrie üblichen Verfahren hergestellt werden, seien es flüssige Formulierungen oder Pulver bzw. Granulate. Insbesondere die gute Hitzebeständigkeit der erfindungswesentlichen Komponenten erlaubt es, sie auch dem Slurry von Waschpulvern zuzugeben, welcher durch Sprühtrocknung getrocknet werden kann.

Die Erfindung betrifft ferner wässrige Einweich-, Wasch- oder Spülflotten, die 0,001 bis 100 ppm, vorzugsweise 0,01 bis 10 ppm eines Fotoaktivators und 0,05 bis 150 ppm, vorzugsweise 0,1 bis 50 ppm, jeweils bezogen auf die Gesamtflotte, eines optischen Aufhellers aus der Klasse der Distyrylbiphenyl-sulfonsäuren und deren Salze oder/und der 4,4'-Bis-(1,2,3-triazol-2-yl)-2,2'-

stilben-sulfonsäuren oder deren Salze enthalten, wobei auch Gemische von mehreren Aufhellern enthalten sein können, und wobei solche Einweich-, Wasch- und Spülflotten ausgenommen sind, die eine Kombination aus Zinkphthalocyanintri- und tetrasulfonat und 4,4'-Bis-(2-sulfo-2-styryl)biphenyl enthalten.

Aufheller und Fotoaktivatoren in den erfindungsgemässen Flotten sind dieselben, wie sie vorstehend für die erfindungsgemässen Mittel definiert worden sind. Die erfindungsgemässen Flotten werden z.B. durch Auflösen bzw. Dispergieren der erfindungsgemässen Mittel in Wasser erhalten. Alternativ können jedoch die einzelnen Bestandteile einzeln oder in Gruppen in Wasser gelöst oder dispergiert werden, worauf die erfindungsgemässen Flotten entstehen. Beispielsweise kann ein bekanntes Einweich-, Wasch- oder Spülmittel zu einer entsprechenden Flotte verarbeitet und nachträglich der (die) Fotoaktivator(en) und der (die) Aufheller in der oben definierten Menge zugegeben werden. Wesentlich ist, dass in den fertigen Flotten Fotoaktivator und Aufheller in der angegebenen Konzentration enthalten sind.

Die Erfindung betrifft schliesslich auch ein Verfahren zur Verbesserung des Aussehens von gebrauchten, insbesondere verschmutzten Textilien, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Textilien in Gegenwart von Sauerstoff mit einer Flotte behandelt, die ein erfindungsgemässes Mittel enthält und die Textilien direkt in der Flotte oder in nassem Zustand ausserhalb der Flotte mit Licht bestrahlt.

Die Textilien werden dazu in einer erfindungsgemässen wässrigen Flotte (wie vorstehend beschrieben) eingeweicht, gewaschen bzw. gespült.

Die zur Entfaltung der Wirkung des Fotoaktivators nötige Belichtung kann mit einer künstlichen Lichtquelle, die Licht z.B. im sichtbaren und/oder infraroten Bereich liefert (z.B. Glühlampe, Infrarotlampe), erfolgen, wobei das Bad direkt bestrahlt werden kann, sei es durch eine Lichtquelle innerhalb des Behälters, in dem sich die Flotte befindet (z.B. Lampe in der Waschmaschine), sei es durch eine Lichtquelle ausserhalb des Behälters. Ebenso kann die Bestrahlung aber auch erst nach der Entnahme der Textilien aus dem Behandlungsbad erfolgen. In diesem Fall sollen die Textilien jedoch noch feucht sein bzw. sie müssen nachträglich wieder befeuchtet werden. Als Lichtquelle kann aber auch Sonnenlicht dienen, wobei bevorzugt die Textilien nach der Behandlung im Wasch- bzw. Bleichbad in feuchtem Zustand dem Sonnenlicht ausgesetzt werden. Vorzugsweise kann die Belichtung der Textilien durch das Tageslicht während der Trocknung, z.B. an einer Wäscheleine, erfolgen.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird zweckmässigerweise bei Temperaturen im Bereich von etwa 10 bis 100, insbesondere von 10 bis 85°C, während eines Zeitraumes von 15 Minuten bis 5 Stunden, vorzugsweise 15 Minuten bis 60 Minuten, ausgeführt.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

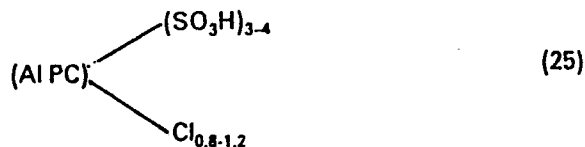
Beispiel 1

Ein Waschmittelslurry, bestehend aus 50 Teilen deionisiertem Wasser und 50 Teilen eines Waschmittels folgender Zusammensetzung wird hergestellt:

	%
Lineares Natrium-alkylbenzolsulfonat (Kettenlänge des Alkylrests: C _{11,5})	8,0
Talgalkohol-tetradekan-äthylenglykoläther (14 ÄO)	2,9
Natrium-Seife (Kettenlängen C ₁₂₋₁₆ :13-26% C ₁₈₋₂₂ :74-87%)	3,5
Natrium-triphsphat	43,8
Natrium-silikat (SiO ₂ :Na ₂ O=3,3:1)	7,5
Magnesium-silikat	1,9
Carboxymethylcellulose	1,2
Äthylendiamin-tetraacetat	0,2
Natriumsulfat, gesamt	21,2
Fotoaktivator	0,03% oder 0,07%
optischer Aufheller	0 oder 0,13%
Wasser	ad 100%

Als Fotoaktivator wird das Aluminium-phthalocyanin-tetrasulfonat, im folgenden als AIPCS bezeichnet, in einer Konzentration von 0,03%, bezogen auf das Waschmittelgewicht, verwendet. In einigen Versuchen wird auch das Zinkphthalocyanin-tetrasulfonat, im folgenden als ZnPCS bezeichnet, in einer Konzentration von 0,07% eingesetzt.

