

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

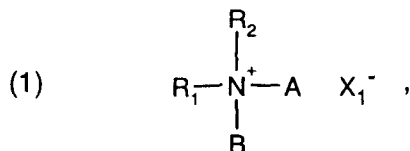
EP 0 899 325 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG(43) Veröffentlichungstag:
03.03.1999 Patentblatt 1999/09(51) Int Cl.⁶: **C11D 3/00**, C11D 1/62,
C11D 3/02(21) Anmeldenummer: **98810753.8**(22) Anmeldetag: **06.08.1998**(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI(71) Anmelder: **Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.**
4057 Basel (CH)(72) Erfinder:
• **Höhener, Alfred**
4312 Magden (CH)
• **Frick, Roland**
68480 Durmenach (FR)(30) Priorität: **15.08.1997 EP 97810573**(54) **Weichspülmittelzusammensetzung**

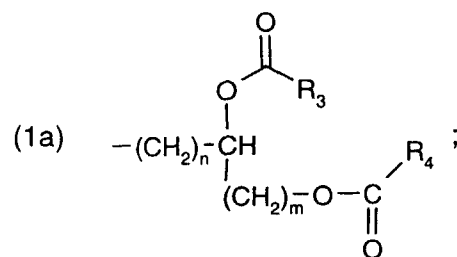
(57) Beschrieben wird eine Weichspülmittelzusammensetzung, enthaltend

- (a) ein wasserlösliches Zn, Fe(II), Ca, Mg, Na, K, Al, Si(IV), P(V), Ti(IV), Ge(IV), Cr(VI), Ga(III), Zr(IV), In(III), Sn(IV) oder Hf(VI) Phthalocyanin; und
- (b) eine quaternäre Ammoniumverbindung der Formel

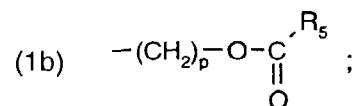


worin

R_1 und R_2 unabhängig voneinander C_1 - C_5 -Alkyl; oder Hydroxy- C_1 - C_5 -Alkyl;
A und B einen C_8 - C_{20} -Fettsäurerest; den Rest der Formel



oder den Rest der Formel



B C_1 - C_5 -Alkyl; einen C_8 - C_{20} -Fettsäurerest; den Rest der Formel (1a) oder den Rest der Formel (1b);

R_3 , R_4 und R_5 unabhängig voneinander einen C_8 - C_{20} -Fettsäurerest;

X_1 , ein für Weichmacher kompatibles Anion; und

m , n und p eine Zahl von 0 bis 5;

bedeuten.

Mit der erfindungsgemässen Zusammensetzung werden gute Bleicheffekte auf angeschnutzten Textilgeweben erzielt.

EP 0 899 325 A2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Weichspülmittelzusammensetzung sowie ein Verfahren zum Bleichen von textilen Fasermaterialien mittels dieser Weichspülmittelzusammensetzung.

[0002] In üblichen Haushaltswaschverfahren für Weisswäsche, wie Bettwäsche, Tischwäsche und weisse Baumwollwaren werden die zu behandelnden Wäschestücke normalerweise einem kombinierten Wasch- und Bleichverfahren unterzogen, in dem die Wäschestücke in einem wässrigen Bad behandelt werden, das als Aktivsubstanz ein organisches Waschmittel und ein Bleichmittel enthält. Verfahren zum Bleichen bzw. Fleckenentfernen aus Textilien mit Hilfe von wasserlöslichen Phthalocyaninverbindungen sind z.B. aus der US-A-3,927,967, US-A-4,094,806 und US-A-4,033,718 bekannt.

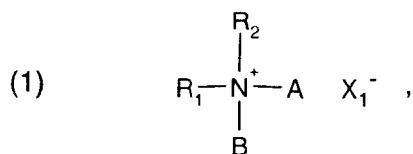
[0003] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, wasserlösliche Phthalocyaninverbindungen als Photobleichmittel in bestimmten Weichspülmittelzusammensetzungen einzusetzen, die als Aktivsubstanz sogenannte "Esterquats" enthalten, das sind quaternäre Ammoniumverbindungen, die mindestens eine durch Carboxygruppen unterbrochene langkettige hydrophobe Alkyl- oder Alkenylgruppe aufweisen. Esterquats enthaltende Weichspülmittel sind beispielsweise in der EP-A-0,239,910 oder der WO 95/24460 beschrieben.

[0004] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass mit Weichspülmittelzusammensetzungen, enthaltend wasserlösliche Phthalocyaninverbindungen kationischer, neutraler oder anionischer Natur, besonders gute Bleicheffekte erzielt werden, wenn man Textilien in einem diese Zusammensetzungen enthaltenden wässrigen Weichspülbad behandelt, wobei die Textilien im Weichspülbad selbst oder anschliessend in feuchtem Zustand mit Licht im sichtbaren oder/und infraroten Bereich oder im Tageslicht bestrahlt werden.

[0005] Die vorliegende Erfindung betrifft daher eine Weichspülmittelzusammensetzung, enthaltend

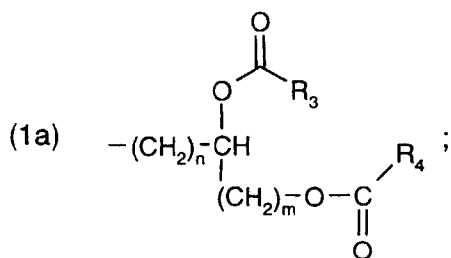
(a) ein wasserlösliches Zn, Fe(II), Ca, Mg, Na, K, Al, Si(IV), P(V), Ti(IV), Ge(IV), Cr(VI), Ga(III), Zr(IV), In(III), Sn(IV) oder Hf(VI) Phthalocyanin; und

(b) eine quaternäre Ammoniumverbindung der Formel

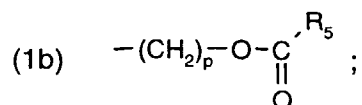


worin

R_1 und R_2 unabhängig voneinander C_1 - C_5 -Alkyl; oder Hydroxy- C_1 - C_5 -Alkyl;
A den Rest der Formel



oder den Rest der Formel



B C_1 - C_5 -Alkyl; einen C_8 - C_{20} -Fettsäurerest; den Rest der Formel (1a) oder den Rest der Formel (1b);

R_3 , R_4 und R_5 unabhängig voneinander einen C_8 - C_{20} -Fettsäurerest;

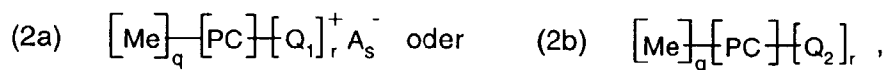
X_1^- ein für Weichmacher kompatibles Anion;

und

m , n und p eine Zahl von 0 bis 5;

bedeuten.

[0006] Vorteilhafterweise enthält die erfindungsgemässe Zusammensetzung als Photobleichmittel eine Verbindung der Formel



worin

PC das Phthalocyaninringsystem;

Me Zn, Fe(II), Ca, Mg, Na, K, Al- Z_1 , Si(IV), P(V), Ti(IV), Ge(IV), Cr(VI), Ga(III), Zr(IV), In(III), Sn(IV) oder Hf(VI);

Z_1 ein Halogenid-, Sulfat-, Nitrat-, Acetat-, Alkoholat-, Carboxylat- oder Hydroxy-Ion;

q 0, 1 oder 2;

r 1 bis 4;

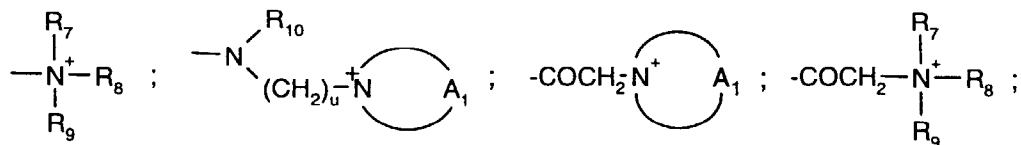
Q_1 eine Sulfo- oder Carboxylgruppe; oder einen Rest der Formel $-\text{SO}_2\text{X}_2-\text{R}_6-\text{X}_3^+$, $-\text{O}-\text{R}_6-\text{X}_3^+$; oder $-(\text{CH}_2)_t-\text{Y}_1^+$;

worin

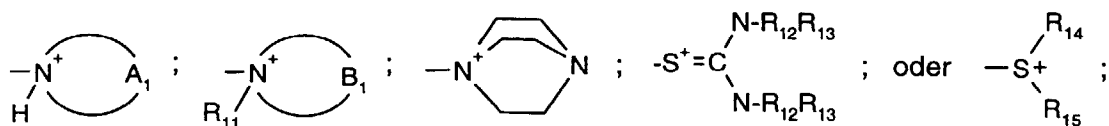
R_6 verzweigtes oder unverzweigtes C_1 - C_8 -Alkylen; oder 1,3- oder 1,4-Phenylen;

X_2 $-\text{NH}-$; oder $-\text{N}-\text{C}_1-\text{C}_5$ -Alkyl-;

