(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 0 899 325 B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
19.12.2001 Patentblatt 2001/51

(51) Int Cl.[7]: **C11D 3/00**, C11D 1/62, C11D 3/02

(21) Anmeldenummer: **98810753.8**

(22) Anmeldetag: **06.08.1998**

(54) **Weichspülmittelzusammemsetzung**

Fabric softener composition

Composition adoucissante pour textiles

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

(30) Priorität: **15.08.1997 EP 97810573**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.03.1999 Patentblatt 1999/09

(73) Patentinhaber: **Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.**
4057 Basel (CH)

(72) Erfinder:
- **Höhener, Alfred**
  4312 Magden (CH)
- **Frick, Roland**
  68480 Durmenach (FR)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-97/05202
US-A- 4 240 920
US-A- 4 255 273
US-A- 4 368 053

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 899 325 B1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

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.

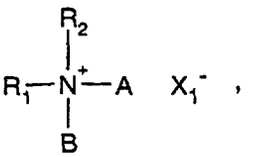
[0003] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, wasserlösliche Phthalocyaninverbindungen als Photobleichmittel in bestimmten Weichspülmittelzusammensetzungen einzusetzen, die als Aktivsubstanz sogenannte "Esterquats" enthalten, das sind quaternäre Ammoniumverbindungen, die mindestens eine 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

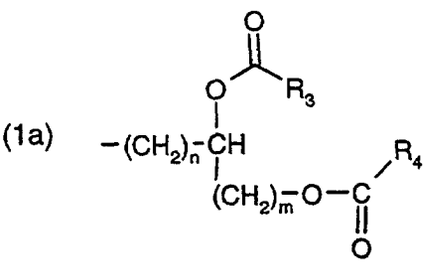
(a) ein wasserlösliches Zn, Fe(II), Ca, Mg, Na, K, Al, Si(IV), P(V), Ti(IV), Ge(IV), Cr(VI), Ga(III), Zr(IV), In(III), Sn(IV) oder Hf(VI) Phthalocyanin; und

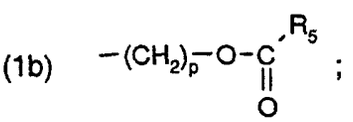
(b) eine quaternäre Ammoniumverbindung der Formel

(1) 

worin

R_1 und R_2 unabhängig voneinander C_1-C_5-Alkyl; oder Hydroxy-C_1-C_5-Alkyl;
A und B unabhängig voneinander je 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.

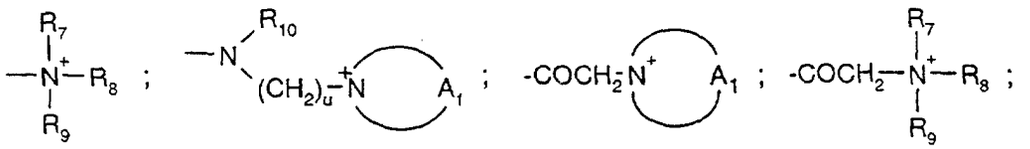
[0006] Vorteilhafterweise enthält die erfindungsgemässe Zusammensetzung als Photobleichmittel eine Verbindung der Formel



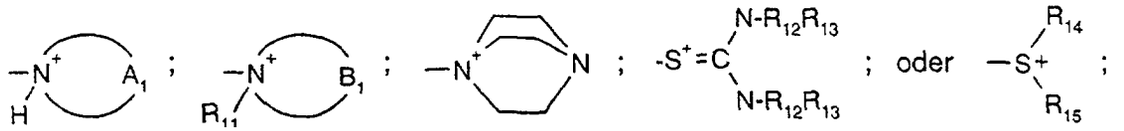
worin

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 $-SO_2X_2-R_6-X_3^+$, $-O-R_6-X_3^+$; oder $-(CH_2)_t-Y_1^+$;
worin

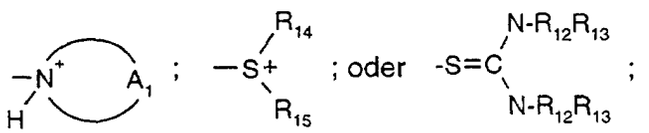
R_6 verzweigtes oder unverzweigtes C_1-C_8-Alkylen; oder 1,3- oder 1,4-Phenylen;
X2 -NH-; oder -N-C_1-C_5-Alkyl-;
X_3^+ eine Gruppe der Formel



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



Y_1^+ eine Gruppe der Formel



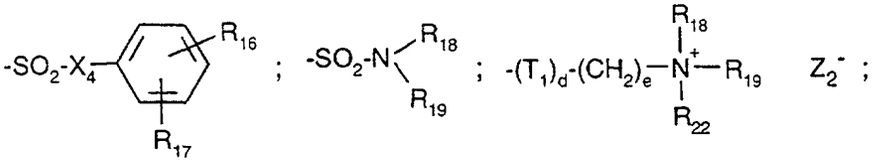
t 0 oder **1**;
wobei in obigen Formeln

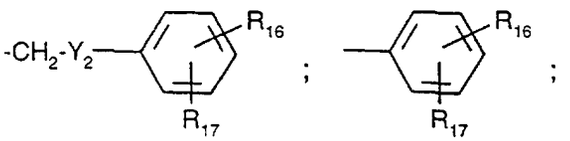
R_7 und R_8 unabhängig voneinander C_1-C_6-Alkyl;
R_9 C_1-C_6Alkyl; C_5-C_7-Cycloalkyl; oder $NR_{11}R_{12}$;
R_{10} und R_{11} unabhängig voneinander, C_1-C_5-Alkyl;
R_{12} und R_{13} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1-C_5-Alkyl;
R_{14} und R_{15} unabhängig voneinander nicht substituiertes oder durch Hydroxy, Cyano, Carboxy, Carb-C_1-C_6-Akoxy, C_1-C_6-Alkoxy, Phenyl, Naphthyl oder Pyridyl substituiertes C_1-C_6-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

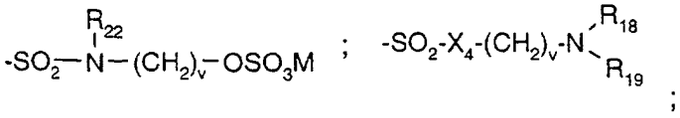
B_1 die Ergänzung zu einem gesättigten 5- bis 7-gliedrigen Stickstoffheterocyclus, der gegebenenfalls noch 1 bis 2 Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome als Ringglieder enthalten kann;

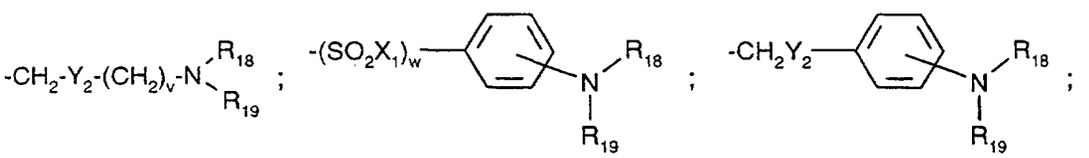
Q_2 Hydroxy; C_1-C_{22}-Alkyl; verzweigtes C_4-C_{22}-Alkyl; C_2-C_{22}-Alkenyl; verzweigtes C_4-C_{22}-Alkenyl und Mischungen davon; C_1-C_{22}-Alkoxy; einen Sulfo- oder Carboxylrest; einen Rest der Formel

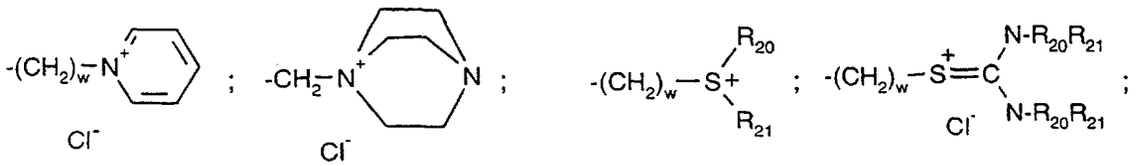




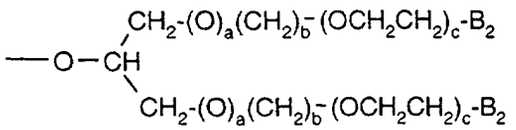
$-SO_2(CH_2)_v-OSO_3M$; $-SO_2(CH_2)_v-SO_3M$;

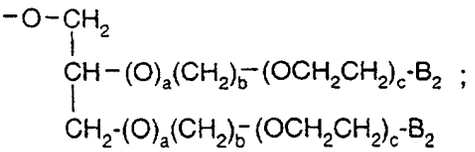






einen verzweigten Alkoxyrest der Formel





eine Alkylethylenoxyeinheit der Formel $-(T_1)_d-(CH_2)_b(OCH_2CH_2)_a-B_3$ oder einen Ester der Formel $COOR_{23}$

worin

B_2	Wasserstoff; Hydroxy; C_1-C_{30}-Alkyl; C_1-C_{30}-Alkoxy; $-CO_2H$; $-CH_2COOH$; $SO_3^-M_1^+$; $-OSO_3^-M_1^+$; $-PO_3^{2-}$; M_1; $-OPO_3^{2-}M_1$; und Mischungen davon;
B_3	Wasserstoff; Hydroxy; -COOH; $-SO_3^-M_1^+$; $-OSO_3^-M_1^+$; 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	o oder 1; und
A	ein organisches oder anorganisches Anion

bedeuten, und

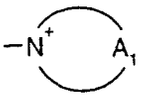
s im Falle einwertiger Anionen A gleich r und im Falle mehrwertiger Anionen $\leq$ r ist, wobei A_s^- die positive Ladung kompensieren muss; wobei, wenn $r \neq 1$, die Reste Q_1 gleich oder verschieden sein können,

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

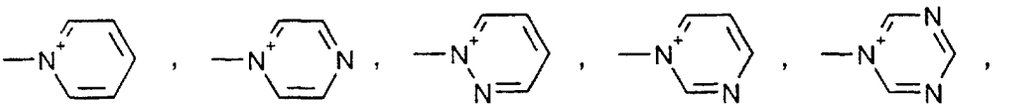
[0007] Die Zahl der Substituenten Q_1 und Q_2 in Formel (2a) bzw. (2b), die gleich oder verschieden sein können, liegt zwischen 1 und 8, wobei sie, wie bei Phthalocyaninen üblich, nicht eine ganze Zahl sein muss (Substitutionsgrad). Sind noch andere, nichtkationische Substituenten anwesend, so liegt 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 1 g/l zweckmässig.

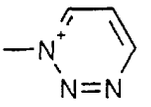
[0008] Halogen bedeutet Fluor, Brom oder insbesondere Chlor.

[0009] Als Gruppen



kommen vor allem in Betracht:





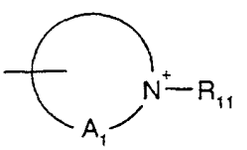
usw..

[0010] Bevorzugt ist die Gruppe



;

[0011] Als heterocyclische Ringe in der Gruppe

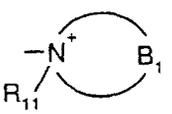


kommen ebenfalls die oben angeführten Gruppen in Betracht, wobei lediglich die Bindung an den Restsubstituenten über ein Kohlenstoffatom erfolgt.