Weiterhin wird als Fotoaktivator statt Aluminiumphthalocyanin-tetrasulfonat ein Aluminiumphthalocyanin der Formel



(Al PC) = unsubstituiertes Aluminiumphthalocyanin) eingesetzt (Konzentration ebenfalls 0,03%). Die Ergebnisse mit diesem Fotoaktivator sind praktisch identisch mit jenen, die beim Einsatz von AIPCS erzielt werden. Im folgenden (Beispiele 1 bis 6) ist unter der Bezeichnung AIPCS immer auch die Verbindung der Formel (25) zu verstehen.

Es werden verschiedene Aufhellertypen ge-

prüft, alle in einer Konzentration von 0,134% Wirksubstanz, bezogen auf das Waschmittelgewicht.

Fotoaktivator und Aufheller werden dem oben definierten, diese beiden Komponenten noch nicht enthaltenden Waschmittelslurry unter weitgehendem Lichtabschluss zugegeben und im Trockenkasten und einem Vakuum von ca. 400 Torr bei 80°C während 4 Stunden getrocknet. Die erhaltenen Waschmittel-Krusten werden dann durch ein Sieb gepresst, unter welchem sich ein anderes Sieb befindet, so dass ein gleichkörniges Waschpulver erzeugt wird.

Als Testsubstrate werden Lappen aus gebleichtem Baumwollgewebe verwendet, die folgendermassen angeschmutzt worden waren:

a) 1 Teil Fruchtsaft aus dem Handel (unvergoren, ohne Zuckerzusatz, ohne Wasserzusatz, pasteurisiert) wird mit 1 Teil deionisiertem Wasser verdünnt. Das Baumwollgewebe wird darin während 45 Minuten in einem Flottenverhältnis von 1:20 behandelt und ohne Spülung bei 60°C getrocknet. Als Fruchtsäfte wurden verwendet: Kirschchen-, Holunder-, Brombeer-, Johannisbeer- und Heidelbeersaft.

b) 10 g Tee werden in 1 Liter deionisiertem Wasser gekocht und filtriert. Im Extrakt werden Baumwollstreifen behandelt (2 Stunden kochend, dann 17 Stunden im abkühlenden Bad),

gespült, zentrifugiert und warm getrocknet. Nach 1 Woche Lagerung werden die Testlappen für die Prüfung benutzt.

5 c) EMPA-Testgewebe (Art. 103, Serie 23) = mit Blut angeschmutztes Baumwollgewebe.

d) EMPA-Testgewebe (Art. 103, Serie 23) = mit Rotwein angeschmutztes Baumwollgewebe.

10 Teststreifen aus den eben beschriebenen angeschmutzten Geweben werden je in einer Flotte, enthaltend 4 g pro Liter des oben definierten Waschmittels bei einem Flottenverhältnis von 1:20 während 30 Minuten bei 50°C gewaschen, dann kurz gespült und schleuderfeucht am Tageslicht an einer Leine aufgehängt und während 15 6 Stunden trocknen gelassen (entspricht ca. 250 Langley). Alle 40 Minuten wird mit einer alkalischen Lösung (pH 9, entspricht jenem der Waschflotte) besprüht. Dies ist eine für die Fotoaktivatoren typische Anwendungsart. Die 20 Waschversuche werden unter Variation des Fotoaktivators und/oder des optischen Aufhellers durchgeführt, wobei für jede Anschmutzungsart alle zu vergleichenden Versuche parallel und gleichzeitig durchgeführt werden. Aus der folgenden Tabelle I ist zu entnehmen, welche Zusammensetzung das Waschmittel bezüglich Fotoaktivator und optischem Aufheller aufweist (Kombinationen Fotoaktivator/Aufheller).

Tabelle I

Kombination	Fotoaktivator	optischer Aufheller
(1)	0%	0%
(2)	0,03% AIPCS	0,13% Na-Salz des 4,4'-Bis-(2-sulfoäthyl)-diphenyls (Aufheller A)
(3)	0,03% AIPCS	0,13% K-Salz der 4,4'-Bis-(4-phenyl-1,2,3-triazol-2-yl)-2,2'-stilben-disulfonsäure (Aufheller B)
(4)	0,03% AIPCS	0,13% Na-Salz der 4,4'-Bis-(2"-anilino-4"-methylamino-1",3",5"-triazin-6"-yl-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure (Aufheller C)
(5)	0,03% AIPCS	0,13% Na-Salz der 4,4'-Bis-(2"-anilino-4"-morpholino-1",3",5"-triazin-6"-yl-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure (Aufheller D)
(6)	0,03% AIPCS	0,13% Na-Salz der 4,4'-Bis-(2"-anilino-4"-methyläthanolamino-1",3",5"-triazin-6"-yl-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure (Aufheller E)
(7)	0,03% AIPCS	0%
(8)	0,07% ZnPCS	0,13% Aufheller B
(9)	-	0,13% Aufheller B
(10)	0,07% ZnPCS	-

Im Rahmen des Beispiels 1 wurden nur die Kombinationen (1) bis (7) geprüft. Für alle Gewebe mit den oben genannten Anschmutzungen ergeben die Versuche folgendes Bild:

Mit Versuch (1) (ohne Zusatz) werden mehr oder weniger bescheidene Schmutzentfernungen erreicht.

Versuch (7) (mit AIPCS, ohne Aufheller) ergibt deutliche Bleicheffekte.

Versuche (4), (5) und (6) (mit AIPCS und diversen Aufhellern, die üblicherweise in der Waschmittelindustrie verwendet werden) ergeben gegenüber Versuch (7) bei jeder Anschmutzungsart eine bestimmte Nuancen-Änderung, die als eine Spur bis mässig heller bezeichnet werden kann. Untereinander verglichen, sind keine nennenswerten Unterschiede zwischen den Versuchen (4), (5) und (6) festzustellen.

Die Versuche ② und ③ dagegen liefern bei jeder Anschmutzungsart die deutlich besten Resultate in bezug auf Farbentfernung und Helligkeit der behandelten Testgewebe.