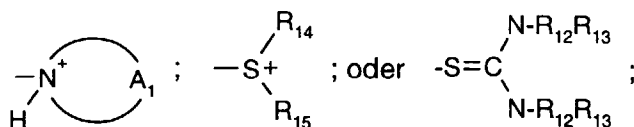
X_3^+ eine Gruppe der Formel



für den Fall, dass $R_6 = C_1$ - C_8 -Alkylen, auch eine Gruppe der Formel

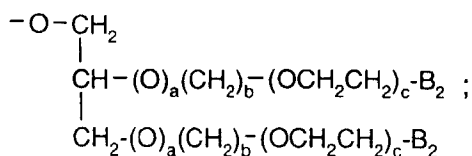
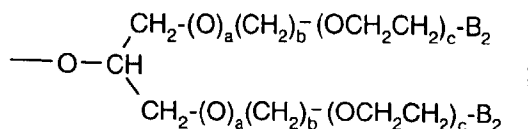


Y_1^+ eine Gruppe der Formel



t 0 oder 1;

wobei in obigen Formeln



eine Alkylethylenoxyeinheit der Formel $-(\text{T}_1)_d-(\text{CH}_2)_b(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_a-\text{B}_3$ oder einen Ester der Formel COOR_{23}

worin

B_2 Wasserstoff; Hydroxy; C_1 - C_{30} -Alkyl; C_1 - C_{30} -Alkoxy; $-\text{CO}_2\text{H}$; $-\text{CH}_2\text{COOH}$; $\text{SO}_3^-\text{M}_1^+$; $-\text{OSO}_3^-\text{M}_1^+$; $-\text{PO}_3^{2-}$; M_1 ; $-\text{OPO}_3^{2-}\text{M}_1^+$; und Mischungen davon;

B_3 Wasserstoff; Hydroxy; $-\text{COOH}$; $-\text{SO}_3^-\text{M}_1^+$; $-\text{OSO}_3^-\text{M}_1^+$; C_1 - C_6 -Alkoxy;

M_1 ein wasserlösliches Kation;

T_1 $-\text{O}-$; oder $-\text{NH}-$;

X_1 und X_4 unabhängig voneinander $-\text{O}-$; $-\text{NH}-$; oder $-\text{N}-\text{C}_1-\text{C}_5$ -Alkyl;

R_{16} und R_{17} unabhängig voneinander Wasserstoff, die Sulfogruppe und deren Salze, die Carboxylgruppe und deren Salze oder die Hydroxylgruppe bedeuten, wobei mindestens einer der Reste R_{16} und R_{17} für eine Sulfo- oder Carboxylgruppe oder deren Salze steht,

Y_2 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NH}-$ oder $-\text{N}-\text{C}_1-\text{C}_5$ -Alkyl;

R_{18} und R_{19} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, Hydroxy- C_1 - C_6 -Alkyl, Cyano- C_1 - C_6 -Alkyl, Sulfo- C_1 - C_6 -Alkyl, Carboxy oder Halogen- C_1 - C_6 -Alkyl; nicht substituiertes oder durch Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy, Sulfo oder Carboxy substituiertes Phenyl; oder R_{18} und R_{19} 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_{20} und R_{21} unabhängig voneinander einen C_1 - C_6 -Alkyl- oder Aryl- C_1 - C_6 -Alkylrest;

R_{22} Wasserstoff; oder nicht substituiertes oder durch Halogen, Hydroxy, Cyano, Phenyl, Carboxy, Carb- C_1 - C_6 -Alkoxy oder C_1 - C_6 -Alkoxy substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl;

R_{23} C_1 - C_{22} -Alkyl, verzweigtes C_4 - C_{22} -Alkyl, C_1 - C_{22} -Alkenyl oder verzweigtes C_4 - C_{22} -Alkenyl; C_3 - C_{22} -Glykol; C_1 - C_{22} -Alkoxy; verzweigtes C_4 - C_{22} -Alkoxy; und Mischungen davon;

M Wasserstoff; oder ein Alkalimetall- oder Ammoniumion,

Z_2 ein Chlor-, Brom, Alkyl- oder Aralkylsulfation;

a 0 oder 1;

b 0 bis 6;

c 0 bis 100;

d 0; oder 1;

e 0 bis 22;

v eine ganze Zahl von 2 bis 12;

w 0 oder 1; und

A ein organisches oder anorganisches Anion bedeuten, und

s im Falle einwertiger Anionen A^- gleich r und im Falle mehrwertiger Anionen $\leq r$ ist, wobei A_s^- die positive Ladung kompensieren muss; wobei, wenn $r \neq 1$, die Reste Q_1 gleich oder verschieden sein können,

und wobei das Phthalocyaninringsystem auch noch weitere löslich machende Gruppen enthalten kann.

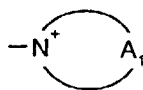
[0007] Die Zahl der Substituenten Q_1 und Q_2 in Formel (2a) bzw. (2b), die gleich oder verschieden sein können, liegt zwischen 1 und 8, wobei sie, wie bei Phthalocyaninen üblich, nicht eine ganze Zahl sein muss (Substitutionsgrad). Sind noch andere, nichtkationische Substituenten anwesend, so liegt die Summe aus letzteren und den kationischen Substituenten zwischen 1 und 4. Wieviele Substituenten im Molekül mindestens vorhanden sein müssen, richtet sich nach der Wasserlöslichkeit des resultierenden Moleküls. Eine ausreichende Wasserlöslichkeit ist dann gegeben, wenn genügend Phthalocyaninverbindung in Lösung geht, um auf der Faser eine photodynamisch katalysierte Oxidation zu bewirken. Es kann bereits eine Löslichkeit von 0,01 mg/l ausreichend sein, im allgemeinen ist eine solche von 0,001

bis g/l zweckmässig.

[0008] Halogen bedeutet Fluor, Brom oder insbesondere Chlor.

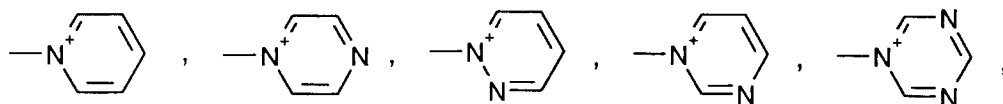
[0009] Als Gruppen

5

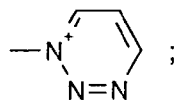


10 kommen vor allem in Betracht:

15



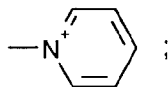
20



25 usw..

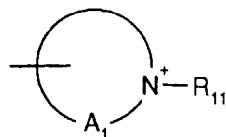
[0010] Bevorzugt ist die Gruppe

30



[0011] Als heterocyclische Ringe in der Gruppe

35



40

kommen ebenfalls die oben angeführten Gruppen in Betracht, wobei lediglich die Bindung an den Restsubstituenten über ein Kohlenstoffatom erfolgt.

45

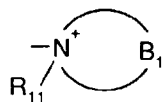
[0012] In allen Substituenten können Phenyl-, Naphthyl- und aromatischen Heteroringe durch einen oder zwei weitere Reste substituiert sein, beispielsweise durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen Carboxy, Carb-C₁-C₆-Alkoxy, Hydroxy, Amino, Cyano, Sulfo, Sulfonamido usw..

[0013] Bevorzugt ist ein Substituent aus der Gruppe C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen, Carboxy, Carb-C₁-C₆-Alkoxy oder Hydroxy.

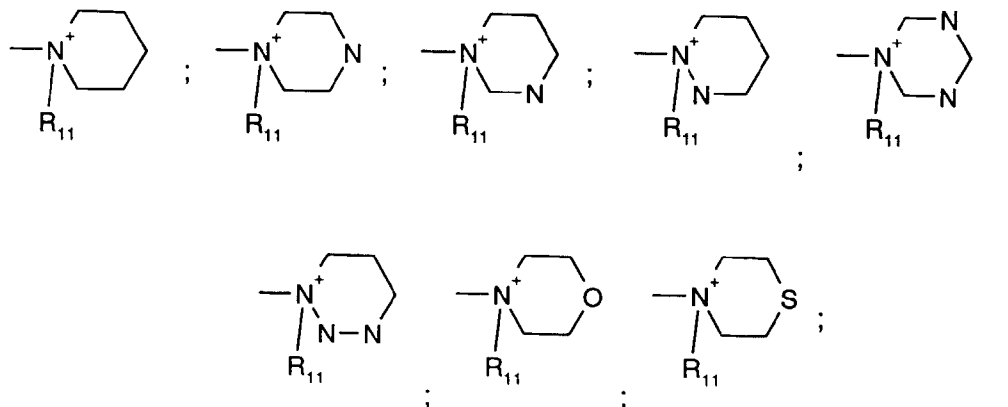
50

[0014] Als Gruppe

55



kommen insbesondere in Frage:



USW.

[0015] Alle vorstehend genannten Stickstoffheterocyclen können noch durch Alkylgruppen substituiert sein, entweder an einem Kohlenstoffatom oder an einem weiteren im Ring befindlichen Stickstoffatom. Bevorzugt ist dabei als Alkylgruppe die Methylgruppe.