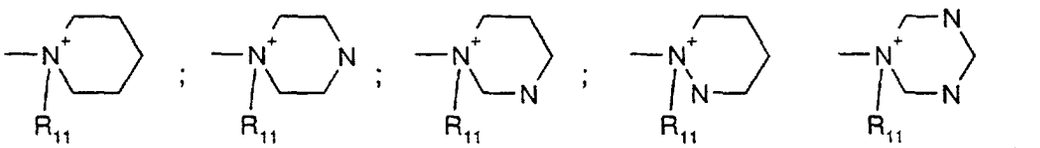
[0012] In allen Substituenten können Phenyl-, Naphthyl- und aromatischen Heteroringe durch einen oder zwei weitere Reste substituiert sein, beispielsweise durch C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, Halogen Carboxy, Carb-C_1-C_6-Alkoxy, Hydroxy, Amino, Cyano, Sulfo, Sulfonamido usw..

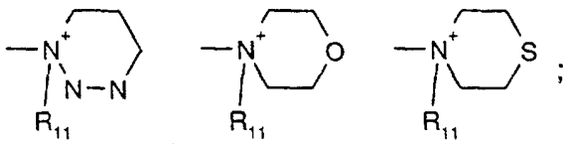
[0013] Bevorzugt ist ein Substituent aus der Gruppe C_1-C_6-Alkyl, C_1-C_6-Alkoxy, Halogen, Carboxy, Carb-C_1-C_6-Alkoxy oder Hydroxy.

[0014] Als Gruppe



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.

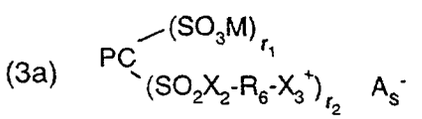
[0016] A^-_s in Formel (2a) bedeutet als Gegenion zur positiven Ladung des Restmoleküls ein beliebiges Anion. Im allgemeinen wird es durch den Herstellungsprozess (Quaternierung) eingeführt. Es bedeutet dann vorzugsweise ein Halogenion, ein Alkylsulfat- oder ein Arylsulfation. Von den Arylsulfationen 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] C_1-C_6-Alkyl und C_1-C_6-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] C_2-C_{22}-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 C_8-C_{20}-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.

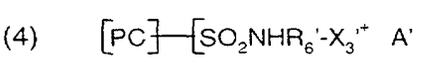
[0020] Bevorzugte Photobleichmittel der Formel (2a) der erfindungsgemässen Zusammensetzung entsprechen der Formel



worin

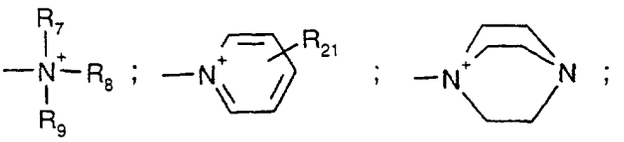
PC, X_2, X_3 und R_6	die oben angegebene Bedeutung haben,
M	Wasserstoff, ein Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminsalzion; bedeutet, und die Summe der Zahlen r_1 und r_2 von 1 bis 4 reicht und
A_s^-	die positive Ladung des Restmoleküls genau kompensiert,

und insbesondere der Formel

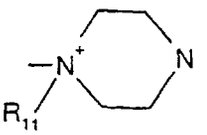


worin

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



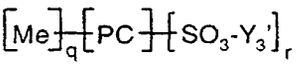
oder



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 verscheiden sein können.

[0021] Weitere erfindungsgemäss einsetzbare Photobleichmittel entsprechen der Formel



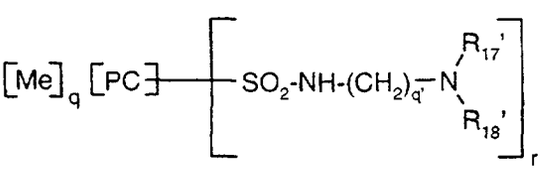
worin

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.

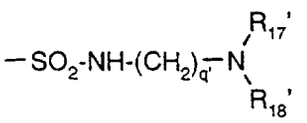
[0023] Weitere interessante, erfindungsgemäss einsetzbare Phthalocyaninverbindungen entsprechen der Formel



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;

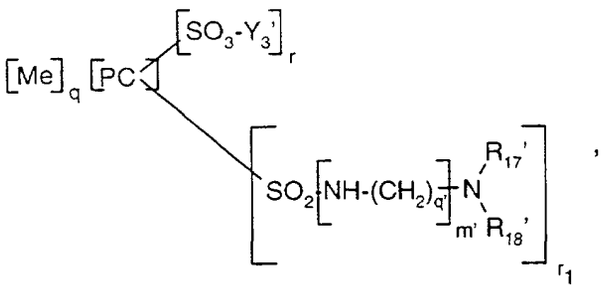
bedeuten, wobei, falls r > 1, die im Molekül vorhandenen Reste



gleich oder verschieden sein können.

[0024] Weitere interessante erfindungsgemäss einsetzbare Phthalocyaninverbindungen entsprechen der Formel

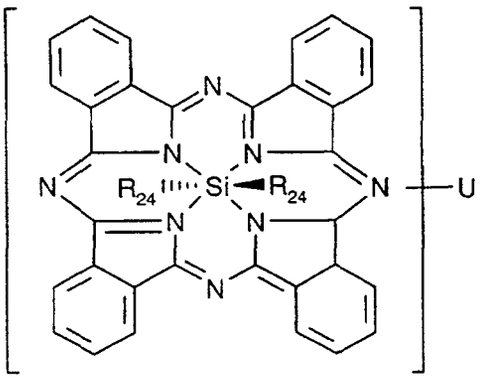
(7)



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.

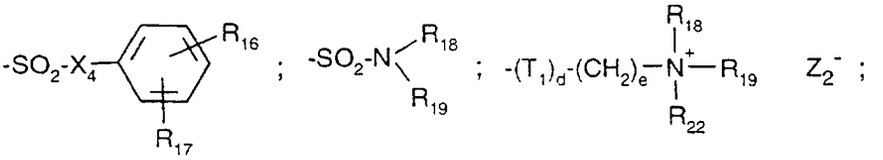
[0025] Bedeutet das Zentralatom Me im Phthalocyaninring Si(IV), so können die erfindungsgemäss verwendeten Phthalocyanine neben den Substituenten am Phenylkern des Phthalocyaninrings auch axiale Substituenten (= R_{24}) aufweisen. Solche Phthalocyanine entsprechen z.B. der Formel

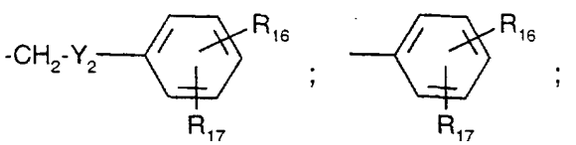
(10) 

worin

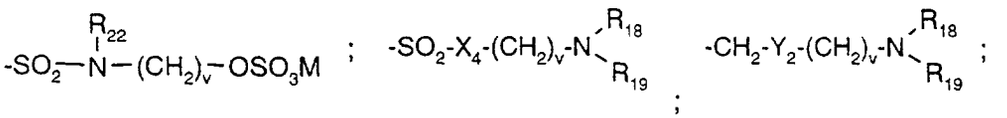
R_{24} Hydroxy; C_1-C_{22}-Alkyl; verzweigtes C_4-C_{22}-Alkyl; C_1-C_{22}-Alkenyl; verzweigtes C_4-C_{22}-Alkenyl und Mischungen davon; C_1-C_{22}-Alkoxy; einen Sulfo- oder Carboxylrest; einen

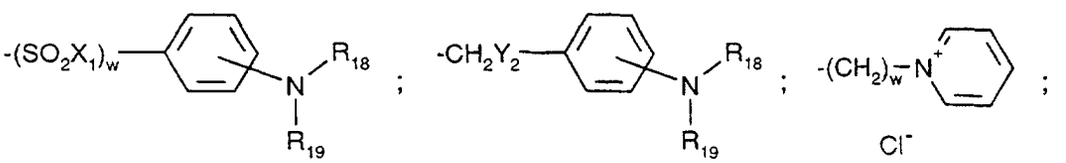
[0026] Rest der Formel

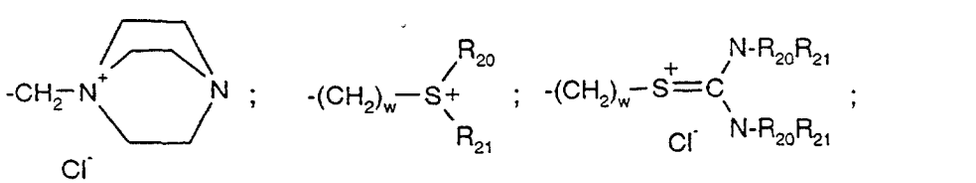




$-SO_2(CH_2)_v-OSO_3M$; $-SO_2(CH_2)_v-SO_3M$;

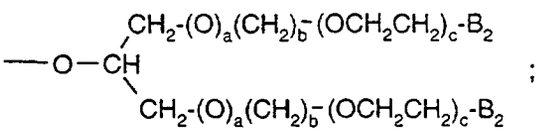




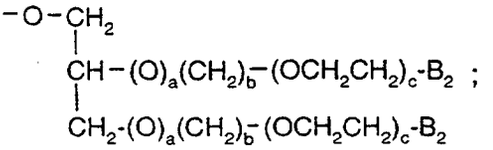


einen verzweigten

[0027] Alkoxyrest der Formel



;



;

eine Alkylethylenoxyeinheit der Formel $-(T_1)_d-(CH_2)_b(OCH_2CH_2)_a-B_3$ oder einen Ester der Formel $COOR_{23}$; und

U $[Q_1]_r^+A_s^-$; oder Q_2; bedeuten.

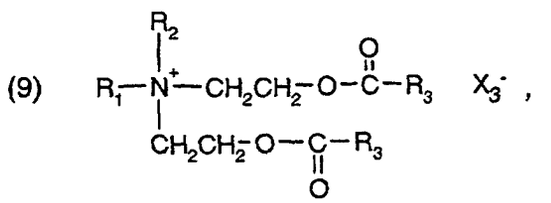
[0028] R_{16}, R_{17}, R_{18}, R_{19}, R_{20}, R_{21}, R_{22}, R_{23}, B_2, B_3, M, M_1, Q_1, Q_2, A_s, T_1, X_1, Y_2, Z_2 a, b, c, d, e, r, v, w haben dabei die in den Formeln (2a) und (2b) angegebene Bedeutung.

[0029] Erfindungsgemäss bevorzugt eingesetzte quaternäre Ammoniumverbindungen der Komponente (b) sind Verbindungen der Formel (1), worin

X_1 ein Halogenatom; $-CH_3SO_4^-$; $-C_2H_5SO_4^-$; oder $-NO_3^-$;
bedeutet.

[0030] Besonders bevorzugte erfindungsgemäss einsetzbare quaternäre Ammoniumverbindungen sind solche der Formel (1), worin A und B den Rest der Formel (1b) bedeuten.