Beispiel 2

Es werden dieselben Waschmittelkompositionen unter denselben Prüfbedingungen wie in Beispiel 1 verwendet. Gewaschen wird jedoch ein Baumwollgewebe, das gemäss Beispiel 9 der Deutschen Offenlegungsschrift 28 12 278 mit einem braunen Farbstoff angeschmutzt wurde. Aufgrund der damit erzielten egalieren Färbung werden sehr gut reproduzierbare Bleichresultate erhalten.

Die Ergebnisse entsprechen den Resultaten aus Beispiel 1 mit den anderen Anschmutzungsarten. Die Lappen können nach dem Waschen in 4 Gruppen aufgeteilt werden

- Nur mässig aufgehellt: Kombination ① (ohne Zusatz)
- gut aufgehellt: Kombination ⑦ (nur AIPCS)
- gut aufgehellt, mit etwas hellerer Nuance als

⑦: Kombinationen ④, ⑤ und ⑥ (AIPCS + diverse Aufheller)

- bei weitem beste Aufhellungen: Kombinationen ② und ③.

Beispiel 3

Mit dem Ziel, die Effekte zu quantifizieren, werden anhand einer in erfindungsgemässen Mitteln enthaltenen Aufheller-Verbindung, nämlich des Aufhellers B (siehe Tabelle I) verschiedene Varianten unter gleichen Bedingungen wie in Beispiel 2 geprüft. Die Bewertung erfolgt jedoch nicht nur visuell, sondern auch farbmétrisch. Die Lappen werden nach der Wäsche am Farbmessgerät RFC 3 (Fa. Zeiss) mit den 21 Filtern gemessen. Der Weissgrad nach der Weissformel von Ganz (Siehe Fluorescent Whitening Agents, Kap. V/2 in Environmental Quality and Safety, Ed. by Coulston & Korte, G. Thieme Verlag Stuttgart) wird bestimmt. Geprüft werden die in der folgenden Tabelle II angeführten Kombinationen (vgl. auch Tabelle I). Die erreichten Weissgrade sind ebenfalls in der nachfolgenden Tabelle II zusammengefasst.

Tabelle II

Kombination		Weissgrad	Verbesserung gegenüber ①
③	0,03% AIPCS + 0,13% Aufheller B	59	197
⑥	0,07% ZnPCS + 0,13% Aufheller B	20	158
①	-	-138	0
⑨	- 0,13% Aufheller B	- 48	90
⑦	0,03% AIPCS	- 19	119
⑩	0,07% ZnPCS	- 68	70

Es ist deutlich ersichtlich, dass die in erfindungsgemässen Waschmitteln vorhandenen Kombinationen deutlich höhere Resultate ergeben, als wenn entweder der Fotoaktivator allein oder der optische Aufheller allein im entsprechenden Waschmittel enthalten ist.

Beispiel 4

Unter gleichen Bedingungen wie im Beispiel 3 werden diesmal Kombinationen mit einem Fotoaktivator, jedoch unterschiedlichen Aufhellern geprüft. Die Resultate sind in der nachfolgenden Tabelle III angegeben.

Tabelle III

Kombination		Weissgrad	Verbesserung gegenüber ⑦
②	0,03% AIPCS + 0,13% Aufheller A	53	72
③	0,03% AIPCS + 0,13% Aufheller B	59	78
④	0,03% AIPCS + 0,13% Aufheller C	28	47
⑦	0,03% AIPCS	- 19	0
①	-	-138	-

Die Resultate in Tabelle III zeigen deutlich, dass die in erfindungsgemässen Mitteln enthaltenen Kombinationen zu deutlich besseren Resultaten führen, als Kombinationen mit anderen handelsüblichen Waschmittelaufhellern.

Grundweiss untersucht, um die eigentliche Schmutzentfernung zu kontrollieren. Dies erfolgt durch Messung der Reflektion bei 460 nm (R-Wert) mit Xenon-Beleuchtung unter Zusatz eines UV-Sperrfilters, gemäss DIN 44 983. Somit wird der Aufheller nicht angeregt, und es wird allein das Grundweiss ermittelt. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle IV angegeben.

Beispiel 5

Die Lappen aus Beispiel 4 werden ferner auf ihr

Tabelle IV

Kombination	R-Wert	Unterschied zu (7)
(2) 0,03% AIPCS + 0,13% Aufheller A	66,4	3,1
(3) 0,03% AIPCS + 0,13% Aufheller B	65,5	2,2
(4) 0,03% AIPCS + 0,13% Aufheller C	63,4	0,1
(7) 0,03% AIPCS	63,3	0
(1) -	41,8	-

Während beim Aufheller C keine Beeinflussung des Grundweisses festzustellen ist, ergeben dagegen überraschenderweise die beiden Aufheller, die in erfindungsgemässen Mitteln enthalten sind, zusätzliche Bleichwirkung, die deutlich über jener der durch den Fotoaktivator erzielten liegt.

Wenn man in den Beispielen 1 bis 5 Aluminiumphthalocyanin-tetrasulfonat oder die -Verbindung der Formel (25) (AIPCS) durch einen Fotoaktivator der Formel (AIPC)Br(SO₃H)_{3,5-4}, (AIPC)F(SO₃H)_{3,5-4}, (AIPC)J(SO₃H)_{3,5-4}, (ZnPC)-Br(SO₃H)_{3,5-4} oder (ZnPC)J(SO₃H)_{3,5-4} ersetzt (AIPC und ZnPC bedeutet das Al- und Zn-Phthalocyaninringsystem), so erhält man ähnliche Ergebnisse, wie sie in den Beispielen 1 und 2 sowie in den Tabellen II bis IV angeführt sind.