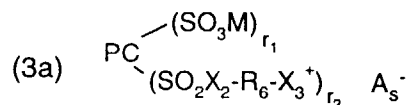
[0016] A_s in Formel (2a) bedeutet als Gegenion zur positiven Ladung des Restmoleküls ein beliebiges Anion. Im allgemeinen wird es durch den Herstellungsprozess (Quaternierung) eingeführt. Es bedeutet dann vorzugsweise ein Halogenion, ein Alkylsulfat- oder ein Arylsulfation. Von den Arylsulfationen seien das Phenylsulfonat-, p-Tolylsulfonat- und das p-Chlorphenylsulfonation erwähnt. Als Anion kann aber auch jedes andere Anion fungieren, da die Anionen in bekannter Weise leicht ausgetauscht werden können; A_s⁻ kann also auch ein Sulfat-, Sulfit-, Carbonat-, Phosphat-, Nitrat-, Acetat-, Oxalat-, Citrat-, Lactation oder ein anderes Anion einer organischen Carbonsäure darstellen. Der Index s ist bei einwertigen Anionen gleich r. Für mehrwertige Anionen nimmt s einen Wert ≤ r an, wobei er je nach Bedingungen so beschaffen sein muss, dass er die positive Ladung des Restmoleküls gerade kompensiert.

[0017] C₁-C₆-Alkyl und C₁-C₆-Alkoxy sind geradkettige oder verzweigte Alkyl- bzw. Alkoxyreste wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek. Butyl, tert. Butyl, Amyl, Isoamyl, tert. Amyl oder Hexyl bzw. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, sek. Butoxy, tert. Butoxy, Amyloxy, Isoamyloxy, tert. Amyloxy oder Hexyloxy.

[0018] C₂-C₂₂-Alkenyl bedeutet z.B. Allyl, Methallyl, Isopropenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, Isobutenyl, n-Penta-2,4-dienyl, 3-Methyl-but-2-enyl, n-Oct-2-enyl, n-Dodec-2-enyl, iso-Dodecenyl, n-Dodec-2-enyl oder n-Octadec-4-enyl.

[0019] Die für die quaternären Ammoniumverbindungen der Formel (1) definierten C₈-C₂₀-Fettsäurereste leiten sich von gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren ab, wie z.B. der Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Dodecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl- oder Oleylsäure; bzw. der Decen-, Dodecen-, Tetradecen-, Hexadecen-, Öl-, Linol-, Linolen-, Rizinolsäure, der Kokosfettsäure, oder vorzugsweise der Talgfettsäure ab.

[0020] Bevorzugte Photobleichmittel der Formel (2a) der erfindungsgemässen Zusammensetzung entsprechen der Formel



worin

PC, X_2 , X_3 und R_6

M

 A_s^-

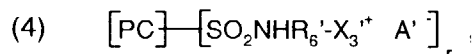
die oben angegebene Bedeutung haben,

Wasserstoff, ein Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminsalzion;

bedeutet, und die Summe der Zahlen r_1 und r_2 von 1 bis 4 reicht und

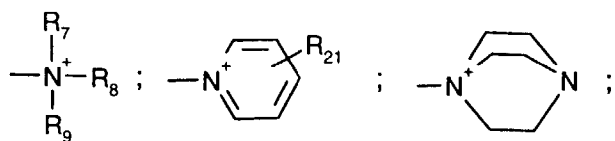
die positive Ladung des Restmoleküls genau kompensiert,

und insbesondere der Formel

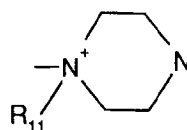


worin

PC wie in Formel (2a) definiert ist,
 R_6' C_2 - C_6 -Alkylen;
 r_1 eine Zahl von 1 bis 4;
 X_3' eine Gruppe der Formel



oder



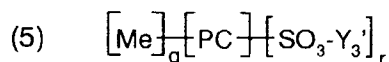
bedeuten,

worin

R_7 und R_8 unabhängig voneinander unsubstituiertes oder durch Hydroxy, Cyano, Halogen oder Phenyl substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl;
 R_9 R_7 ; Cyclohexyl oder Amino;
 R_{11} C_1 - C_4 -Alkyl;
 R_{21} C_1 - C_4 -Alkyl; C_1 - C_4 -Alkoxy; Halogen, Carboxy, Carb- C_1 - C_4 -Alkoxy oder Hydroxy; und
 A' ein Halogenid-, Alkylsulfat- oder Arylsulfation;

bedeuten, wobei die Reste $-SO_2NHR'_6-X_3'^+A^-$ gleich oder verschieden sein können.

[0021] Weitere erfindungsgemäss einsetzbare Photobleichmittel entsprechen der Formel



worin

PC das Phthalocyaninringsystem;
Me Zn, Fe(II), Ca, Mg, Na, K, Al- Z_1 , Si(IV), P(V), Ti(IV), Ge(IV), Cr(VI), Ga(III), Zr(IV), In(III), Sn(IV) oder Hf(VI);
 Z_1 ein Halogenid-, Sulfat-, Nitrat-, Acetat-, Alkoholat-, Carboxylat- oder Hydroxy-Ion;

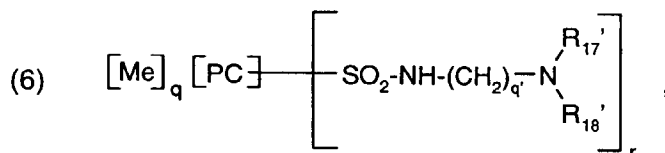
q 0; 1; oder 2;
 Y_3' Wasserstoff; ein Alkalimetall- oder Ammoniumion; und
 r eine beliebige Zahl von 1 bis 4;

bedeuten.

[0022] Ganz besonders bevorzugt sind dabei Phthalocyaninverbindungen der Formel (5), worin

Me Zn oder Al- Z_1 ; und
 Z_1 ein Halogenid-, Sulfat-, Nitrat-, Acetat-, Alkoholat-, Carboxylat- oder Hydroxy-Ion; bedeuten.

[0023] Weitere interessante, erfindungsgemäss einsetzbare Phthalocyaninverbindungen entsprechen der Formel



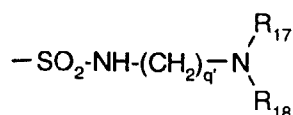
worin

PC, Me und q die in Formel (5) angegebene Bedeutung haben;
 R_{17}' und R_{18}' unabhängig voneinander Wasserstoff, Phenyl, Sulfophenyl, Carboxyphenyl, C_1 - C_6 -Alkyl, Hydroxy- C_1 - C_6 -Alkyl, Cyano- C_1 - C_6 -Alkyl, Sulfo- C_1 - C_6 -Alkyl, Carboxy- C_1 - C_6 -Alkyl oder Halogen C_1 - C_6 -Alkyl oder zusammen mit dem Stickstoffatom den Morpholinring;

q' eine ganze Zahl von 2 bis 6; und

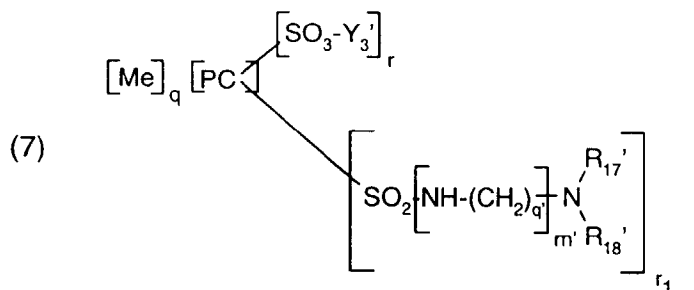
r eine Zahl von 1 bis 4;

[0024] bedeuten, wobei, falls $r > 1$, die im Molekül vorhandenen Reste



gleich oder verschieden sein können.

[0025] Weitere interessante erfindungsgemäss einsetzbare Phthalocyaninverbindungen entsprechen der Formel



worin

PC, Me und q die in Formel (5) angegebenen Bedeutung haben,

Y_3' Wasserstoff, ein Alkalimetall- oder Ammoniumion,

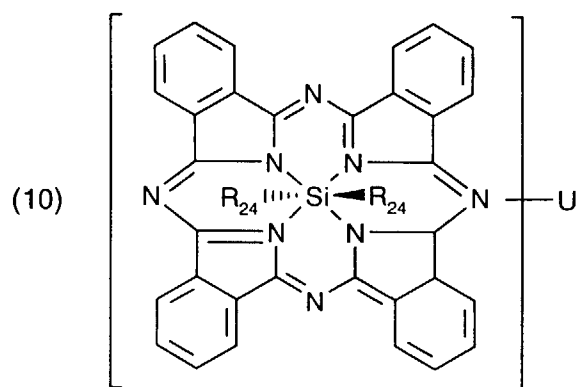
q' eine ganze Zahl von 2 bis 6;

R_{17}' und R_{18}' unabhängig voneinander Wasserstoff, Phenyl, Sulfophenyl, Carboxyphenyl, C_1 - C_6 -Alkyl, Hydroxy- C_1 - C_6 -Alkyl, Cyano- C_1 - C_6 -Alkyl, Sulfo- C_1 - C_6 -Alkyl, Carboxy- C_1 - C_6 -Alkyl oder Halogen C_1 - C_6 -Alkyl oder zusammen mit dem Stickstoffatom den Morpholinring,

m' 0 oder 1; und

r und r_1 unabhängig voneinander eine beliebige Zahl von 0,5 und 3 bedeuten, wobei die Summe $r + r_1$ mindestens 1, jedoch höchstens 4 beträgt.