[0031] Weitere interessante quaternäre Ammoniumverbindung entsprechen der Formel



(9)

worin

R_1 und R_2 C_1-C_5-Alkyl;
R3 den aliphatischen Rest der Talgfettsäure und
X_3^- ein Halogenatom;
bedeuten.

[0032] Bevorzugt werden Weichspülmittelzusammensetzungen eingesetzt, die

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

[0033] Weiterhin werden bevorzugt Weichspülmittelzusammensetzungen eingesetzt, die

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

[0034] Die erfindungsgemäss eingesetzten Photobleichmittel werden in der Weichspülmittelzusammensetzung in nur geringen Mengen eingesetzt und haben daher katalysatorische Wirkung.

[0035] Die erfindungsgemässen Weichspülmittelzusammensetzungen enthalten vorzugsweise 0,0001 bis 0,05, vor-

zugsweise 0,001 bis 0,005 Gew.% der Komponente (a) und 1 bis 20, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.% der Komponente (b).

[0036] 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.

[0037] 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.

[0038] 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.

[0039] 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.

[0040] 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.

[0041] 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.

[0042] 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.

[0043] Aus US-A-4,240,920 und US-A-4,255,273 sind bereits Bleichmittelzusammensetzungen bekannt, die ein Metallphthalocyanin und eine oberflächenaktive quaternäre Ammoniumverbindung enthalten. Die verwendeten quaternären Ammoniumverbindung sind jedoch deutlich verschieden von den in der vorliegenden Anmeldung eingesetzten Verbindungen.

[0044] Die folgenden Beispiele dienen der Veranschaulichung der Erfindung, ohne sie auf diese zu beschränken.

Beispiele 1 bis 4: Herstellung der Spülmittelformulierungen (Vergleichsbeispiele)

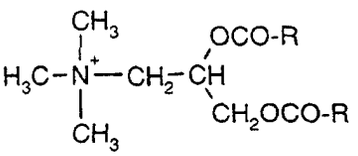
[0045]

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

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

(101)



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

(102) $AlClPC(SO_3H)_{3-4}$ Na

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

[0046] Es entsteht eine viskose, homogene Flüssigkeit.

Beispiel 5: (Vergleichsbeispiel)

[0047]

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.

[0048] 1 Teil der so behandelten Wäschestücke wird nachträglich trockengebügelt, der andere Teil wird 2 Stunden feucht unter Osram-Lampen belichtet und nachträglich trockengebügelt.

[0049] 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

Beispiel 6: (Vergleichsbeispiel) Man verfährt wie in Beispiel 5 beschrieben, mit dem Unterschied, dass man mit Tee angeschmutztes Baumwollgewebe verwendet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt:

[0050]

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

Beispiel 7: (Vergleichsbeispiel) Man verfährt wie in Beispiel 5 beschrieben, mit dem Unterschied, dass man mit Kaffee angeschmutztes Baumwofigewebe verwendet.

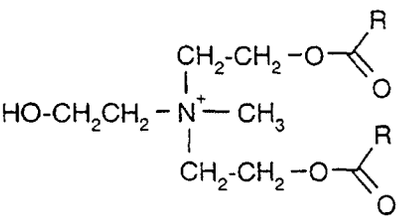
[0051] Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 aufgeführt:

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	-07	86,5	5,3	89	5,6

Beispiel 8: Herstellung einer Weichspülmittelformulierung

[0052] 7,5 g der Verbindung der Formel

(103) 

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)).

[0053] 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.

[0054] 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

[0055]

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 Testwaschmittel)
15 Minuten bei 30°C in einer Linitest-Laborwaschmaschine gewaschen.

[0056] Nach der Wäsche wird das Gewebe unter fliessendem Wasser gespült.

b. Spülung mit der Formulierung aus Beispiel 8

[0057] 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.

[0058] 1 Teil des Gewebes wird trockengebügelt.
1 Teil des mit Wein und Kaffee angeschmutzten Gewebes wird 4 Stunden feucht unter Osram-Lampen belichtet und nachträglich trockengebügelt.

[0059] Das mit Tee angeschmutzte Gewebe wird 2 Stunden feucht unter Osram-Lampen belichtet und nachträglich trockengebügelt.

[0060] Ausserdem wird der Spül- und Belichtungsprozess bei dem mit Tee angeschmutzten Gewebe 3 mal bzw. 5 mal wiederholt (1, 3 bzw. 5 Zyklen). Die Ergebnisse sind I Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5:

Ergebnisse der Waschtests der mit Rotwein bzw. Kaffee angeschmutztem Gewebe								
	mit Rotwein angeschmutztes Gewebe Y(Start) = 52,3				mit Kaffee angeschmutztes Gewebe Y(Start) = 73,7			
	ohne Belichtung		mit 4 Stunden Belichtung		ohne Belichtung		mit 4 Stunden Belichtung	
	Y	ΔY	Y	ΔY	Y	ΔY	Y	ΔY
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

[0061] Die Ergebnisse zeigen, dass mit der erfindungsgemässen Spülmittelzusammensetzung nach einer vierstündigen Belichtung deutlich höhere Helligkeiten erzielt werden.

Tabelle 6:

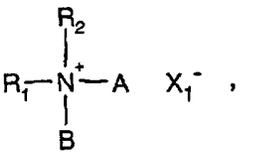
Ergebnisse der Waschtests des mit Tee angeschmutzten Gewebes												
	mit Tee angeschmutztes Gewebe Y(Start) = 35,5											
	nach 1 Waschzyklus				nach 3 Waschzyklen				nach 5 Waschzyklen			
Belichtung	ohne		2 Stunden		ohne		2 Stunden		ohne		2Stunden	
	Y	ΔY	Y	ΔY	Y	ΔY	Y	ΔY	Y	ΔY	Y	ΔY
Formulierung 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	13,6

[0062] Die Ergebnisse zeigen, dass mit der erfindungsgemässen Spülmittelzusammensetzung deutlich höhere Helligkeiten erzielt werden.

Patentansprüche

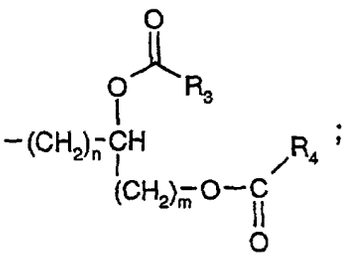
1. Weichspülmittelzusammensetzung, enthaltend

(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

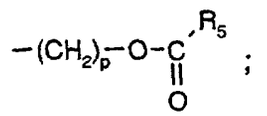
(1) 

worin

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

(1a) 

oder den Rest der Formel

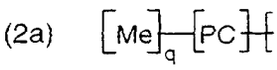
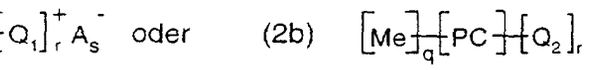
(1b) 

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.

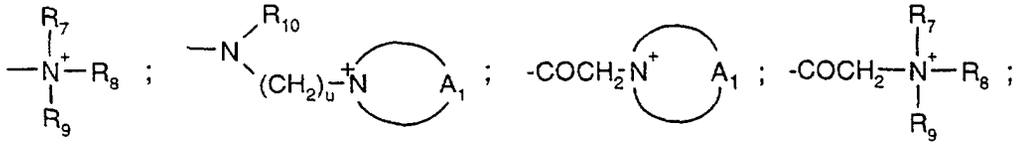
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie ein Phthalocyanin der Formel

(2a)  oder (2b) 

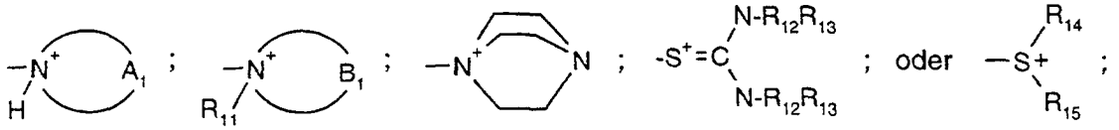
enthält, worin

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 $-(CH_2)_t-Y_1^+$;
worin

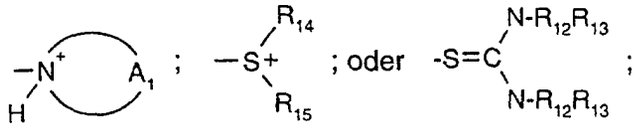
R_6 verzweigtes oder unverzweigtes C_1-C_8-Alkylen; oder 1,3- oder 1,4-Phenylen;
X_2 -NH-; oder -N-C_1-C_5-Alkyl-;
X_3^+ eine Gruppe der Formel



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

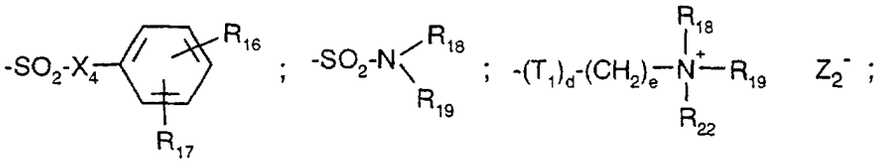
R_7 und R_8 unabhängig voneinander C_1-C_6-Alkyl;
R_9 C_1-C_6Alkyl; C_5-C_7-Cycloalkyl; oder $NR_{11}R_{12}$;
R_{10} und R_{11} unabhängig voneinander, C_1-C_5-Alkyl;
R_{12} und R_{13} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1-C_5-Alkyl;
R_{14} und R_{15} unabhängig voneinander nicht substituiertes oder durch Hydroxy, Cyano, Carboxy, Carb-C_1-C_6-Akoxy, C_1-C_6-Alkoxy, Phenyl, Naphthyl oder Pyridyl substituiertes C_1-C_6-Alkyl;

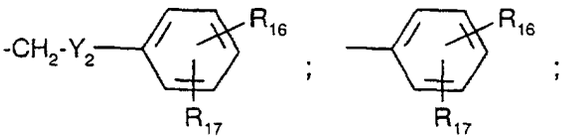
u 1 bis 6;

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

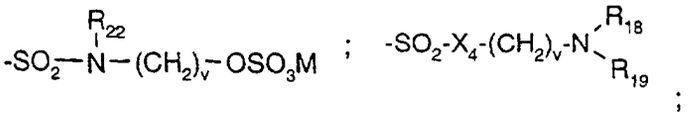
B_1 die Ergänzung zu einem gesättigten 5- bis 7-gliedrigen Stickstoffheterocyclus, der gegebenenfalls noch 1 bis 2 Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome als Ringglieder enthalten kann;

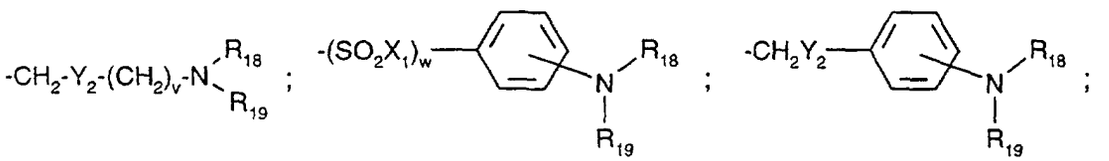
Q_2 Hydroxy; C_1-C_{22}-Alkyl; verzweigtes C_4-C_{22}-Alkyl; C_2-C_{22}-Alkenyl; verzweigtes C_4-C_{22}-Alkenyl und Mischungen davon; C_1-C_{22}-Alkoxy; einen Sulfo- oder Carboxylrest; einen Rest der Formel