Beispiel 6

Unter Verwendung des in Beispiel 1 definierten Waschmittels, enthaltend die Kombinationen ② (= 0,03% AIPCS und 0,13% des Aufhellers A) bzw. die Kombination ⑤ (= 0,03% AIPCS und 0,13% des Aufhellers D) gemäss Tabelle I, werden gebleichte, nicht voraufgehellte, unverschmutzte Lappen aus dickem Baumwollgewebe unter folgenden Bedingungen gewaschen:

Je 6 der genannten Baumwollappen (à 10 g) werden bei einem Flottenverhältnis von 1:10 bei 30°C bzw. bei 60°C in einer Waschflotte gewaschen, die 5 g/l des oben genannten Waschmittels enthält. Die Waschzeit beträgt 15 Minuten, anschliessend werden die Lappen 30 Sekunden in fliessendem Wasser gespült und anschliessend 15 Sekunden geschleudert. Hernach werden die Lappen bei Tageslicht (bis zu 200 Langley) an der Leine getrocknet. Der eben beschriebene Waschzyklus (inklusive Trocknen) wird 9 Mal wiederholt.

Anschliessend werden die 6 Baumwollappen einem 10. Waschzyklus (wie beschrieben) unterworfen, der jedoch nach dem Schleudern abgebrochen wird.

Die 6 schleuderfeuchten Lappen werden nun in Bündelform beobachtet, auch in das Bündel hineinsehend (entsprechend dem Vorgang, wenn die Hausfrau das gewaschene Wäschebündel der Waschmaschine entnimmt und es betrachtet).

Das feuchte Bündel aus den 6 Baumwollappen, das mit dem die Kombination ⑤ enthaltenden Waschmittel gewaschen wurde, zeigt einen unansehnlichen gelblichen Aspekt (sowohl nach der Wäsche bei 30°C als auch nach der Wäsche bei 60°C).

Im Gegensatz dazu zeigt das entsprechende

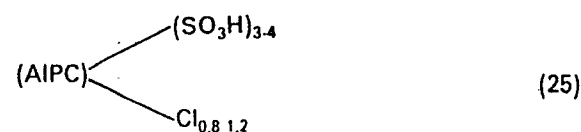
Bündel, das mit dem die Kombination ② (= erfindungsgemässe Kombination) enthaltenden Waschmittel gewaschen wurde, eine helle, als «Gletscherschimmer» beschriebene Weissnuance, die dem Waschgut ein ausgesprochen sauberes Aussehen verleiht. Dieser enorme Vorteil wird sowohl bei der Wäsche bei 30°C als auch bei der Wäsche bei 60°C erzielt. Besonders deutlich wird der beschriebene Effekt, wenn unter UV-armem Licht (Glühlampe) beobachtet wird, das auch in der Praxis bei der Entnahme von Waschgut aus der Waschmaschine in der Regel vorherrscht.

Es zeigt sich also auch hier, dass die in erfindungsgemässen Mitteln enthaltene Kombination überraschenderweise zu deutlich besseren Resultaten führt als die Kombination mit einem anderen handelsüblichen Waschmittelaufheller.

Herstellung der in den Beispielen als AIPCS bezeichneten Verbindung der in Beispiel 1 angegebenen Formel 25

In einem Autoklaven werden 128 g Phthalsäuredinitril, 40 g AlCl₃ und 650 g 1,2-Dichlorbenzol vorgelegt. Nach Spülung mit Stickstoff wird die Reaktionsmasse 26 Stunden auf etwa 170°C erhitzt. Nach Abkühlen und Entlüften wird die Suspension unter Rühren in 400 ml Wasser, enthaltend 100 g Trinatriumphosphat, gegossen. Danach wird auf dem Rotationsverdampfer zur Trockne eingedampft, das Rohprodukt mit 750 ml Wasser angerührt, mit 60 g NaOH 50% versetzt, auf 75°C erhitzt und 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Schliesslich wird das Rohprodukt abfiltriert, in 500 ml Wasser mit 80 g HCl 32% verrührt (2 Stunden bei 90-95°C), heiss filtriert und gewaschen.

20 g des so erhaltenen Produktes werden in 240 ml Oleum 33% während 7 Stunden bei 73-75°C gerührt. Das auf 25°C abgekühlte Reaktionsgemisch trägt man auf ein Gemisch von 1000 g Eis und 200 g NaCl aus. Die Suspension wird filtriert und der Filtrückstand mit einer 10%igen NaCl-Lösung neutral gewaschen. Anschliessend wäscht man noch mit 300 ml HCl 10% nach. Das Produkt wird bei 80°C im Vakuum getrocknet. Es entspricht der Formel



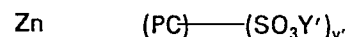
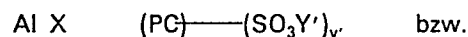
(AIPC) = unsubstituiertes Aluminiumphthalocyanin.

Patentansprüche

1. Mittel zur Verbesserung des Aussehens von gebrauchten, insbesondere verschmutzten Textilien, enthaltend 0,0001 bis 1%, vorzugsweise 0,001 bis 0,1% eines Fotoaktivators und 0,005 bis 1,5%, vorzugsweise 0,01 bis 0,5%, bezogen jeweils auf das Gesamtgewicht des Mittels, eines optischen Aufhellers aus der Klasse der Distyrylbiphenyl-sulfonsäuren und deren Salze und/oder der 4,4'-Bis-(1,2,3-triazol-2-yl)-2,2'-stilben-sulfonsäuren oder deren Salze, wobei auch Gemische von mehreren Aufhellern enthalten sein können, und wobei solche Mittel ausgenommen sind, die eine Kombination aus Zinkphthalocyanintri- und tetrasulfonat und 4,4'-Bis-(2-sulfostryl)biphenyl enthalten.

2. Einweich-, Wasch- oder Spülmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Fotoaktivator ein wasserlösliches Phthalocyanin oder Mischungen mehrerer wasserlöslicher Phthalocyanine enthält.