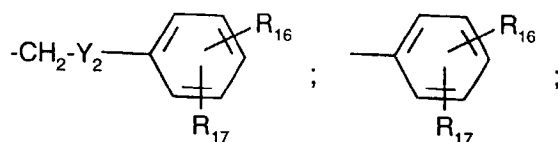
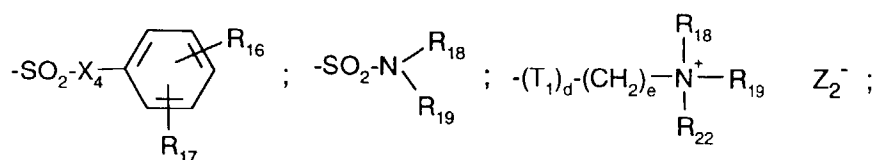
[0026] Bedeutet das Zentralatom Me im Phthalocyaninring Si(IV), so können die erfindungsgemäss verwendeten Phthalocyanine neben den Substituenten am Phenylkern des Phthalocyaninrings auch axiale Substituenten (= R_{24}) aufweisen. Solche Phthalocyanine entsprechen z.B. der Formel



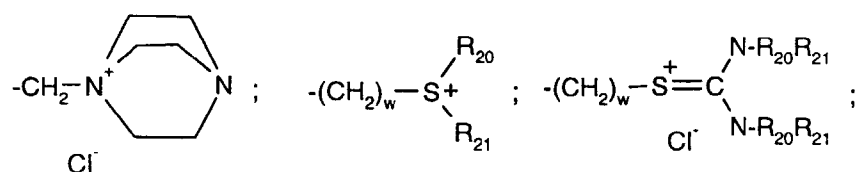
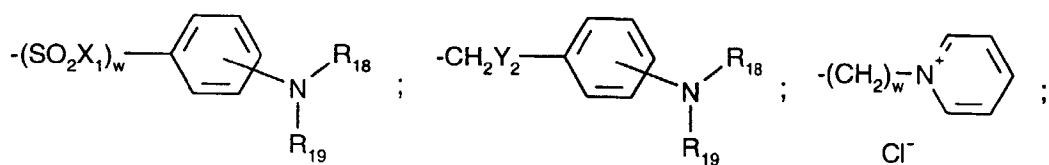
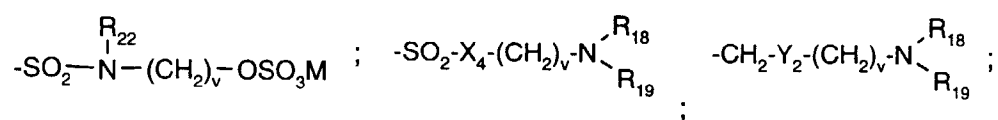
worin

R_{24} Hydroxy; C_1 - C_{22} -Alkyl; verzweigtes C_4 - C_{22} -Alkyl; C_1 - C_{22} -Alkenyl; verzweigtes C_4 - C_{22} -Alkenyl und Mischungen davon; C_1 - C_{22} -Alkoxy; einen Sulfo- oder Carboxylrest; einen

[0027] Rest der Formel

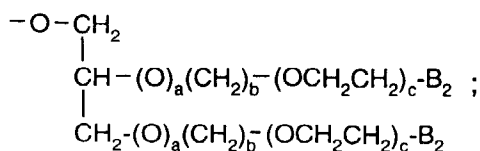
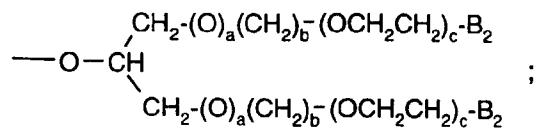


$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_v-\text{OSO}_3\text{M}$; $-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_v-\text{SO}_3\text{M}$;



einen verzweigten

[0028] Alkoxyrest der Formel



eine Alkylethylenoxyeinheit der Formel $-(\text{T}_1)_d-(\text{CH}_2)_b(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_a-\text{B}_3$ oder einen Ester der Formel COOR_{23} ; und

U $[\text{Q}_1]_r^+\text{A}_s^-$; oder Q_2 ; bedeuten.

[0029] R_{16} , R_{17} , R_{18} , R_{19} , R_{20} , R_{21} , R_{22} , R_{23} , B_2 , B_3 , M , M_1 , Q_1 , Q_2 , A_s , T_1 , X_1 , Y_2 , Z_2' a, b, c, d, e, r, v, w haben dabei die in den Formeln (2a) und (2b) angegebene Bedeutung.

[0030] Erfindungsgemäss bevorzugt eingesetzte quaternäre Ammoniumverbindungen der Komponente (b) sind Verbindungen der Formel (1), worin

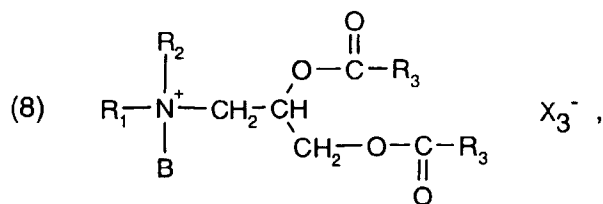
X_1 ein Halogenatom; $-\text{CH}_3\text{SO}_4^-$; $-\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4^-$; oder $-\text{NO}_3^-$;

bedeutet.

[0031] Besonders bevorzugte erfindungsgemäss einsetzbare quaternäre Ammoniumverbindungen sind solche der Formel (1), worin

A und B unabhängig voneinander den Rest der Formel (1a) oder (1b), oder solche Verbindungen der Formel (1), worin A und B den Rest der Formel (1b) bedeuten.

[0032] Ganz besonders bevorzugt sind quaternäre Ammoniumverbindungen der Formel

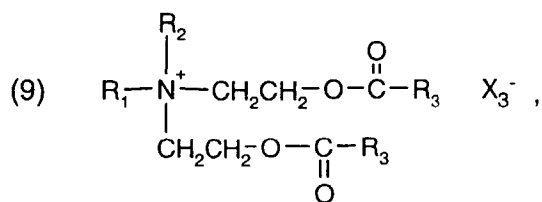


worin

R_1 , R_2 und B C_1 - C_5 -Alkyl;
 R_3 den aliphatischen Rest der Talgfettsäure; und
 X_3^- ein Halogenatom;

bedeuten.

[0033] Weitere interessante quaternäre Ammoniumverbindungen entsprechen der Formel



worin

R_1 und R_2 C_1 - C_5 -Alkyl;
 R_3 den aliphatischen Rest der Talgfettsäure und
 X_3^- ein Halogenatom;

bedeuten.

[0034] Bevorzugt werden Weichspülmittelzusammensetzungen eingesetzt, die

- (a) ein wasserlösliches Phthalocyanin der Formel (5); und
- (b) eine quaternäre Ammoniumverbindung der Formel (8) enthalten.

[0035] Weiterhin werden bevorzugt Weichspülmittelzusammensetzungen eingesetzt, die

- (a) ein wasserlösliches Phthalocyanin der Formel (10) und
- (b) eine quaternäre Ammoniumverbindung der Formel (8) enthalten.

[0036] Die erfindungsgemäss eingesetzten Photobleichmittel werden in der Weichspülmittelzusammensetzung in nur geringen Mengen eingesetzt und haben daher katalysatorische Wirkung.

[0037] Die erfindungsgemässen Weichspülmittelzusammensetzungen enthalten vorzugsweise 0,0001 bis 0,05, vorzugsweise 0,001 bis 0,005 Gew.% der Komponente (a) und 1 bis 20, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.% der Komponente (b).

[0038] Die erfindungsgemässe Weichspülmittelzusammensetzung kann auch die für handelsübliche Weichspülmittel üblichen Zusätze enthalten, wie Alkohole, wie z.B. Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, mehrwertige Alkohole, wie z.B. Glycerin und Propylenglykol; amphotere und nichtionische Tenside, wie z.B. Carboxylderivate des Imidazols, oxethylierte Fettalkohole, hydriertes und ethoxyliertes Rizinusöl, Alkylpolyglycoside, beispielsweise Decylpolyglucose und Dodecylpolyglucose, Fettalkohole, Fettsäureester, Fettsäuren, ethoxylierte Fettsäureglyceride oder Fettsäurepartialglyceride; weiterhin kleinere Mengen an Farbstoffen, Parfümen, Puffersubstanzen, anorganische oder organische Salze, wie z.B. wasserlösliche Kalium-, Natrium- oder Magnesiumsalze, nichtwässrige Lösungsmittel, pH-Puffer, Parfüme, Farbstoffe, Hydrotropiermittel, Antischaummittel, Korrosionsinhibitoren, Antiredepositionsmittel, Viskositätsregler, insbesondere polymere oder andere Verdickungsmittel, Stabilisatoren, Enzyme, optische Aufheller, Anti-Einlaufmittel, Anti-Fleckenmittel, Antimikrobika, Germicide, Fungizide, Antioxidantien, Korrosionsinhibitoren und Faltenfreimittel.

[0039] Die erfindungsgemässe Weichspülmittelzusammensetzung ist gewöhnlich flüssig. Die darin enthaltenen Wirkstoffe werden vorzugsweise in Wasser emulgiert. Die Herstellung erfolgt gewöhnlich so, dass man zunächst die Aktivsubstanz, d.h. die quaternäre Ammoniumverbindung der Formel (1) in geschmolzenem Zustand in Wasser einrührt, anschliessend gegebenenfalls weitere gewünschte Zusätze hinzufügt und nach Abkühlen zum Schluss die Phthalocyaninverbindung als verdünnte Stammlösung hinzugibt.