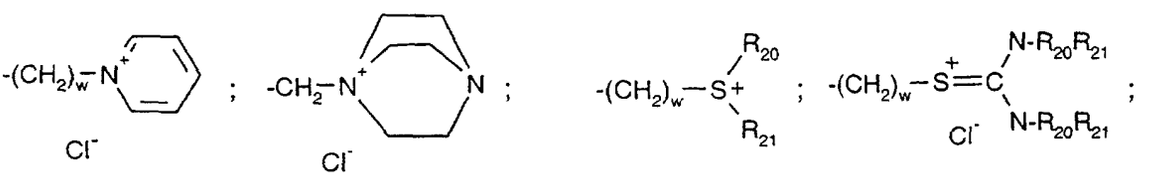




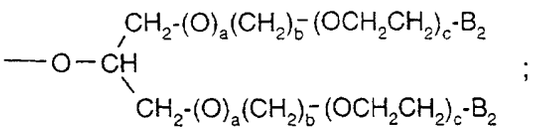
$-SO_2(CH_2)_v-OSO_3M$; $-SO_2(CH_2)_v-SO_3M$;

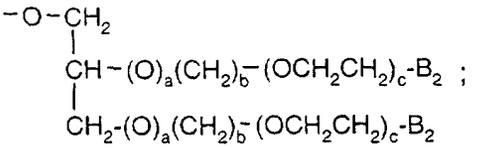






einen verzweigten Alkoxyrest der Formel





eine Alkylethylenoxyeinheit der Formel $-(T_1)_d-(CH_2)_b(OCH_2CH_2)_a-B_3$ oder einen Ester der Formel $COOR_{23}$

worin

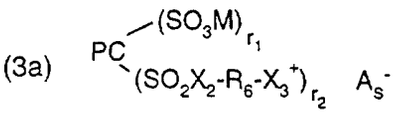
B_2	Wasserstoff; Hydroxy; C_1-C_{30}-Alkyl; C_1-C_{30}-Alkoxy; $-CO_2H$; $-CH_2COOH$; $SO_3^-M_1^+$; $-OSO_3^-M_1^+$; $-PO_3^{2-}$; M_1; $-OPO_3^{2-}M_1$; und Mischungen davon;
B_3	Wasserstoff; Hydroxy; -COOH; $-SO_3^-M_1^+$; $-OSO_3^-M_1^+$; C_1-C_6-Alkoxy;
M_1	ein wasserlösliches Kation;
T_1	-O-; oder -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,
Y2	-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	o 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.

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



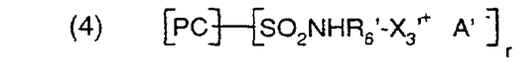
enthält, worin

PC, X_2, X_3, R_6 die in Anspruch 2 angegebene Bedeutung haben;

M Wasserstoff, ein Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminsalzion;
bedeutet, und die Summe der Zahlen r_1 und r_2 von 1 bis 4 reicht und

A_s die positive Ladung des Restmoleküls genau kompensiert.

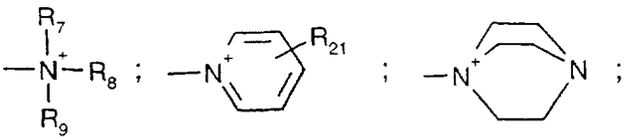
4. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** es ein Phthalocyanin der Formel



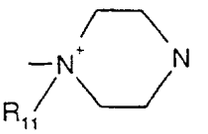
(4)

enthält, worin

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



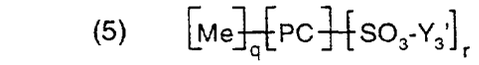
oder



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 $-SO_2NHR'_6-X_3'^+A^-$ gleich oder verscheiden sein können.

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



(5)

enthält, worin

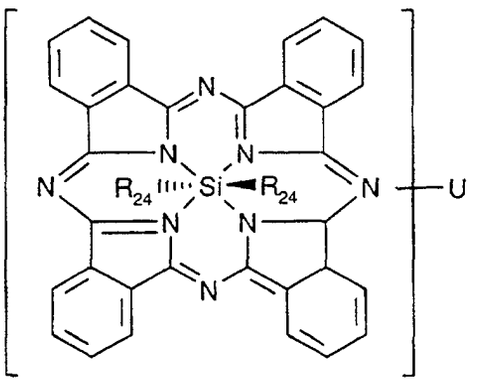
PC das Phthalocyaninringsystem;
Me Zn, Fe(II), Ca, Mg, Na, K, Al-Z_1, Si(IV), P(V), Ti(IV), Ge(IV), Cr(VI), Ga(III), Zr(IV), In(III), Sn(IV) oder Hf(VI);
Z_1 ein Halogenid-, Sulfat-, Nitrat-, Acetat-, Alkoholat-, Carboxylat- oder Hydroxy-Ion;

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)

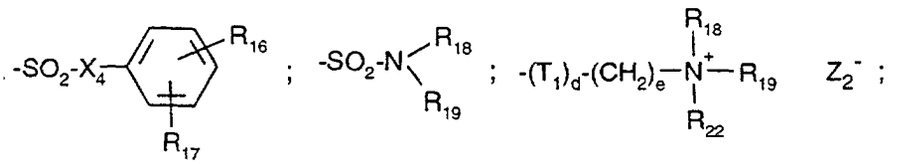
Me Zn oder Al-Z_1; und
Z_1 ein Halogenid-, Sulfat-, Nitrat-, Acetat-, Alkoholat-, Carboxylat- oder Hydroxy-Ion;
bedeuten.

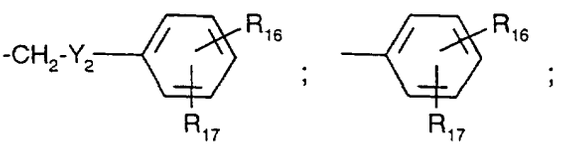
7. Zusammensetzung nach Anspruch 1,2 oder 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung ein Phthalocyanin der Formel

(10) 

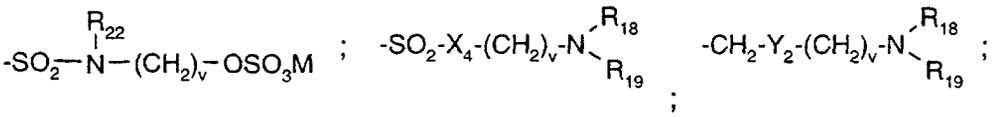
enthält, worin

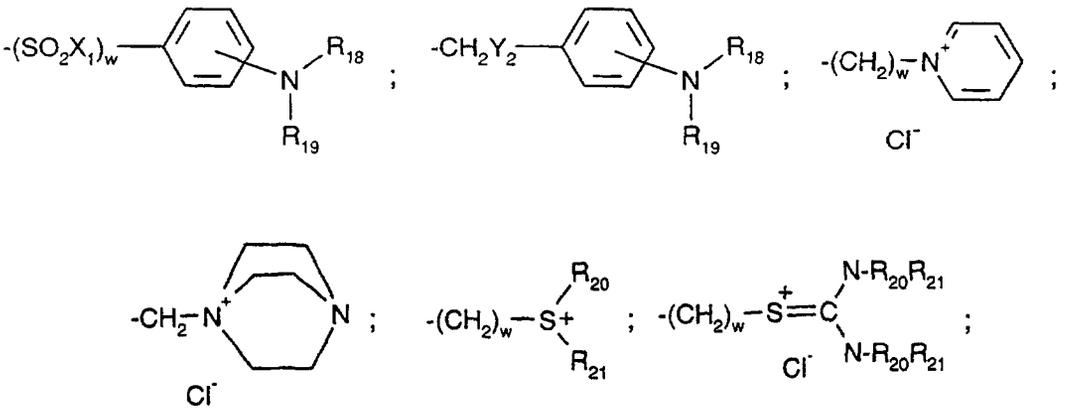
R_{24} Hydroxy; C_1-C_{22}-Alkyl; verzweigtes C_4-C_{22}-Alkyl; C_1-C_{22}-Alkenyl; verzweigtes C_4-C_{22}-Alkenyl und Mischungen davon; C_1-C_{22}-Alkoxy; einen Sulfo- oder Carboxylrest; einen Rest der Formel



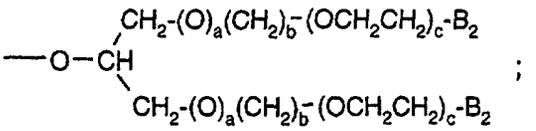


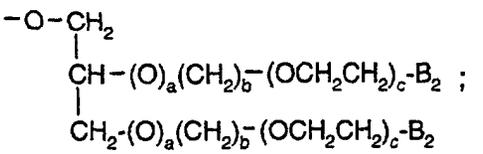
$-SO_2(CH_2)_v$-OSO_3M; $-SO_2(CH_2)_v$-SO_3M;





einen verzweigten Alkoxyrest der Formel





eine Alkylethylenoxyeinheit der Formel $-(T_1)_d-(CH_2)_b(OCH_2CH_2)_a-B_3$ oder einen Ester der Formel $COOR_{23}$; und

u $[Q_1]_r^+A_s^-$; oder Q_2; bedeuten; und

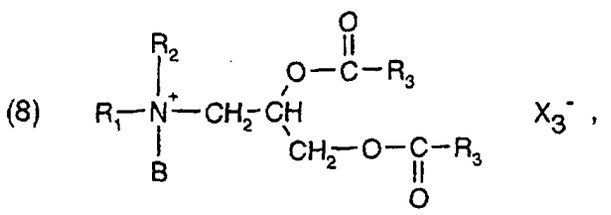
R_{16}, R_{17}, R_{18}, R_{19}, R_{20}, R_{21}, R_{22}, R_{23}, B_2, B_3, M, M_1, Q_1, Q_2, A_s, T_1, X_1, Y_2, Z_2'a, b, c, d, e, r, v, w die in den Formeln (2a) und (2b) angegebene Bedeutung haben.

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

X_1 ein Halogenatom; $-CH_3SO_4^-$; $-C_2H_5SO_4^-$; oder $-NO_3^-$;
bedeutet.

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

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



entspricht. worin

R_1, R_2 und B	C_1-C_5-Alkyl;
R3	den aliphatischen Rest der Talgfettsäure; und
X_3^-	ein Halogenatom;

bedeuten.

11. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend

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

12. Zusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend

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

13. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie 0,0001 bis 0,05 Gew.% der Komponente (a) und
1 bis 20 Gew.% der Komponente (b) enthält.