3. Einweich-, Wasch- oder Spülmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es als Fotoaktivator ein sulfoniertes Phthalocyanin der Formel

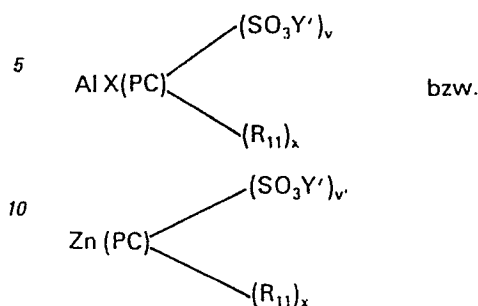


oder Mischungen dieser Phthalocyanine enthält, worin

PC für das Phthalocyaninringsystem steht, X ein Anion, insbesondere ein Halogenid-, Sulfat-, Hydroxyl- oder Acetation, Y' Wasserstoff, ein Alkalimetall- oder Ammoniumion bedeuten und v' für eine beliebige Zahl zwischen 1,3 und 4 (Sulfonierungsgrad) steht.

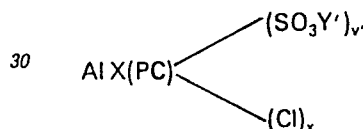
4. Einweich-, Wasch- oder Spülmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es als

Fotoaktivator ein sulfoniertes Phthalocyanin der Formel



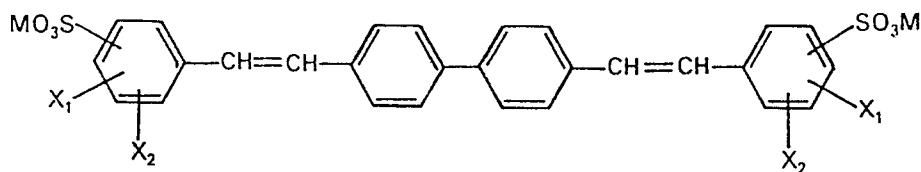
15 oder Mischungen dieser Phthalocyanine enthält, worin PC für das Phthalocyaninringsystem steht, X ein Anion, Y' Wasserstoff, ein Alkalimetall- oder Ammoniumion, R₁₁ Fluor, Chlor, Brom, Jod oder Cyano, v' eine beliebige Zahl zwischen 1,3 und 4 (Sulfonierungsgrad) und X eine beliebige Zahl zwischen 0,1 und 4 bedeuten, wobei die im Molekül vorhandenen R₁₁ gleich oder verschieden sein können.

25 5. Einweich-, Wasch- oder Spülmittel nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass es als Fotoaktivator ein sulfoniertes Al-Phthalocyanin der Formel



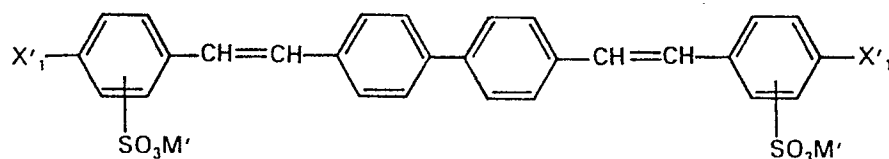
35 oder Mischungen von solchen Al-Phthalocyaninen enthält, worin X ein Anion, Y' Wasserstoff, ein Alkalimetall-, oder Ammoniumion, v' eine beliebige Zahl zwischen 1,3 und 4 (Sulfonierungsgrad) und x' null oder eine beliebige Zahl zwischen 0,5 und 4 bedeuten.

40 6. Einweich-, Wasch- oder Spülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es als optischen Aufheller eine oder mehrere Verbindung(en) der Formel



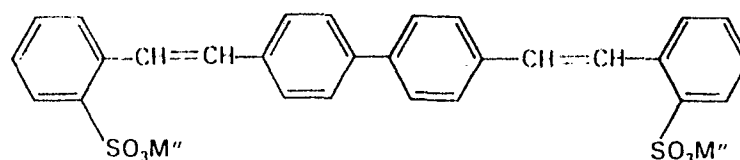
worin X₁ Wasserstoff, Chlor, Brom oder Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 C-Atomen, X₂ Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen und M

Wasserstoff, ein Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminalsion bedeuten, insbesondere der Formel



worin X'₁ Wasserstoff oder Chlor und M' Wasserstoff, Natrium, Kalium oder Ammonium bedeuten, enthält.

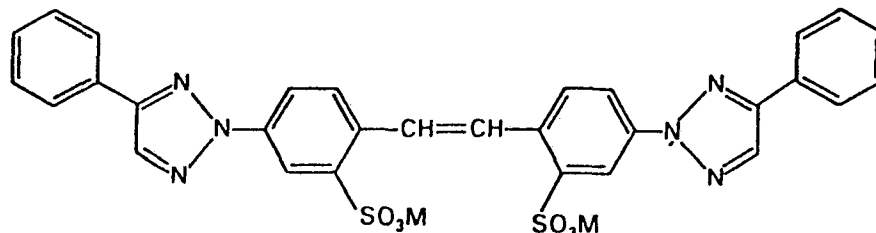
65 7. Einweich-, Wasch- oder Spülmittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass es als optischen Aufheller einen solchen der Formel



worin M'' Wasserstoff, Natrium oder Kalium bedeutet, enthält.

8. Einweich-, Wasch- oder Spülmittel nach 10

einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es als optischen Aufheller eine Verbindung der Formel



worin M Wasserstoff, ein Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminsulfon bedeutet, enthält.

9. Einweich-, Wasch- oder Spülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es als optischen Aufheller eine Mischung der in den Ansprüchen 7 und 8 definierten Verbindungen enthält.

10. Waschmittel nach Anspruch 1, das neben Fotoaktivator und optischem Aufheller übliche Waschmittelbestandteile enthält.

11. Spülmittel nach Anspruch 1, das neben Fotoaktivator und optischem Aufheller noch übliche Spülmittelbestandteile enthält.

12. Einweichmittel nach Anspruch 1, das neben Fotoaktivator und optischem Aufheller noch übliche Bestandteile für Einweichmittel enthält.