[0040] Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist ein Verfahren zum Bleichen von Textilien mit einem Photobleichmittel, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man angeschmutzte Textilien in einem Bad, das eine Weichspülmittelzusammensetzung, enthaltend

- (a) ein wasserlösliches Zn, Fe(II), Ca, Mg, Na, K, Al, Si(IV), P(V), Ti(IV), Ge(IV), Cr(VI), Ga(III), Zr(IV), In(III), Sn(IV) oder Hf(VI) Phthalocyanin; und
- (b) eine quaternäre Ammoniumverbindung der Formel (1),

unter Bestrahlung mit sichtbarem und/oder infrarotem Licht oder im Tageslicht und in Gegenwart von Sauerstoff behandelt, wobei man entweder das Weichspülbad direkt oder die feuchten Textilien ausserhalb des Weichspülbades bestrahlt.

[0041] Die Anwendung der erfindungsgemässen Zusammensetzung erfolgt in der für bekannte Weichspülmittel üblichen Weise, wobei das Photobleichmittel erst durch Bestrahlung mit Licht wirksam wird, wie dies z.B. in der US-A-4,166,718 beschrieben ist. Beispielsweise werden in einem üblichen Waschzyklus gewaschene Textilien in einer Flotte,

die eine erfindungsgemässe Weichspülmittelzusammensetzung enthält, in einem Spülgang nachbehandelt. Die Bestrahlung mit sichtbarem und/oder infrarotem Licht oder im Tageslicht kann direkt in der Weichspülmittelflotte erfolgen, beispielsweise durch eine entsprechende künstliche Lichtquelle in der Waschmaschine. Die Bestrahlung kann jedoch auch vorzugsweise nach Entfernung der Textilien aus dem Spülbad in feuchtem Zustand erfolgen, wobei als Lichtquelle vorzugsweise das Sonnenlicht dient. Die Belichtung kann in diesem Fall zweckmässig während des Trocknens der Textilien erfolgen. Werden die Textilien nicht an der Leine, sondern beispielsweise in einem Wäschetrockner getrocknet, kann die Belichtung auch während dieses Trocknungsprozesses erfolgen, beispielsweise durch eine geeignete künstliche Lichtquelle, die am bzw. im Wäschetrockner angebracht ist. Für die Entfaltung der Wirksamkeit des Photobleichmittels ist ferner die Anwesenheit von Sauerstoff erforderlich. Es genügt dazu der in der Waschflotte anwesende (gelöste) Sauerstoff (die Flotte sollte möglichst kein Reduktionsmittel enthalten) oder der in der Feuchtigkeit gelöste Sauerstoff und Luftsauerstoff, wenn die Belichtung ausserhalb des Bades erfolgt.

[0042] Als textile Fasermaterialien, die mit der erfindungsgemässen Weichspülmittelzusammensetzung behandelt werden können, kommen z.B. Materialien aus Seide, Wolle, Polyamid oder Polyurethanen, und insbesondere cellulosehaltige Fasermaterialien aller Art in Betracht. Solche Fasermaterialien sind beispielsweise die natürliche Cellulosefaser, wie Baumwolle, Leinen, Jute und Hanf, sowie Zellstoff und regenerierte Cellulose. Bevorzugt sind textile Fasermaterialien aus Baumwolle. Die erfindungsgemässen Weichspülmittelzusammensetzungen eignen sich auch für hydroxylgruppenhaltige Fasern, die in Mischgeweben enthalten sind, z.B. Gemische aus Baumwolle mit Polyesterfasern oder Polyamidfasern.

[0043] Durch die Wirkung des Photobleichmittels wird die Entfernung von Flecken aus dem behandelten Gewebe erheblich verbessert. Ferner können dadurch auch Farbübertragungen zwischen einzelnen Gewebestücken verhindert bzw. verringert werden.

[0044] Ausserdem hat die erfindungsgemässe Zusammensetzung den Vorteil, dass sich die wesentlichen Komponenten in ihrer Wirkung nicht gegenseitig beeinflussen, dass also die Bleichwirkung des Photobleichmittels durch die quaternäre Ammoniumverbindung und umgekehrt nicht beeinträchtigt wird.

[0045] Die folgenden Beispiele dienen der Veranschaulichung der Erfindung, ohne sie auf diese zu beschränken.

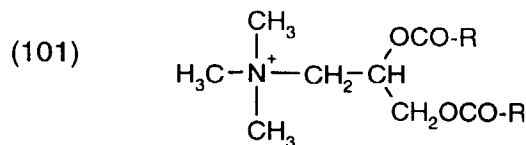
Beispiele 1 bis 4: Herstellung der Spülmittelformulierungen

[0046]

Tabelle 1

Beispiel	Konzentration der Formulierung von (102) [%]	Menge der eingesetzten Formulierung von (102) [g]	eingesetztes Wasser [g]	Menge der Verbindung d. F. (102) [mg]	Verbindung d. F. (102) bezogen auf Spülmittel- Formulierung [%]
1	0	0,0	0,9	0,0	0,0
2	0,038	0,9	0,0	0,345	0,00115
3	0,23	0,45	0,45	1,035	0,00345
4	0,23	0,9	0,0	2,074	0,00690

[0047] 29,1 g eines Weichspülmittels, enthaltend als Aktivsubstanz 4,5 g (= 15%ig bzgl. fertiger Weichspülformulierung) der Verbindung der Formel



R = Rest der Talgfettsäure

werden in eine 50 ml Flasche vorgelegt. Dazu werden 0,9 g Wasser bzw. ein Gemisch aus Wasser und der angegebenen Menge der Formulierung, enthaltend als Aktivsubstanz die Verbindung der Formel

dazugegeben (Tabelle 1). Die Flasche wird anschliessend zugeschraubt und kräftig mehrmals geschüttelt.

[0048] Es entsteht eine viskose, homogene Flüssigkeit.

Beispiel 5:

[0049]

a) Ein 250 g schweres, mit Rotwein angeschmutztes Baumwollgewebe und 750 g als Ballast dienendes gebleichtes Baumwollgewebe werden in 10l Wasser mit einem handelsüblichen Waschmittel in der Waschmaschine 15 Minuten bei 30°C gewaschen.

Nach dem Waschvorgang wird das gewaschene Baumwollgewebe unter fliessendem Wasser gespült.

b) Es erfolgt ein zweiter Spülgang mit den Formulierungen aus den Beispielen 1 bis 4. Dazu werden die beiden unter a) gewaschenen und gespülten Wäschestücke mit 6l Wasser und jeweils 30g der Formulierungen aus den Beispielen 1 bis 4 für 5 Minuten bei 30°C in der Waschmaschine gewaschen. Die Wäschestücke werden anschliessend geschleudert.

[0050] 1 Teil der so behandelten Wäschestücke wird nachträglich trockengebügelt, der andere Teil wird 2 Stunden feucht unter Osram-Lampen belichtet und nachträglich trockengebügelt.

[0051] Anschliessend wird der Bleichgrad des Testgewebes mit einem Photometer in Form von Helligkeitswerten (=Y), ausgedrückt in %, bezogen auf das Absolutweiss gemäss CIE-Empfehlung vom 1.1.1969, gemessen. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2

Formulierung aus Beispiel	ohne Belichtung		mit 2 h Belichtung	
	Y[%]	ΔY	Y[%]	ΔY
1	68,1		71,1	
2	67,9	-0,2	74	2,9
3	67,3	-0,8	75,9	4,8
4	67,6	-0,5	77,8	6,7

[0052] Die Ergebnisse zeigen, dass mit der erfindungsgemässen Weichspülmittelzusammensetzung bei einer zweistündigen Belichtung deutlich höheren Helligkeiten erzielt werden.

Beispiel 6:

[0053] Man verfährt wie in Beispiel 5 beschrieben, mit dem Unterschied, dass man mit Tee angeschmutztes Baumwollgewebe verwendet.

[0054] Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt:

Tabelle 3

Formulierung aus Beispiel	ohne Belichtung		mit 2 h Belichtung	
	Y[%]	ΔY	Y[%]	ΔY
1	58,1		59,1	
2	58,2	0,1	60,5	1,4
3	58	-0,1	61,2	2,1
4	57,9	-0,2	63,3	4,2

[0055] Die Ergebnisse zeigen, dass mit der erfindungsgemässen Weichspülmittelzusammensetzung bei einer zwei-

stündigen Belichtung deutlich höhere Helligkeiten erzielt werden.

Beispiel 7:

- 5 **[0056]** Man verfährt wie in Beispiel 5 beschrieben, mit dem Unterschied, dass man mit Kaffee angeschmutztes Baumwollgewebe verwendet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 aufgeführt:

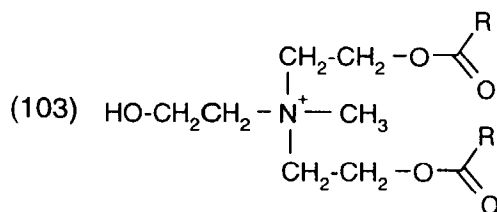
Tabelle 4

Formulierung aus Beispiel	ohne Belichtung		mit 2 Stunden Belichtung		mit 4 Stunden Belichtung	
	Y[%]	ΔY	Y[%]	ΔY	Y[%]	ΔY
1	79,4		81,2		83,4	
2	78,6	-0,8	84,5	3,3	87	3,6
3	78,6	-0,8	86,3	5,1	88,7	5,3
4	78,7	-0,7	86,5	5,3	89	5,6

- 20 **[0057]** Die Ergebnisse zeigen, dass mit der erfindungsgemässen Weichspülmittelzusammensetzung bei einer zwei- und vierstündigen Belichtung deutlich höhere Helligkeiten erzielt werden.