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

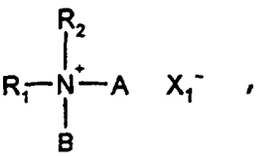
(a) ein wasserlösliches Zn, Fe(II), Ca, Mg, Na, K, Al, Si(IV), P(V), Ti(IV), Ge(IV), Cr(VI), Ga(III), Zr(IV), In(III), Sn(IV) oder Hf(VI) Phthalocyanin; und
(b) eine quaternäre Ammoniumverbindung der Formel (1),

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.

Claims

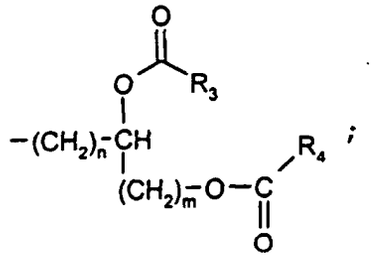
1. A fabric softener composition comprising

(a) a water-soluble phthalocyanine of 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) or Hf(VI); and
(b) a quaternary ammonium compound of the formula

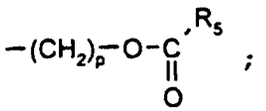
(1) 

in which

R_1 and R_2 independently of one another are C_1-C_5alkyl; or hydroxy-C_1-C_5alkyl;
A and B independently of one another are each the radical of the formula

(1a) 

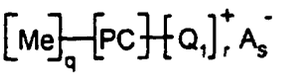
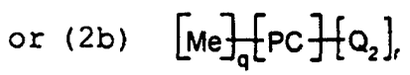
or the radical of the formula

(1b) 

R_3, R_4 and R_5 independently of one another are a C_8-C_{20} fatty acid radical;

X_1^- is a softener-compatible anion;
and
m, n and p are numbers from 0 to 5.

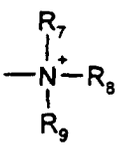
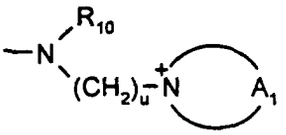
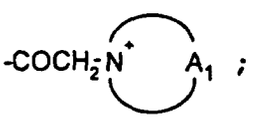
2. A composition according to Claim 1, which comprises a phthalocyanine of the formula

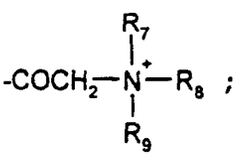
(2a)  or (2b) 

in which

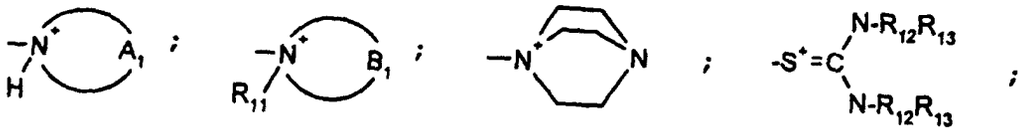
PC is the phthalocyanine ring system;
Me is Zn, Fe(II), Ca, Mg, Na, K, Al-Z_1, Si(IV), P(V), Ti(IV), Ge(IV), Cr(VI), Ga(III), Zr(IV), In(III), Sn(IV) or Hf(VI);
Z_1 is a halide, sulfate, nitrate, acetate, alkoxide carboxylate or hydroxyl ion;
q is 0, 1 or 2;
r is 1 to 4;
Q_1 is a sulfo or carboxyl group; or a radical of the formula
$-SO_2X_2-R_6-X_3^+$, $-O-R_6-X_3^+$; or $-(CH_2)_t-Y_1^+$;
in which

R_6 is a branched or unbranched C_1-C_8alkylene; or 1,3-or 1,4-phenylene;
X_2 is -NH-; or -N-C_1-C_5alkyl;
X_3^+ is a group of the formula

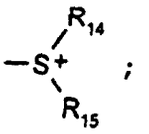
 ;  ;  ;

 ;

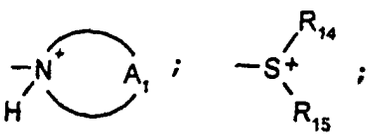
or, in the case where R_6 = C_1-C_8alkylene, also a group of the formula



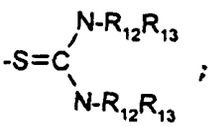
or



Y_1^+ is a group of the formula



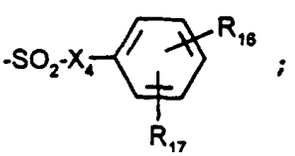
or

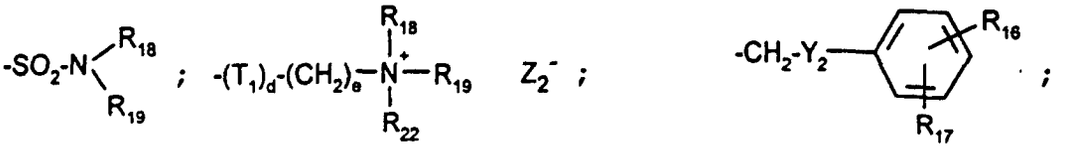


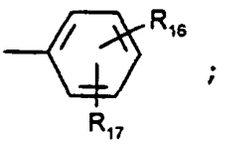
t is 0 or 1;

where in the above formulae

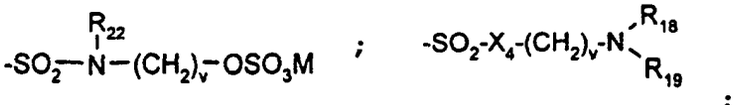
R_7 and R_8	independently of one another are C_1-C_6alkyl;
R_9	is C_1-C_6alkyl; C_5-C_7cycloalkyl; or $NR_{11}R_{12}$;
R_{10} and R_{11}	independently of one another are C_1-C_5alkyl;
R_{12} and R_{13}	independently of one another are hydrogen or C_1-C_5alkyl;
R_{14} and R_{15}	independently of one another are unsubstituted C_1-C_6alkyl or C_1-C_6alkyl substituted by hydroxyl, cyano, carboxyl, carb-C_1-C_6alkoxy, C_1-C_6alkoxy, phenyl, naphthyl or pyridyl;
u	is from 1 to 6;
A_1	is a unit which completes an aromatic 5- to 7-membered nitrogen heterocycle, which may where appropriate also contain one or two further nitrogen atoms as ring members, and
B_1	is a unit which completes a saturated 5- to 7-membered nitrogen heterocycle, which may where appropriate also contain 1 to 2 nitrogen, oxygen and/or sulfur atoms as ring members;
Q_2	is hydroxyl; C_1-C_{22}alkyl; branched C_4-C_{22}alkyl; C_2-C_{22}alkenyl; branched C_4-C_{22}alkenyl and mixtures thereof; C_1-C_{22}alkoxy; a sulfo or carboxyl radical; a radical of the formula

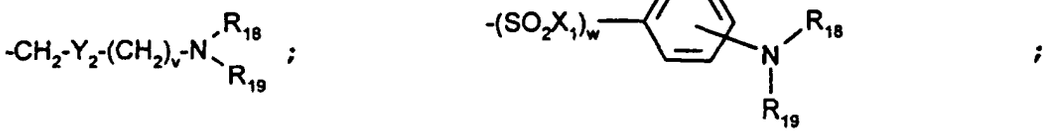


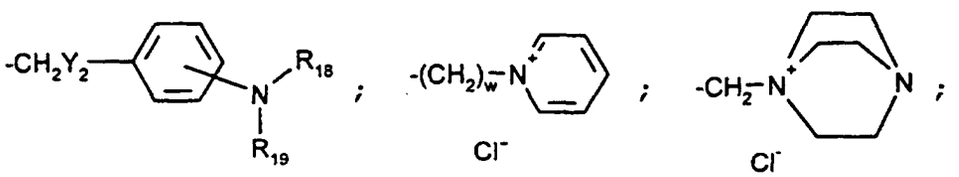




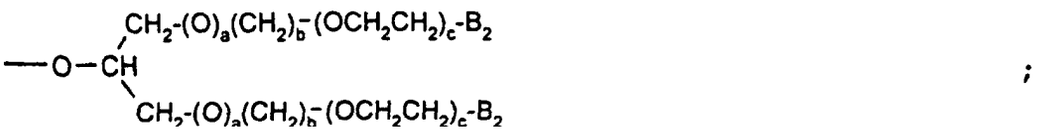
$-SO_2\,(CH_2)_v\text{-}OSO_3M$; $-SO_2\,(CH_2)_v\text{-}SO_3M$;

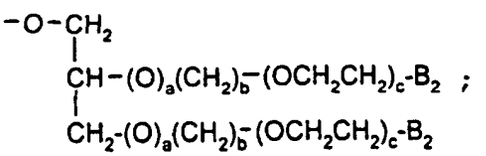






a branched alkoxy radical of the formula



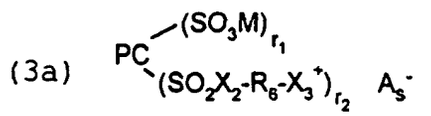


an alkylethyleneoxy unit of
the formula $-(T_1)_d-(CH_2)_b(OCH_2CH_2)_a-B_3$ or an ester of the formula $COOR_{23}$
in which

B2	is hydrogen; hydroxyl; C_1-C_{30}alkyl; C_1-C_{30}alkoxy; $-CO_2H$; $-CH_2COOH$; $SO_3^-M_1^+$; $-OSO_3^-M_1^+$; $-PO_3^{2-}$; M_1; $-OPO_3^{2-}$ M_1; and mixtures thereof;
B3	is hydrogen; hydroxyl; -COOH; $-SO_3^-M_1^+$; $-OSO_3^-M_1^+$; C_1-C_6alkoxy;
M_1	is a water-soluble cation;
T_1	is -O-; or -NH-;
X_1 and X_4	independently of one another are -O-; -NH-; or -N-C_1-C_5alkyl;
R_{16} and R_{17}	independently of one another are hydrogen, a sulfo group and salts thereof, a carboxyl group and salts thereof or a hydroxyl group, at least one of the radicals R_{16} and R_{17} being a sulfo or carboxyl group or salts thereof,
Y_2	is -O-, -S-, -NH- or -N-C_1-C_5alkyl;
R_{18} and R_{19}	independently of one another are hydrogen, C_1-C_6alkyl, hydroxy-C_1-C_6alkyl, cyano-C_1-C_6alkyl, sulfo- C_1-C_6alkyl, carboxyl or halogen-C_1-C_6alkyl; unsubstituted phenyl or phenyl substituted by halogen, C_1-C_4alkyl or C_1-C_4alkoxy, sulfo or carboxyl or R_{18} and R_{19} together with the nitrogen atom to which they are bonded are a saturated 5- or 6-membered heterocyclic ring which may additionally also contain a nitrogen or oxygen atom as a ring member;
R_{20} and R_{21}	independently of one another are C_1-C_6alkyl or aryl-C_1-C_6alkyl radicals;
R_{22}	is hydrogen; or unsubstituted C_1-C_6alkyl or C_1-C_5alkyl substituted by halogen, hydroxyl, cyano, phenyl, carboxyl, carb-C_1-C_6alkoxy or C_1-C_6alkoxy;
R_{23}	is C_1-C_{22}alkyl, branched C_4-C_{22}alkyl, C_1-C_{22}alkenyl or branched C_4-C_{22}alkenyl; C_3-C_{22}glycol; C_1-C_{22}alkoxy; branched C_4-C_{22}alkoxy; and mixtures thereof;
M	is hydrogen; or an alkali metal ion or ammonium ion,
Z_2	is a chlorine, bromine, alkylsulfate or aralkylsulfate ion;
a	is 0 or 1;
b	is from 0 to 6;
c	is from 0 to 100;
d	is 0; or 1;
e	is from 0 to 22;
v	is an integer from 2 to 12;
w	is 0 or 1; and
A	is an organic or inorganic anion, and
s	is equal to r in cases of monovalent anions A^- and is $\leq$ r in cases of polyvalent anions, it being necessary for A_s^- to compensate the positive charge; where, when $r \neq 1$, the radicals Q_1 can be identical or different,

and where the phthalocyanine ring system may also comprise further solubilising groups.