13. Einweich-, Wasch- oder Spülflotte, enthaltend 0,001 bis 100 ppm, vorzugsweise 0,01 bis 10 ppm eines Fotoaktivators und 0,05 bis 150 ppm, vorzugsweise 0,1 bis 50 ppm, jeweils bezogen auf die Gesamtflotte, eines optischen Aufhellers aus der Klasse der Distyrylbiphenylsulfonsäuren und deren Salze oder/und der 4,4'-Bis-(1,2,3-triazol-2-yl)-2,2'-stilben-sulfonsäuren oder deren Salze enthält, wobei auch Gemische von mehreren Aufhellern enthalten sein können, und wobei solche Einweich-, Wasch- und Spülflotten ausgenommen sind, die eine Kombination aus Zinkphthalocyanintri- und tetrasulfonat und 4,4'-Bis-(2-sulfostyryl)biphenyl enthalten.

14. Verfahren zur Verbesserung des Aussehens von gebrauchten, insbesondere verschmutzten Textilien, dadurch gekennzeichnet, dass man die Textilien mit einer Flotte behandelt, die ein in Anspruch 1 definiertes Mittel enthält und die Textilien direkt in der Flotte oder in nassem Zustand ausserhalb der Flotte mit Licht bestrahlt.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass man verschmutzte Textilien in einer Flotte einweicht, die ein in einem der Ansprüche 2 bis 9 oder 12 definiertes Mittel enthält.

16. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass man verschmutzte Textilien in

einer Flotte wäscht, die ein in den Ansprüchen 2 bis 10 definiertes Waschmittel enthält.

17. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass man gegebenenfalls bereits gewaschene Textilien mit einer Flotte spült, die ein in den Ansprüchen 2 bis 7 oder 11 definiertes Spülmittel enthält.

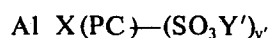
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Bestrahlung bzw. Belichtung der Textilien nach Entnahme aus dem Bad am Tageslicht erfolgt.

Claims

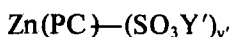
1. A composition for improving the appearance of used, in particular soiled, textiles, said composition comprising 0.0001 to 1%, preferably 0.001 to 0.1%, of a photoactivator, and 0.005 to 1.5%, preferably 0.01 to 0.5%, in each case based on the total weight of the composition, of a fluorescent whitening agent selected from the class of distyrylbiphenylsulfonic acids or their salts and/or of 4,4'-bis-(1,2,3-triazol-2-yl)-2,2'-stilbenesulfonic acids or their salts, which composition may also contain a mixture of several fluorescent whitening agents, excluding such composition which contains a combination of zinc phthalocyanintri- and -tetrasulfonate and 4,4'-bis(2-sulfostyryl)-biphenyl.

2. A soaking, detergent or rinsing composition according to claim 1, wherein the photoactivator is a water-soluble phthalocyanine or a mixture of several water-soluble phthalocyanines.

3. A soaking, detergent or rinsing composition according to claim 2, wherein the photoactivator is a sulfonated phthalocyanine of the formula



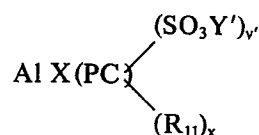
or



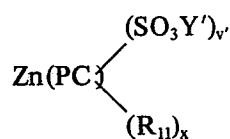
or a mixture of such phthalocyanines, wherein

PC denotes the phthaloxyanine ring system,
 X is an anion,
 Y' is hydrogen, an alkali metal ion or an ammonium ion,
 and
 v' is any number from 1.3 to 4 (degree of sulfonation).

4. A soaking, detergent or rinsing composition according to claim 2, wherein the photoactivator is a sulfonated phthalocyanine of the formula



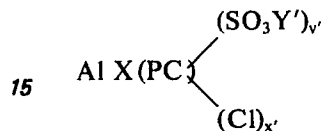
or



or a mixture of such phthalocyanines, wherein PC

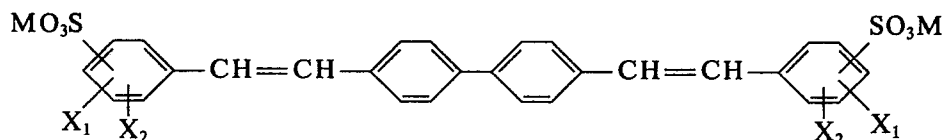
is the phthalocyanine ring system, X is an anion, Y' is hydrogen, an alkali metal ion or ammonium ion, R₁₁ is fluorine, chlorine, bromine, iodine or cyano, v' is any number from 1.3 to 4 (degree of sulfonation) and X is any number from 0.1 to 4, whilst the radicals R₁₁ present in the molecule can be the same or different.

5. A soaking, detergent or rinsing composition according to either of claims 3 or 4, wherein the photoactivator is a sulfonated aluminium phthalocyanine of the formula



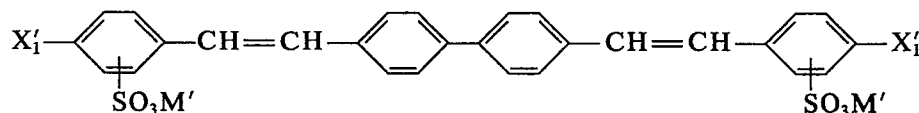
or a mixture of such aluminium phthalocyanines, wherein X is an anion, especially a halide, sulfate, hydroxyl or acetate ion, Y' is hydrogen, an alkali metal ion or an ammonium ion, v' is any number from 1.3 to 4 (degree of sulfonation), and x' is 0 or any number from 0.5 to 4.