Beispiel 8: Herstellung einer Weichspülmittelformulierung

- 25 **[0058]** 7,5 g der Verbindung der Formel



35 R = Rest der Talgfettsäure

werden mit Wasser auf 40 g verdünnt und bei 50-60°C im Wasserbad zu einer homogenen Paste verrührt. Man erhält eine 18,75%ige wässrige Formulierung der Verbindung der Formel (103) (= Formulierung 8a)).

40 **[0059]** Von dieser Paste werden 8,0 g mit 0,15 g einer 2%igen Lösung der Verbindung der Formel (102) und 1,85 g Wasser versetzt und bei 50-60°C im Wasserbad zu einer homogenen Paste verrührt.

[0060] Die so hergestellte Weichspülmittelformulierung enthält

15 % der Verbindung der Formel (103) und
0,00345 % der Verbindung der Formel (102)
(= Formulierung 8b)).

Beispiel 9: Waschtest

a. Wäsche mit Testwaschmittel

50 **[0061]** 1 kg Gewebe, bestehend aus 250 g mit Rotwein, Kaffee und Tee angeschmutztem Baumwollgewebe sowie 750 g gebleichtem Baumwollgewebe als Ballast werden mit 10 Liter Wasser und

40 g einer 16 % Alkylarylsulfonat, 40 % Natriumtriphosphat, 4 % Fettalkoholsulfat,
4 % Natriumsilicat, 2 % Magnesiumsilicat und 3 % Kokossäureethanolamid enthaltenden Syndetseife (dient als
55 Testwaschmittel)
15 Minuten bei 30°C in einer Linitest-Laborwaschmaschine gewaschen.

[0062] Nach der Wäsche wird das Gewebe unter fließendem Wasser gespült.

b. Spülung mit der Formulierung aus Beispiel 8

[0063] 1000 g des in a. gewaschenen Baumwollgewebes werden mit 6 Liter Wasser und 30 g der Spülmittelformulierungen 8a bzw. 8b fünf Minuten bei 30°C in der Waschmaschine gespült und anschliessend geschleudert.

[0064] 1 Teil des Gewebes wird trockengebügelt.

1 Teil des mit Wein und Kaffee angeschnutzten Gewebes wird 4 Stunden feucht unter Osram-Lampen belichtet und nachträglich trockengebügelt.

[0065] Das mit Tee angeschnutzte Gewebe wird 2 Stunden feucht unter Osram-Lampen belichtet und nachträglich trockengebügelt.

[0066] Ausserdem wird der Spül- und Belichtungsprozess bei dem mit Tee angeschnutzten Gewebe 3 mal bzw. 5 mal wiederholt (1, 3 bzw. 5 Zyklen). Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5:

Ergebnisse der Waschtests der mit Rotwein bzw. Kaffee angeschnutztem Gewebe								
	mit Rotwein angeschnutztes Gewebe Y(Start) = 52,3				mit Kaffee angeschnutztes Gewebe Y(Start) = 73,7			
	ohne Belichtung		mit 4 Stunden Belichtung		ohne Belichtung		mit 4 Stunden Belichtung	
	<u>Y</u>	<u>ΔY</u>	<u>Y</u>	<u>ΔY</u>	<u>Y</u>	<u>ΔY</u>	<u>Y</u>	<u>ΔY</u>
Formulierung 8a)	66,1		66,2		77,9		80,2	
Formulierung 8b)	65,0	1,1	71,5	5,3	79,4	1,5	86,9	6,7

[0067] Die Ergebnisse zeigen, dass mit der erfindungsgemässen Spülmittelzusammensetzung nach einer vierstündigen Belichtung deutlich höhere Helligkeiten erzielt werden.

Tabelle 6:

Ergebnisse der Waschtests des mit Tee angeschnutzten Gewebes											
	mit Tee angeschnutztes Gewebe Y(Start) = 35,5										
	nach 1 Waschzyklus				nach 3 Waschzyklen				nach 5 Waschzyklen		
Belichtung	ohne		2 Stunden		ohne		2 Stunden		ohne	2 Stunden	
	<u>Y</u>	<u>ΔY</u>	<u>Y</u>	<u>ΔY</u>	<u>Y</u>	<u>ΔY</u>	<u>Y</u>	<u>ΔY</u>	<u>Y</u>	<u>ΔY</u>	<u>Y</u>
Formulierung 8a)	40,6		40,7		41,2		44,7		41,3		49,9
Formulierung 8b)	40,2	-0,4	43,4	2,7	41,6	0,4	53,4	8,7	41,6	0,3	63,5

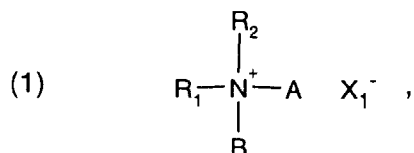
[0068] Die Ergebnisse zeigen, dass mit der erfindungsgemässen Spülmittelzusammensetzung deutlich höhere Helligkeiten erzielt werden.

Patentansprüche

1. Weichspülmittelzusammensetzung, enthaltend

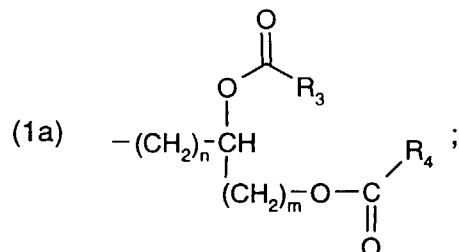
(a) ein wasserlösliches Zn, Fe(II), Ca, Mg, Na, K, Al, Si(IV), P(V), Ti(IV), Ge(IV), Cr(VI), Ga(III), Zr(IV), In(III), Sn(IV) oder Hf(VI) Phthalocyanin; und

(b) eine quaternäre Ammoniumverbindung der Formel

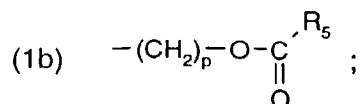


worin

R_1 und R_2 unabhängig voneinander C_1 - C_5 -Alkyl; oder Hydroxy- C_1 - C_5 -Alkyl; A den Rest der Formel



oder den Rest der Formel



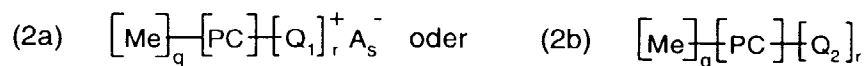
B C_1 - C_5 -Alkyl; einen C_8 - C_{20} -Fettsäurerest; den Rest der Formel (1a) oder den Rest der Formel (1b); R_3 , R_4 und R_5 unabhängig voneinander einen C_8 - C_{20} -Fettsäurerest; X_1^- ein für Weichmacher kompatibles Anion;

und

m, n und p eine Zahl von 0 bis 5;

bedeuten.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Phthalocyanin der Formel



enthält, worin

PC das Phthalocyaninringsystem;

Me Zn, Fe(II), Ca, Mg, Na, K, Al- Z_1 , Si(IV), P(V), Ti(IV), Ge(IV), Cr(VI), Ga(III), Zr(IV), In(III), Sn(IV) oder Hf(VI);

Z_1 ein Halogenid-, Sulfat-, Nitrat-, Acetat-, Alkoholat-, Carboxylat- oder Hydroxy-Ion;

q 0,1 oder 2;

r 1 bis 4;

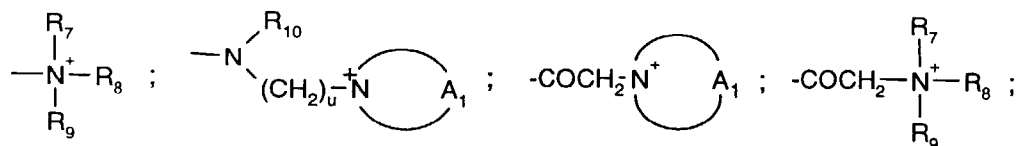
Q_1 eine Sulfo- oder Carboxylgruppe; oder einen Rest der Formel $-SO_2X_2-R_6-X_3^+$, $-O-R_6-X_3^+$; oder $-(CH_2)_tY_1^{+}$;

worin

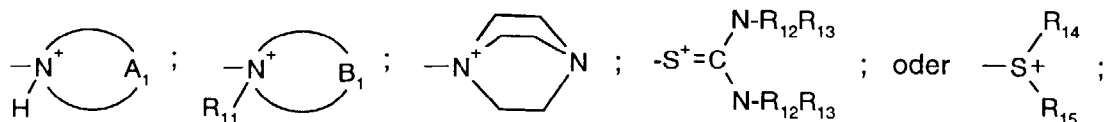
R_6 verzweigtes oder unverzweigtes C_1 - C_8 -Alkyl; oder 1,3- oder 1,4-Phenyl;

X_2 -NH-; oder -N-C₁-C₅-Alkyl-;

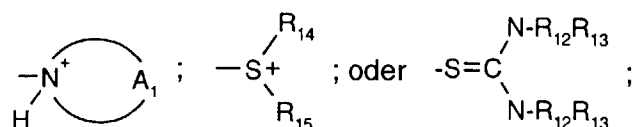
X_3^+ eine Gruppe der Formel



für den Fall, dass $R_6 = C_1$ -C₈-Alkylen, auch eine Gruppe der Formel



Y_1^+ eine Gruppe der Formel



t 0 oder 1;

wobei in obigen Formeln

R_7 und R_8 unabhängig voneinander C₁-C₆-Alkyl;