3. A composition according to Claim 1 or 2 which comprises a phthalocyanine of the formula

(3a) 

in which
PC, X_2, X_3, and R_6 are as defined in Claim 2;

M is hydrogen, an alkali metal ion, ammonium ion or amine salt ion;
and the sum of the numbers r_1 and r_2 is from 1 to 4 and

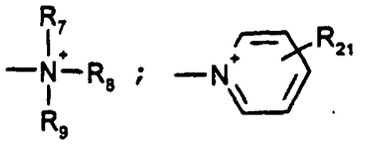
A_s balances exactly the positive charge on the remainder of the molecule.

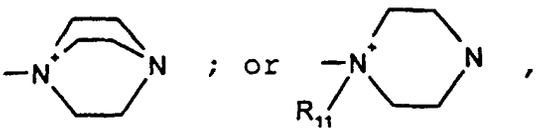
4. A composition according to Claim 1 or 2, which comprises a phthalocyanine of the formula

(4) 

in which

PC is as defined in Claim 2,
R_6' is C_2-C_6alkylene;
r_1 is a number from 1 to 4;
$X_3'^+$ is a group of the formula

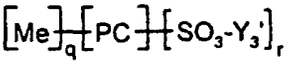




in which

R_7 and R_8 independently of one another are unsubstituted C_1-C_4alkyl or C_1-C_4alkyl substituted by hydroxyl, cyano, halogen or phenyl;
R_9 is R_7; cyclohexyl or amino;
R_{11} is C_1-C_4alkyl;
R_{21} is C_1-C_4alkyl; C_1-C_4alkoxy; halogen, carboxyl, carb-C_1-C_4alkoxy or hydroxyl; and
A' is a halide, alkylsulfate or arylsulfate ion;
it being possible for the radicals $-SO_2NHR'_6-X_3'^+A^-$ to be identical or different.

5. A composition according to Claim 1 or 2, which comprises phthalocyanines of the formula

(5) 

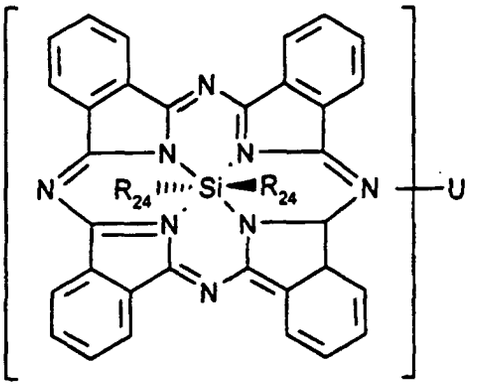
in which

PC is the phthalocyanine ring system;
Me is 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) or Hf(VI);
Z_1 is a halide, sulfate, nitrate, acetate, alkoxide carboxylate or hydroxyl ion;
q is 0; 1; or 2;
Y_3' is hydrogen; an alkali metal ion or ammonium ion; and
r is any number from 1 to 4.

6. A composition according to Claim 5, wherein in formula (5)

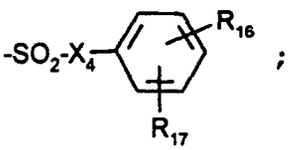
Me is Zn or Al-Z_1; and
Z_1 is a halide, sulfate, nitrate, acetate, alkoxide carboxylate or hydroxyl ion.

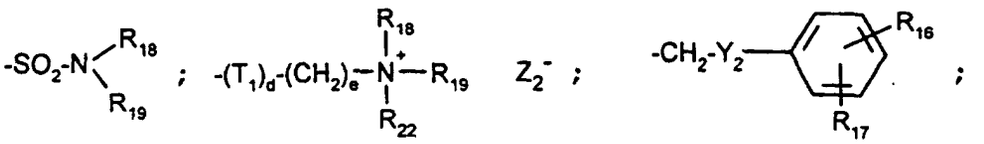
7. A composition according to Claim 1, 2 or 5, which comprises a phthalocyanine of the formula

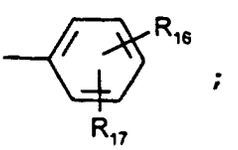
(10) 

in which

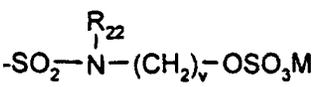
R_{24} is hydroxyl; C_1-C_{22}alkyl; branched C_4-C_{22}alkyl; C_1-C_{22}alkenyl; branched C_4-C_{22}alkenyl and mixtures thereof; C_1-C_{22}alkoxy; a sulfo or carboxyl radical; a radical of the formula

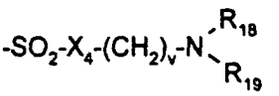


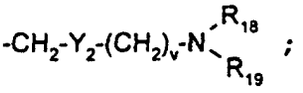


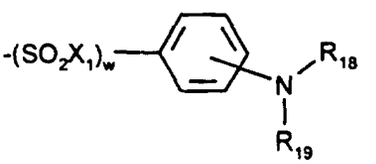


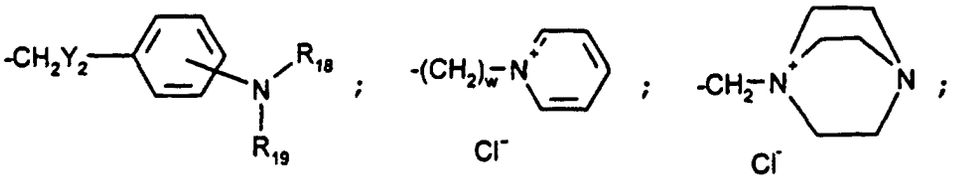
$-SO_2(CH_2)_v-OSO_3M$; $-SO_2(CH_2)_v-SO_3M$;

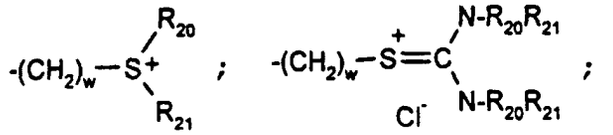




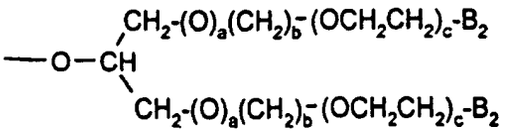


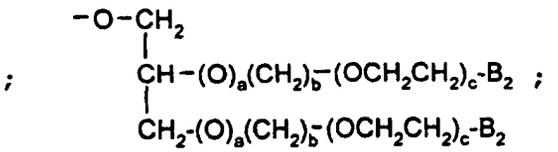






a branched alkoxy radical of the formula





an alkylethyleneoxy unit of the formula $-(T_1)_d-(CH_2)_b(OCH_2CH_2)_a-B_3$ or an ester of the formula $COOR_{23}$; and

U is $[Q_1]_r^+A_s^-$; or Q_2; and

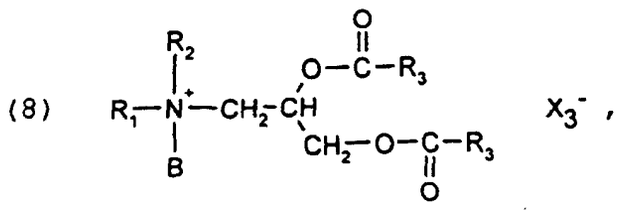
R_{16}, R_{17}, R_{18}, R_{19}, R_{20}, R_{21}, R_{22}, R_{23}, B_2, B_3, M, M_1, Q_1, Q_2, A_s, T_1, X_1, Y_2, Z_2, a, b, c, d, e, r, v, w are as defined in the formulae (2a) and (2b).

8. A composition according to any one of Claims 1 to 7, wherein the quaternary ammonium compound has the formula (1), in which

X_1 is a halogen atom; $-CH_3SO_4^-$; $-C_2H_5SO_4^-$; or $-NO_3^-$;.

9. A composition according to any one of Claims 1 to 8, wherein in formula (1)
A and B are the radical of the formula (1b).

10. A composition according to any one of Claims 1 to 7, wherein the quaternary ammonium compound has the formula



in which

R_1, R_2 and B are C_1-C_5alkyl;
R3 is the aliphatic radical of tallow fatty acid; and

X_3^- is a halogen atom.

11. A compostion according to Claim 1 comprising

(a) a water-soluble phthalocyanine of the formula (5) according to Claim 5 and
(b) a quaternary ammonium compound of the formula (8) according to Claim 10.

12. A composition according to Claim 1 comprising

(a) a water-soluble phthalocyanine of the formula (10) according to Claim 7 and
(b) a quaternary ammonium compound of the formula (8) according to Claim 10.

13. A composition according to Claim 1, which comprises from 0.0001 to 0.05 % by weight of component (a) and from 1 to 20 % by weight of component (b).

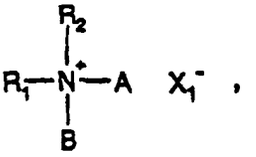
14. A process for the bleaching of textile fibre materials using a photobleaching agent, which comprises treating soiled textiles in a bath of the fabric softener composition comprising

(a) a water-soluble phthalocyanine of 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) or Hf(VI) phthalocyanine; and
(b) a quaternary ammonium compound of the formula (1), with irradiation with visible and/or infrared light or in daylight and in the presence of oxygen, either on the fabric softener bath directly or on the damp textiles outside the fabric softener bath.

Revendications

1. Composition d'adoucissant contenant

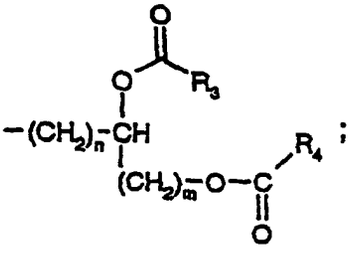
(a) une phtalocyanine hydrosoluble de Zn, Fe(II), Ca, Mg, Na, K, Al, Si(IV), P(V), Ti(IV), Ge(IV), Cr(VI), Ga (III), Zr(IV), In(III), Sn(IV) ou Hf(VI) ; et
(b) un composé d'ammonium quaternaire de formule

(1) 

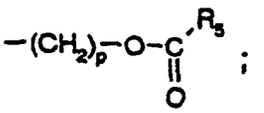
où

R_1 et R_2 représentent, indépendamment l'un de l'autre, des groupes alkyle en C_1-C_5 ; ou hydroxyalkyle en C_1 - C_5 ;

A et B représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, le reste de formule

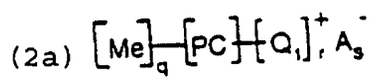
(1a) 

ou le reste de formule

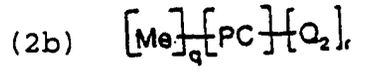
(1b)  ;

R_3, R_4 et R_5 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un reste acide gras en C_8-C_{20} ;
X_1^- représente un anion compatible avec l'adoucissant ;
et
m, n et p sont un nombre de 0 à 5.