6. A soaking, detergent or rinsing composition according to any one of claims 1 to 5 which contains, as fluorescent whitening agent, one or more compounds of the formula



wherein X₁ is hydrogen, chlorine, bromine, or alkyl or alkoxy each containing 1 to 4 carbon atoms, X₂ is hydrogen or alkyl of 1 to 4 carbon

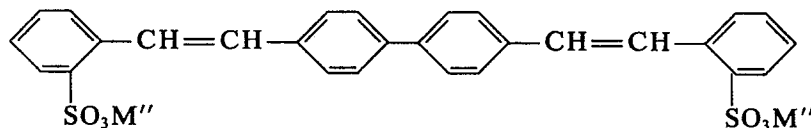
atoms, and M is hydrogen, an alkali metal ion, ammonium ion or amine salt ion, preferably of the formula



wherein X'₁ is hydrogen or chlorine and M' is hydrogen, sodium, potassium or ammonium.

according to claim 6 which contains a fluorescent whitening agent of the formula

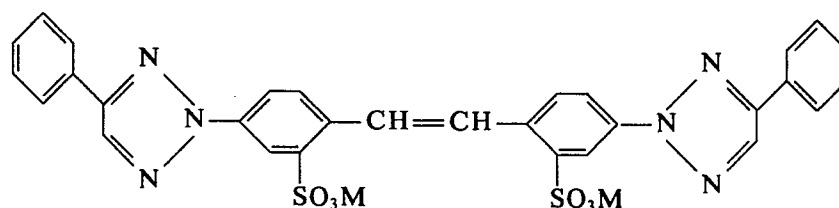
7. A soaking, detergent or rinsing composition



wherein M'' is hydrogen, sodium or potassium.

contains, as fluorescent whitening agent, a compound of the formula

8. A soaking, detergent or rinsing composition according to any one of claims 1 to 5 which con-



wherein M is hydrogen, an alkali metal ion, an ammonium ion or an amine salt ion.

9. A soaking, detergent or rinsing composition according to any one of claims 1 to 5 which contains, as fluorescent whitening agent, a mixture of the compounds defined in claims 7 and 8.

10. A detergent composition according to claim 1 which contains customary detergent ingredients in addition to photoactivator and fluorescent whitening agent.

11. A rinsing composition according to claim 1 which, in addition to containing photoactivator and fluorescent whitening agent, also contains constituents customarily employed in rinsing compositions.

12. A soaking composition according to claim 1 which, in addition to containing photoactivator and fluorescent whitening agent, also contains constituents customarily employed in soaking compositions.

13. A soaking, detergent or rinsing liquor containing 0.001 to 100 ppm, preferably 0.01 to 10 ppm, of a photoactivator, and 0.05 to 150 ppm, preferably 0.1 to 50 ppm, in each case based on the total liquor, of a fluorescent whitening agent selected from the class of the distyryl-biphenylsulfonic acids and salts thereof and/or 4,4'-bis-(1,2,3-triazol-2-yl)-2,2'-stilbenesulfonic acids or salts thereof, which liquor may also contain a mixture of several fluorescent whitening agents, excluding such soaking, detergent or rinsing liquor which contains a combination of zinc phthalocyaninetri- and -tetrasulfonate and 4,4'-bis(2-sulfostyryl)-biphenyl.

14. A method of improving the appearance of used, in particular soiled, textiles, which method comprises treating said textiles with a liquor which contains a composition as defined in claim 1, and irradiating the textiles direct in the liquor, or in the wet state outside the liquor, with light.

15. A method according to claim 14 which comprises soaking soiled textiles in a liquor which contains a composition as defined in any one of claims 2 to 9 or 12.

16. A method according to claim 14 which comprises washing soiled textiles in a liquor which contains a detergent composition as defined in any one of claims 2 to 10.

17. A method according to claim 14 which comprises rinsing already washed textiles with a liquor which contains a rinsing composition as defined in any one of claims 2 to 7 or 11.

18. A method according to any one of claims 14 to 17, wherein the textiles, after removal from the liquor, are irradiated by exposure to daylight.

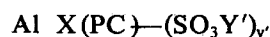
Revendications

1. Composition pour l'amélioration de l'apparence de textiles usagés, en particulier souillés, contenant 0,0001 à 1%, de préférence 0,001 à 0,1% d'un photo-activateur et 0,005 à 1,5% de préférence 0,01 à 0,5%, rapporté à chaque fois au poids total de la composition, d'un azurant

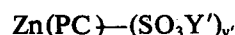
optique appartenant à la classe des acides distyrylbiphenylsulfoniques et leurs sels et/ou à la classe des acides 4,4'-bis-(1,2,3-triazol-2-yl)-2,2'-stilbène-sulfoniques ou leurs sels, des mélanges de plusieurs azurants pouvant être également contenus, étant entendu que sont exclues, les compositions qui contiennent une combinaison de zinc-phthalocyanine-trisulfonate et -tétrasulfonate et de 4,4'-bis-(2-sulfostyryl)biphenyle.

2. Composition de trempage, de lavage ou de rinçage selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle contient comme photo-activateur, une phthalocyanine soluble dans l'eau, ou des mélanges de plusieurs phthalocyanines solubles dans l'eau.

3. Composition des trempage, de lavage ou de rinçage selon la revendication 2, caractérisée par le fait qu'elle contient comme photo-activateur, une phthalocyanine sulfonée de formule:



respectivement



ou des mélanges de ces phthalocyanines, dans laquelle:

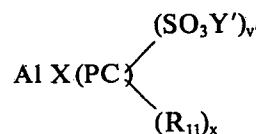
PC est le système cyclique phthalocyanine,

X est un anion, en particulier un ion halogénure, sulfate, hydroxyle ou acétate,

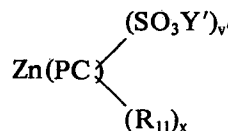
Y' est de l'hydrogène, un ion de métal alcalin ou un ion ammonium, et

v' est un nombre quelconque entre 1,3 et 4 (degré de sulfonation).

4. Composition de trempage, de lavage ou de rinçage selon la revendication 2, caractérisée par le fait qu'elle contient comme photo-activateur, une phthalocyanine sulfonée de formule:



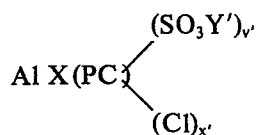
respectivement



ou des mélanges de ces phthalocyanines, où PC désigne le système cyclique phthalocyanine; X est un anion; Y' est de l'hydrogène, un ion de métal alcalin ou un ion ammonium; R₁₁ désigne du fluor, du chlore, du brome, de l'iode ou le groupé cyano; v' est un nombre quelconque entre 1,3 et 4 (degré de sulfonation), et x est un nombre quelconque entre 0,1 et 4; les R₁₁ présents dans la molécule pouvant être identiques ou différents.