R_9 C₁-C₆-Alkyl; C₅-C₇-Cycloalkyl; oder NR₁₁R₁₂;

R_{10} und R_{11} unabhängig voneinander, C₁-C₅-Alkyl;

R_{12} und R_{13} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₅-Alkyl;

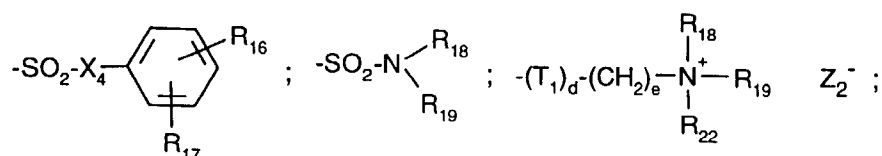
R_{14} und R_{15} unabhängig voneinander nicht substituiertes oder durch Hydroxy, Cyano, Carboxy, Carb-C₁-C₆-Akoxy, C₁-C₆-Alkoxy, Phenyl, Naphthyl oder Pyridyl substituiertes C₁-C₆-Alkyl;

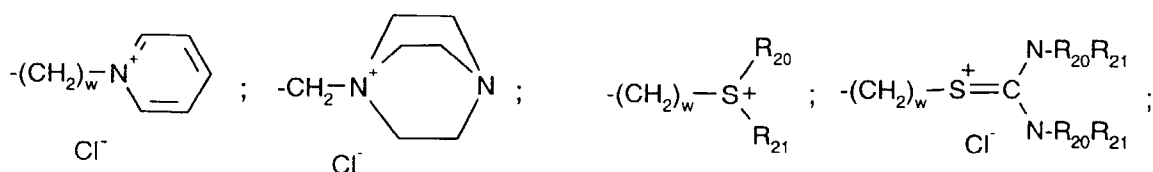
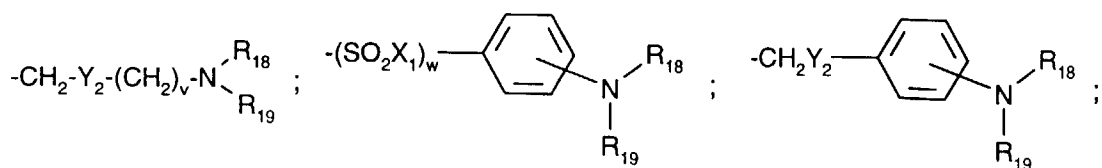
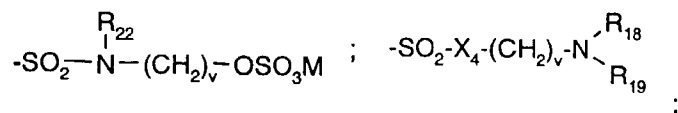
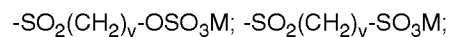
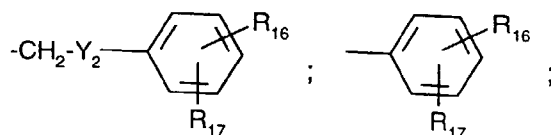
u 1 bis 6;

A_1 die Ergänzung zu einem aromatischen 5- bis 7-gliedrigen Stickstoffheterocyclus, der gegebenenfalls noch ein oder zwei weitere Stickstoffatome als Ringglieder enthalten kann, und

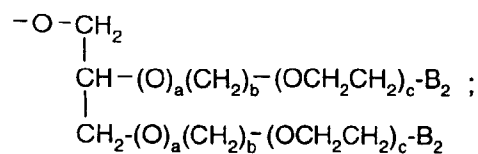
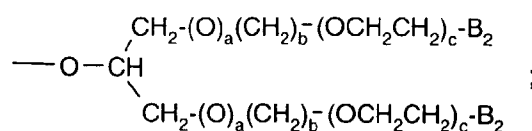
B_1 die Ergänzung zu einem gesättigten 5- bis 7-gliedrigen Stickstoffheterocyclus, der gegebenenfalls noch 1 bis 2 Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome als Ringglieder enthalten kann;

Q_2 Hydroxy; C₁-C₂₂-Alkyl; verzweigtes C₄-C₂₂-Alkyl; C₂-C₂₂-Alkenyl; verzweigtes C₄-C₂₂-Alkenyl und Mischungen davon; C₁-C₂₂-Alkoxy; einen Sulfo- oder Carboxylrest; einen Rest der Formel





einen verzweigten Alkoxyrest der Formel



eine Alkylethylenoxyeinheit der Formel

$-(\text{T}_1)_d-(\text{CH}_2)_b(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_a-\text{B}_3$ oder einen Ester der Formel COOR_{23} worin

B_2 Wasserstoff; Hydroxy; C_1 - C_{30} -Alkyl; C_1 - C_{30} -Alkoxy; $-\text{CO}_2\text{H}$; $-\text{CH}_2\text{COOH}$; $\text{SO}_3^-\text{M}_1^+$; $-\text{OSO}_3^-\text{M}_1^+$; $-\text{PO}_3^{2-}$; M_1 ; $-\text{OPO}_3^{2-}\text{M}_1$; und Mischungen davon;
 B_3 Wasserstoff; Hydroxy; $-\text{COOH}$; $-\text{SO}_3^-\text{M}_1^+$; $-\text{OSO}_3^-\text{M}_1^+$; C_1 - C_6 -Alkoxy;
 M_1 ein wasserlösliches Kation;

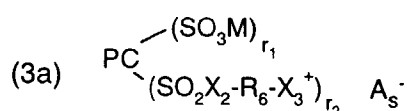
T ₁	-O-; oder -NH-;
X ₁ und X ₄	unabhängig voneinander -O-; -NH-; oder -N-C ₁ -C ₅ -Alkyl;
R ₁₆ und R ₁₇	unabhängig voneinander Wasserstoff, die Sulfogruppe und deren Salze, die Carboxylgruppe und deren Salze oder die Hydroxylgruppe bedeuten, wobei mindestens einer der Reste R ₁₆ und R ₁₇ für eine Sulfo- oder Carboxylgruppe oder deren Salze steht,
Y ₂	-O-, -S-, -NH- oder -N-C ₁ -C ₅ -Alkyl;
R ₁₈ und R ₁₉	unabhängig voneinander Wasserstoff, C ₁ -C ₆ -Alkyl, Hydroxy-C ₁ -C ₆ -Alkyl, Cyano-C ₁ -C ₆ -Alkyl, Sulfo-C ₁ -C ₆ -Alkyl, Carboxy oder Halogen-C ₁ -C ₆ -Alkyl; nicht substituiertes oder durch Halogen, C ₁ -C ₄ -Alkyl oder C ₁ -C ₄ -Alkoxy, Sulfo oder Carboxy substituiertes Phenyl; oder R ₁₈ und R ₁₉ 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 ₂₀ und R ₂₁	unabhängig voneinander einen C ₁ -C ₆ -Alkyl- oder Aryl-C ₁ -C ₆ -Alkylrest;
R ₂₂	Wasserstoff; oder nicht substituiertes oder durch Halogen, Hydroxy, Cyano, Phenyl, Carboxy, Carb-C ₁ -C ₆ -Alkoxy oder C ₁ -C ₆ -Alkoxy substituiertes C ₁ -C ₆ -Alkyl;
R ₂₃	C ₁ -C ₂₂ -Alkyl, verzweigtes C ₄ -C ₂₂ -Alkyl, C ₁ -C ₂₂ -Alkenyl oder verzweigtes C ₄ -C ₂₂ -Alkenyl; C ₃ -C ₂₂ -Glykol; C ₁ -C ₂₂ -Alkoxy; verzweigtes C ₄ -C ₂₂ -Alkoxy; und Mischungen davon;
M	Wasserstoff; oder ein Alkalimetall- oder Ammoniumion,
Z ₂	ein Chlor-, Brom, Alkyl- oder Aralkylsulfation;
a	0 oder 1;
b	0 bis 6;
c	0 bis 100;
d	0; oder 1;
e	0 bis 22;
v	eine ganze Zahl von 2 bis 12;
w	0 oder 1; und
A	ein organisches oder anorganisches Anion

bedeuten, und

s im Falle einwertiger Anionen A⁻ gleich r und im Falle mehrwertiger Anionen $\leq r$ ist, wobei A_s⁻ die positive Ladung kompensieren muss; wobei, wenn $r \neq 1$, die Reste Q₁ gleich oder verschieden sein können,

und wobei das Phthalocyaninringsystem auch noch weitere löslich machende Gruppen enthalten kann.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Phthalocyanin der Formel

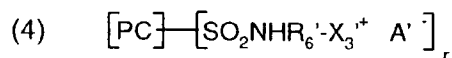


enthält, worin

PC, X₂, X₃, R₆ die in Anspruch 2 angegebene Bedeutung haben;

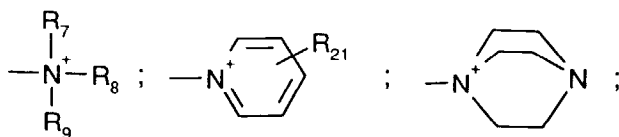
M Wasserstoff, ein Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminsäure; bedeutet, und die Summe der Zahlen r₁ und r₂ von 1 bis 4 reicht und A_s die positive Ladung des Restmoleküls genau kompensiert.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Phthalocyanin der Formel