2. Composition selon la revendication 1, **caractérisée en ce qu'**elle contient une phtalocyanine de formule

(2a) 

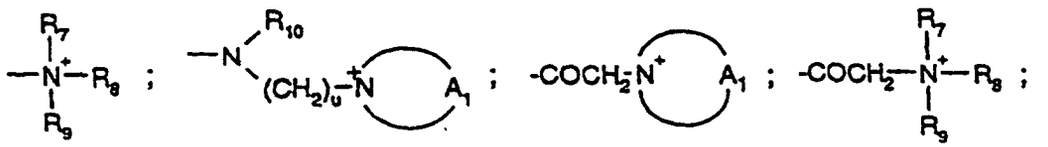
ou

(2b) 

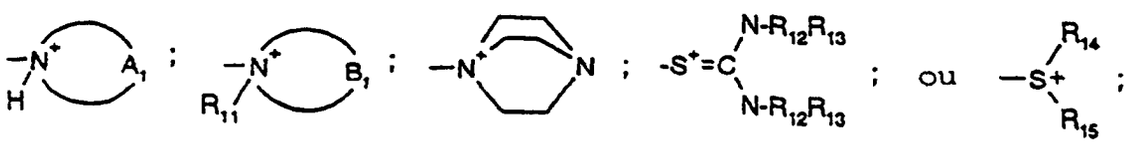
où

PC représente le système cyclique phtalocyanine ;
Me représente un atome de 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) ou Hf(VI) ;
Z_1 représente un ion halogénure, sulfate, nitrate, acétate, alcoolate, carboxylate ou hydroxy ;
q vaut 0, 1 ou 2 ;
r va de 1 à 4 ;
Q_1 représente un groupe sulfo ou carboxyle ; ou un reste de formule $-SO_2X_2-R_6-X_3^+$, $-O-R_6-X_3^+$; ou $-(CH_2)_t-Y_1^+$;
où

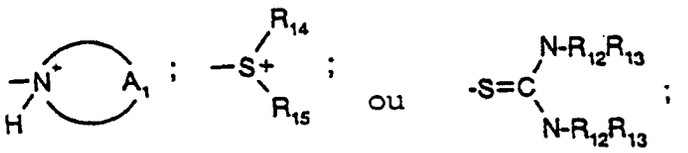
R_6 représente des groupes alkylène en C_1-C_8 linéaire ou ramifié ; ou 1,3- ou 1,4-phénylène ;
X_2 représente des groupes -NH- ; ou -N-alkyle en C_1-C_5- ;
X_3^+ représente un groupe de formule

 ;

pour le cas, où R_6 = alkylène en C_1-C_8, également un groupe de formule

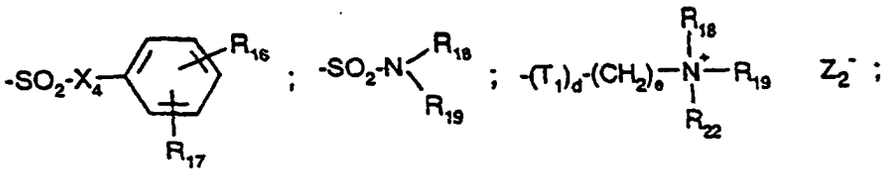
 ;

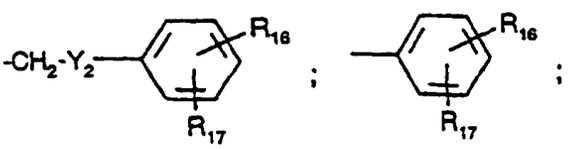
Y_1^+ représente un groupe de formule



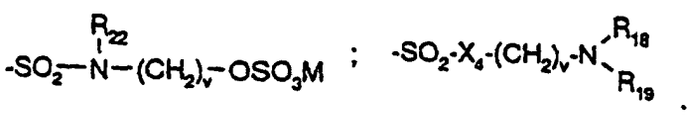
t vaut 0 ou 1 ;
dans les formules ci-dessus

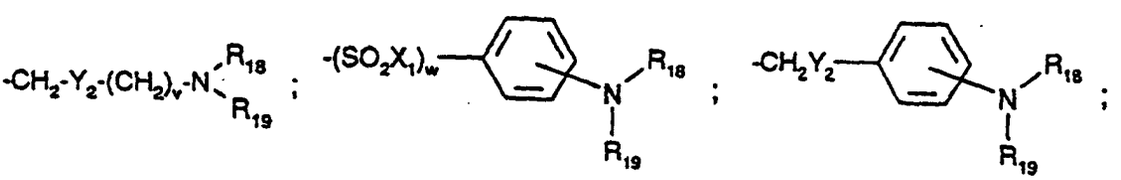
R_7 et R_8	représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle en C_1-C_6 ;
R_9	représente un groupe alkyle en C_1-C_6 ; cyclo-alkyle en C_5-C_7 ; ou $NR_{11}R_{12}$;
R_{10} et R_{11}	représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle en C_1-C_5 ;
R_{12} et R_{13}	représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_5 ;
R_{14} et R_{15}	représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle en C_1-C_6 non substitué ou substitué par des substituants hydroxy, cyano, carboxy, carbalkoxy en C_1-C_6, alkoxy en C_1-C_6, phényle, naphtyle ou pyridyle ;
u	va de 1 à 6 ;
A_1	représente un complément d'un hétérocycle azoté de 5 à 7 chaînons qui peut éventuellement contenir encore un ou deux atomes d'azote en tant que termes cycliques, et
B_1	représente le complément d'un hétérocycle azoté de 5 à 7 chaînons, qui peut éventuellement contenir encore 1 à 2 atomes d'azote, d'oxygène et/ou de soufre en tant que termes cycliques ;
Q_2	représente un groupe hydroxy ; un groupe alkyle en C_1-C_{22} ; un groupe alkyle en C_4-C_{22} ramifié ; un groupe alcényle en C_2-C_{22} ; un groupe alcényle en C_4-C_{22} ramifié et ses mélanges ; un groupe alkoxy en C_1-C_{22} ; un reste sulfo ou carboxyle ; un reste de formule

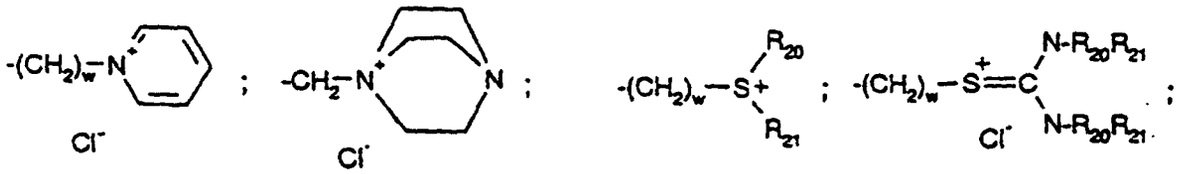




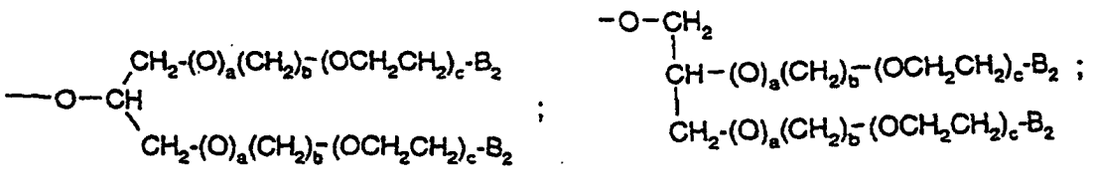
$-SO_2(CH_2)_v-OSO_3M$; $-SO_2(CH_2)_v-SO_3M$;







un reste alkoxy ramifié de formule

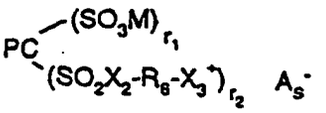


un motif alkyloxyéthyléne de formule
$-(T_1)_d-(CH_2)_b(OCH_2CH_2)_a-B_3$ ou un ester de formule $COOR_{23}$ où

B_2	représente un atome d'hydrogène ; des groupes hydroxy ; alkyle en C_1-C_{30} ; alkoxy en C_1-C_{30} ; -CO_2H ; -CH_2COOH ; -$SO_3^-M_1^+$; -$OSO_3^-M_1^+$; -PO_3^{2-} ; M_1 ; -$PO_3^{2-}M_1$; et leurs mélanges ;
B3	représente un atome d'hydrogène ; des groupes hydroxy ; -COOH ; -$SO_3^-M_1^+$; -$OSO_3^-M_1^+$; alkoxy en C_1-C_6 ;
M_1	représente un cation hydrosoluble ;
T_1	représente des groupes -O- ; -NH- ;
X_1 et X_4	représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome de -O- ; des groupes -NH- ; ou N-alkyle en C_1-C_5 ;
R_{16} et R_{17}	représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, le groupe sulfo et ses sels, le groupe carboxyle et ses sels, ou le groupe hydroxyle, au moins l'un des restes R_{16} et R_{17} représente un grupe sulfo ou carboxyle ou leurs sels,
Y_2	représente des groupes de -O-, -S-, -NH- ou N-alkyle en C_1-C_5 ;
R_{18} et R_{19}	représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, des groupes alkyle en C_1-C_6, hydroxyalkyle en C_1-C_6, cyanoalkyle en C_1-C_6, sulfoalkyle en C_1-C_6, carboxy ou haloalkyle en C_1-C_6 ; un groupe phényle non substitué ou substitué par des substituants halogène, alkyle en C_1-C_4 ou alkoxy en C_1-C_4, sulfo ou carboxy ; ou R_{18} et R_{19} forment conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, un cycle hétérocyclique saturé de 5 ou 6 chaînons, qui peut contenir de plus un atome d'azote ou d'oxygène en tant que terme cyclique ;
R_{20} et R_{21}	représentent, indépendamment l'un de l'autre, un reste alkyle en C_1-C_6 ou arylalkyle en C_1-C_6 ;
R_{22}	représente un atome d'hydrogène ; ou un groupe alkyle en C_1-C_6 non substitué ou substitué par des substituants halogène, hydroxy, cyano, phényle, carboxy, carbalkoxy en C_1-C_6 ou alkoxy en C_1-C_6 ;
R_{23}	représente des groupes alkyle en C_1-C_{22}, alkyle en C_4-C_{22} ramifié, alcényle en C_2-C_{22} ou alcényle en C_4-C_{22} ramifié ; glycol en C_3-C_{22} ; alkoxy en C_1-C_{22} ; alkoxy en C_4-C_{22} ramifié ; et leurs mélanges ;
M	représente un atome d'hydrogène ; ou un ion métal alcalin ou ammonium,
Z_2	représente un ion chlore, brome, alkyl- ou aralkylsulfate ;
a	vaut 0 ou 1 ;
b	va de 0 à 6 ;
c	va de 0 à 100 ;
d	vaut 0 ou 1 ;
e	va de 0 à 22 ;
v	est un entier de 2 à 12 ;
w	vaut 0 ou 1 ; et
A	représente un anion organique ou inorganique, et
s	en cas d'anions monovalents A^- est égal à r et en cas d'anions multivalents est ≤r, A_s^- devant compenser la charge positive ; où lorsque r ≠ 1, les restes Q_1 peuvent être identiques ou différents,

et le système cyclique phtalocyanine pouvant contenir encore d'autres groupes solubilisants.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce qu'**elle contient une phtalocyanine de formule