5. Composition de trempage, de lavage ou de

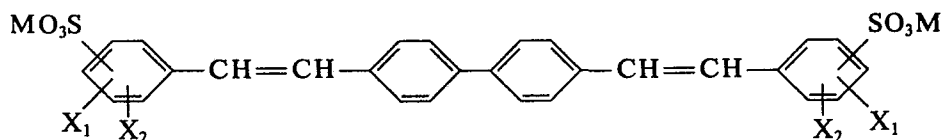
rinçage selon les revendications 3 ou 4, caractérisée par le fait qu'elle contient comme photo-activateur, une Al-phthalocyanine sulfonée de formule:



ou des mélanges de ces Al-phthalocyanines, où X

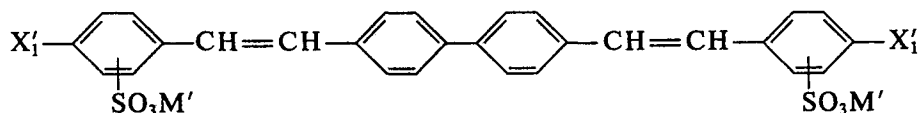
est un anion; Y' est de l'hydrogène, un ion de métal alcalin ou un ion ammonium; ν est un nombre quelconque entre 1,3 et 4 (degré de sulfonation), et κ est nul ou un nombre quelconque entre 0,5 et 4.

6. Composition de trempage, de lavage ou de rinçage selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait qu'elle contient comme azurant optique, un ou plusieurs composé(s) de formule:



dans laquelle X_1 est de l'hydrogène, du chlore, du brome ou un groupe alkyle ou alcoxy avec à chaque fois 1 à 4 atomes de carbone; X_2 est de l'hydrogène ou un groupe alkyle avec 1 à 4 atomes de

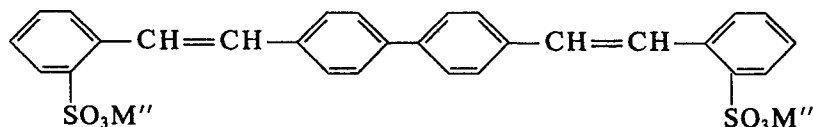
carbone, et M est de l'hydrogène, un ion de métal alcalin, un ion ammonium ou un ion de sel d'ammonium, en particulier de formule:



dans laquelle X'_1 est de l'hydrogène ou du chlore, et M' est de l'hydrogène, du sodium, du potassium ou l'ammonium.

7. Composition de trempage, de lavage ou de

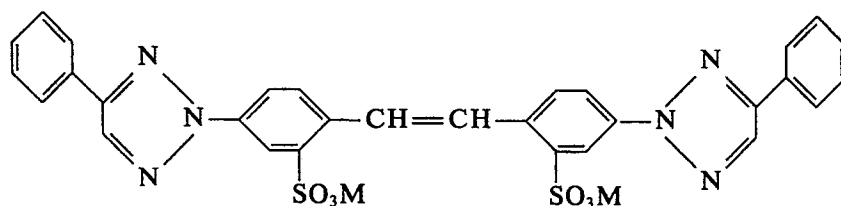
rinçage selon le revendication 6, caractérisée par le fait qu'elle contient comme azurant optique, un de ceux de formule:



dans laquelle M'' est de l'hydrogène, du sodium ou du potassium.

8. Composition de trempage, de lavage ou de

rinçage selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait qu'elle contient comme azurant optique, un composé de formule:



dans laquelle M est de l'hydrogène, un ion de métal alcalin, un ion ammonium ou un ion de sel d'ammonium.

9. Composition de trempage, de lavage ou de rinçage selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait qu'elle contient comme azurant optique, un mélange de composés définis dans les revendications 7 et 8.

10. Composition de lavage selon la revendication 1, qui contient, en plus du photo-activateur et de l'azurant optique, des constituants usuels des compositions de lavage.

11. Composition de rinçage selon la revendication 1, qui contient, en plus du photo-activateur et de l'azurant optique, encore des constituants

usuels des compositions de rinçage.

12. Composition de trempage selon la revendication 1, qui contient, en plus du photo-activateur et de l'azurant optique, encore des constituants usuels pour compositions de trempage.

13. Bain de trempage, de lavage ou de rinçage contenant 0,001 à 100 ppm, de préférence 0,01 à 10 ppm d'un photo-activateur et 0,05 à 150 ppm, de préférence 0,1 à 50 ppm, à chaque fois rapporté sur le bain total, d'un azurant optique appartenant à la classe des acides distyrylbiphenylsulfoniques et leurs sels ou/et à la classe des acides 4,4'-bis-(1,2,3-triazol-2-yl)-2,2'-stilbène-sulfoniques ou leurs sels, également des mélanges de plusieurs azurants pouvant être con-

tenus, étant entendu que sont exclus les bains de trempage, de lavage et de rinçage qui contiennent une combinaison de zinc-phtalocyanine-trisulfonate et -tétrasulfonate et de 4,4'-bis-(2-sulfostyryl)biphényle.

14. Procédé pour l'amélioration de l'apparence de textiles usagés, en particulier souillés, caractérisé par le fait qu'on traite les textiles avec un bain qui contient une composition définie dans la revendication 1 et qu'on expose les textiles à la lumière directement dans le bain ou à l'état humide en dehors du bain.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé par le fait qu'on fait tremper les textiles souillés dans un bain, qui contient une composition définie dans l'une quelconque des revendications 2 à 9 ou 12.

16. Procédé selon la revendication 14, caractérisé par le fait qu'on lave les textiles souillés dans un bain qui contient une composition de lavage définie dans les revendications 2 à 10.

17. Procédé selon la revendication 14, caractérisé par le fait qu'on rince les textiles, éventuellement déjà lavés, avec un bain qui contient une composition de rinçage définie dans les revendications 2 à 7 ou 11.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 17, caractérisé par le fait que l'exposition ou l'éclairement des textiles s'effectue à la lumière du jour après les avoir enlevés du bain.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

17