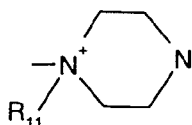


enthält, worin

PC wie in Anspruch 2 definiert ist,
 R_6' C_2 - C_6 -Alkylen;
 r_1 eine Zahl von 1 bis 4;
 X_3^{1+} eine Gruppe der Formel



oder



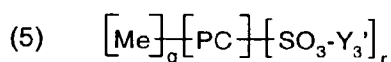
bedeutet,

worin

R_7 und R_8 unabhängig voneinander unsubstituiertes oder durch Hydroxy, Cyano, Halogen oder Phenyl substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl;
 R_9 R_7 ; Cyclohexyl oder Amino;
 R_{11} C_1 - C_4 -Alkyl;
 R_{21} C_1 - C_4 -Alkyl; C_1 - C_4 -Alkoxy; Halogen, Carboxy, Carb- C_1 - C_4 -Alkoxy oder Hydroxy; und
 A^+ ein Halogenid-, Alkylsulfat- oder Arylsulfation;

bedeuten, wobei die Reste $-SO_2NHR'_6-X_3^{1+}A^-$ gleich oder verschieden sein können.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung Phthalocyanine der Formel



enthält, worin

PC das Phthalocyaninringsystem;
 Me Zn, Fe(II), Ca, Mg, Na, K, Al- Z_1 , Si(IV), P(V), Ti(IV), Ge(IV), Cr(VI), Ga(III), Zr(IV), In(III), Sn(IV) oder Hf(VI);
 Z_1 ein Halogenid-, Sulfat-, Nitrat-, Acetat-, Alkoholat-, Carboxylat- oder Hydroxy-Ion;

q 0; 1; oder 2;

Y_3' Wasserstoff; ein Alkalimetall- oder Ammoniumion; und

r eine beliebige Zahl von 1 bis 4;

bedeuten.

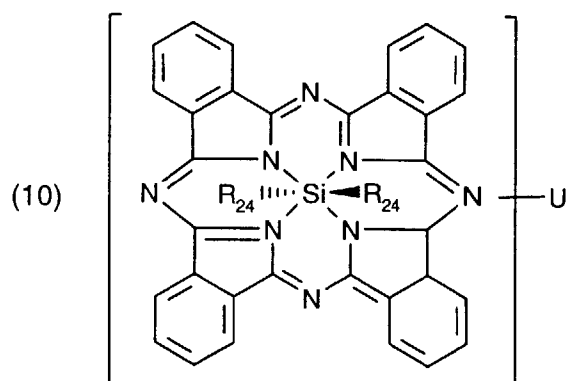
6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (5)

Me Zn oder Al- Z_1 ; und

Z_1 ein Halogenid-, Sulfat-, Nitrat-, Acetat-, Alkoholat-, Carboxylat- oder Hydroxy-Ion;

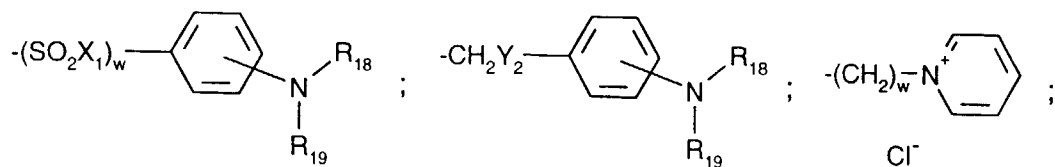
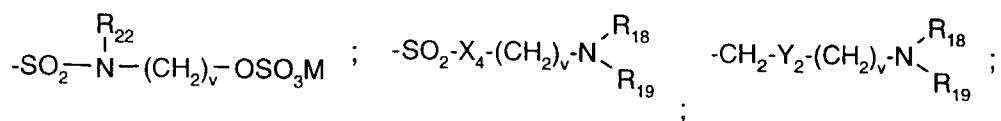
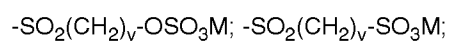
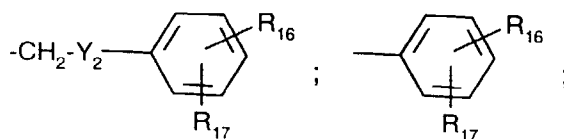
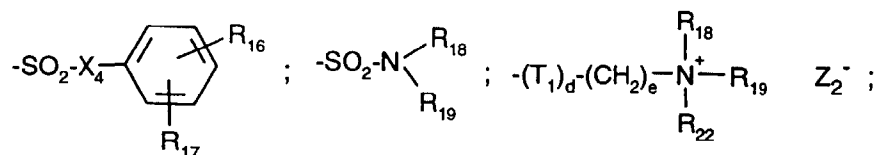
bedeuten.

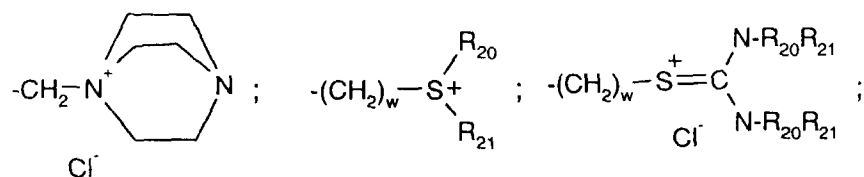
7. Zusammensetzung nach Anspruch 1,2 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung ein Phthalocyanin der Formel



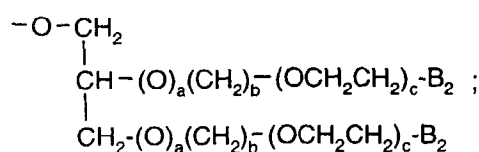
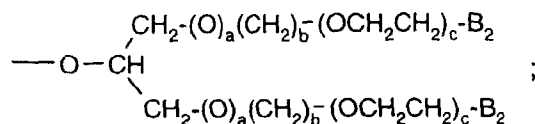
enthält, worin

R_{24} Hydroxy; C_1 - C_{22} -Alkyl; verzweigtes C_4 - C_{22} -Alkyl; C_1 - C_{22} -Alkenyl; verzweigtes C_4 - C_{22} -Alkenyl und Mischungen davon; C_1 - C_{22} -Alkoxy; einen Sulfo- oder Carboxylrest; einen Rest der Formel





10
 einen verzweigten
 Alkoxyrest der Formel



25
 eine Alkylethylenoxyeinheit der Formel
 --- (T₁)_d---(CH₂)_b---(OCH₂CH₂)_a---B₃ oder einen Ester der Formel COOR₂₃; und
 U [Q₁]_R⁺A_S⁻; oder Q₂; bedeuten; und

30
 R₁₆, R₁₇, R₁₈, R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂, R₂₃, B₂, B₃, M, M₁, Q₁, Q₂, A_S, T₁, X₁, Y₂, Z₂['] a, b, c, d, e, r, v, w die in den
 Formeln (2a) und (2b) angegebene Bedeutung haben.

8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die quaternäre Ammoniumverbindung der Formel (1) entspricht, worin

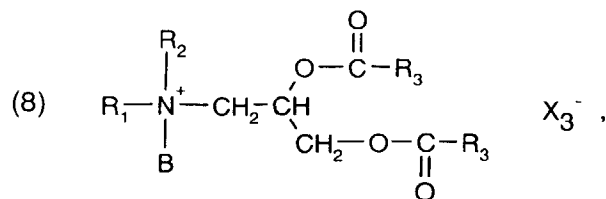
35
 X₁ ein Halogenatom; -CH₃SO₄⁻; -C₂H₅SO₄⁻; oder -NO₃⁻;

bedeutet.

9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (1)
 40
 A und B unabhängig voneinander den Rest der Formel (1a) oder (1b) bedeuten.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass
 A und B den Rest der Formel (1b) bedeuten.

11. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die quaternäre Ammoniumverbindung der Formel



55
 entspricht, worin

R₁, R₂ und B C₁-C₅-Alkyl;
R₃ den aliphatischen Rest der Talgfettsäure; und
X₃⁻ ein Halogenatom;

5 bedeuten.

12. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend

- 10 (a) ein wasserlösliches Phthalocyanin der Formel (5) nach Anspruch 5 und
(b) eine quaternäre Ammoniumverbindung der Formel (8) nach Anspruch 11.

13. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend

- 15 (a) ein wasserlösliches Phthalocyanin der Formel (10) nach Anspruch 7 und
(b) eine quaternäre Ammoniumverbindung der Formel (8) nach Anspruch 11.

14. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,0001 bis 0,05 Gew.% der Komponente

- 20 (a) und
1 bis 20 Gew.% der Komponente (b)
enthält.

15. Verfahren zum Bleichen von textilen Fasermaterialien mit einem Photobleichmittel, dadurch gekennzeichnet, dass man angeschmutzte Textilien in einem Bad, das Weichspülmittelzusammensetzung, enthaltend

- 25 (a) ein wasserlösliches Zn, Fe(II), Ca, Mg, Na, K, Al, Si(IV), P(V), Ti(IV), Ge(IV), Cr(VI), Ga(III), Zr(IV), In(III),
Sn(IV) oder Hf(VI) Phthalocyanin; und
(b) eine quaternäre Ammoniumverbindung der Formel (1),

30 unter Bestrahlung mit sichtbarem und/oder infrarotem Licht oder im Tageslicht und in Gegenwart von Sauerstoff
behandelt, wobei man entweder das Weichspülbad direkt oder die feuchten Textilien ausserhalb des Weichspül-
bades bestrahlt.

35

40

45

50

55