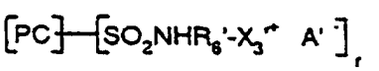


où

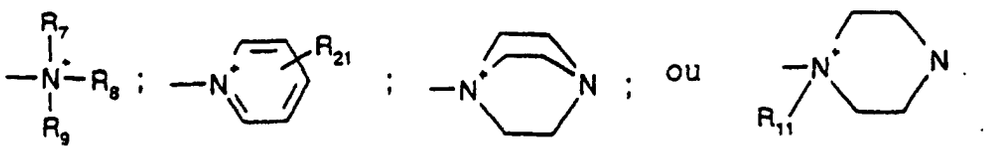
PC, X_2, X_3, R_6 possèdent la signification donnée à la revendication 2 ;
M représente un atome d'hydrogène, un ion sel de métal alcalin, d'ammonium ou d'amine ;
et la somme des nombres r_1 et r_2 va de 1 à 4 et

A_s compense précisément la charge positive de la molécule du reste.

4. Composition selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce qu'**elle contient une phtalocyanine de formule



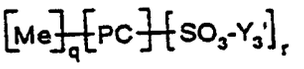
PC est défini comme à la revendication 2,
R_6' représente un groupe alkylène en C_2-C_6 ;
r_1 est un nombre de 1 à 4 ;
$X_3'^+$ représente un groupe de formule



où

R_7 et R_8 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle en C_1-C_4 non substitué ou substitué par des substituants hydroxy, cyano, halogène ou phényle ;
R_9 représente R_7 ; des groupes cyclohexyle ou amino ;
R_{11} représente un groupe alkyle en C_1-C_4 ;
R_{21} représente des groupes alkyle en C_1-C_4 ; alkoxy en C_1-C_4 ; halogène, carboxy, carbalkoxy en C_1-C_4 ou hydroxy ; et
A' représente un ion halogénure, alkylsulfate ou arylsulfate ;
les restes $-SO_2NHR_6'-X_3'^+A^-$ peuvent être identiques ou différents.

5. Composition selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce qu'**elle contient une phtalocyanine de formule



où

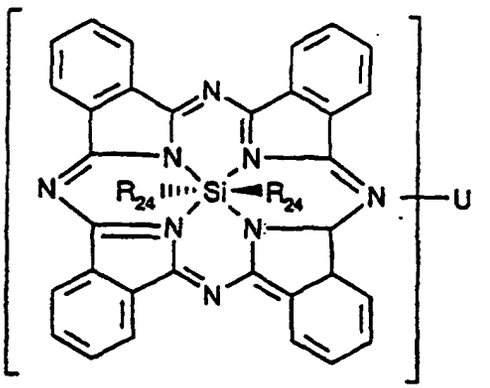
PC représente le système cyclique phtalocyanine ;
Me représente Zn, Fe(II), Ca, Mg, Na, K, Al-Z_1, Si(IV), P(V), Ti(IV), Ge(IV), Cr(VI), Ga(III), Zr(IV), In(III), Sn(IV) ou Hf(VI) ;
Z_1 représente un ion halogénure, sulfate, nitrate, acétate, alcoolate, carboxylate ou hydroxy ;
q vaut 0, 1 ou 2 ;

Y_3 représente un atome d'hydrogène ; un ion métal alcalin ou ammonium ; et
r est un nombre arbitraire de 1 à 4.

6. Composition selon la revendication 5, **caractérisée en ce que** à la formule (5)

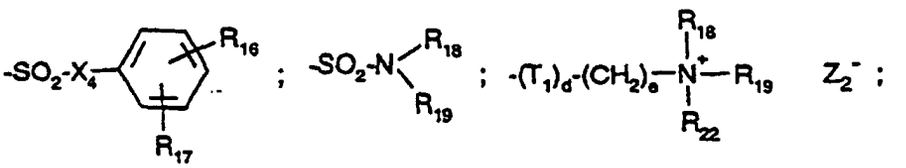
Me représente un atome de Zn ou un groupe Al-Z_1 ; et
Z_1 représente un ion halogénure, sulfate, nitrate, acétate, alcoolate, carboxylate ou hydroxy.

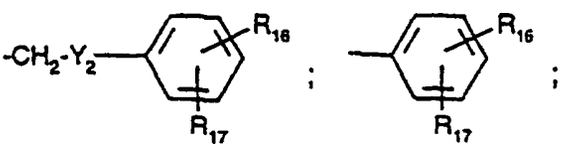
7. Composition selon la revendication 1, 2 ou 5, **caractérisé en ce que** la composition contient une phtalocyanine de formule

(10) 

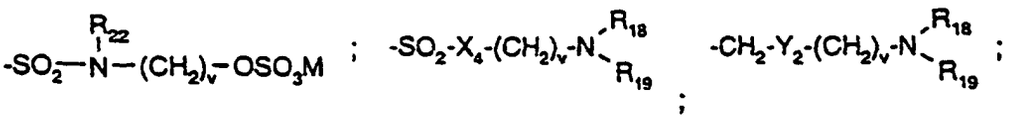
où

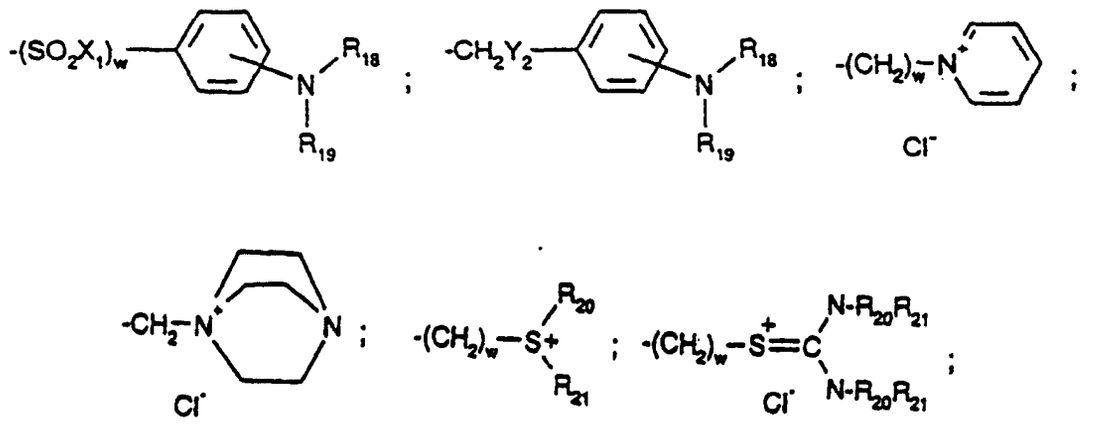
R_{24} représente des groupes hydroxy ; alkyle en C_1-C_{22} ; alkyle en C_4-C_{22} ramifié ; alcényle en C_2-C_{22} ; alcényle en C_4-C_{22} ramifié et ses mélanges ; alkoxy en C_1-C_{22} ; un reste sulfo ou carboxyle ; un reste de formule



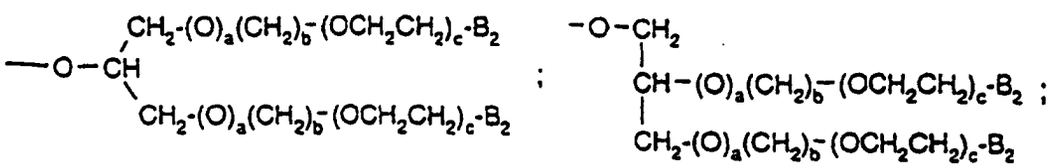


$-SO_2(CH_2)_v-OSO_3M$; $-SO_2(CH_2)_v-SO_3M$;





un reste alkoxy ramifié de formule



un motif allyloxyéthylène de formule $-(T_1)_d-(CH_2)_b(OCH_2CH_2)_a-B_3$
ou un reste ester de formule $COOR_{23}$; et

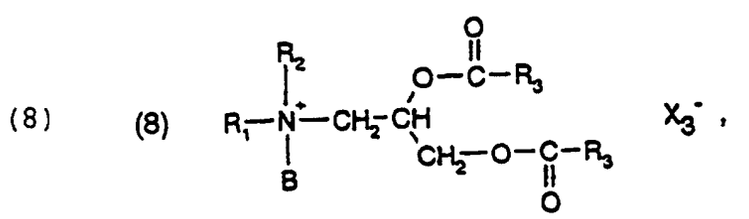
U représente $[Q_1]_r{}^+A_S{}^-$; ou Q_2.
R_{16}, R_{17}, R_{18}, R_{19}, R_{20}, R_{21}, R_{22}, R_{23}, B_2, B_3, M, M_1, Q_1, Q_2, A_S, T_1, X_1, Y_2, Z_2, a, b, c, d, e, r, v, w possèdent les significations données aux formules (2a) et (2b).

8. Composition selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisée en ce que** le composé quaternaire d'ammonium répond à la formule (1), où

X_1 représente un atome d'halogène, des groupes $-CH_3SO_4^-$; $-C_2H_5SO_4^-$; ou $-NO_3^-$.

9. Composition selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisée en ce que** à la formule (1) A et B représentent le reste de formule (1b).

10. Composition selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisée en ce que** le composé d'ammonium quaternaire répond à la formule



R_1, R_2 et B représentent un groupe alkyle en C_1-C_5 ;

R3 représente le reste aliphatique de l'acide gras de suif et
X_3^- représente un atome d'halogène.

11. Composition selon la revendication 1, contenant

(a) une phtalocyanine hydrosoluble de formule (5) selon la revendication 5 et
(b) un composé d'ammonium quaternaire de formule (8) selon la revendication 10.

12. Composition selon la revendication 1, contenant

(a) une phtalocyanine hydrosoluble de formule (10) selon la revendication 7 et
(b) un composé d'ammonium quaternaire de formule (8) selon la revendication 10.

13. Composition selon la revendication 1, **caractérisée en ce qu'**elle contient de 0,0001 à 0,05 % en masse du composant (a) et de 1 à 20 % en masse du composant (b).

14. Procédé de blanchiment de matières fibreuses textiles à l'aide d'un agent de blanchiment photoactif, **caractérisé en ce qu'**on traite sous irradiation des matières textiles souillées dans un bain qui contient la composition d'adoucissant, contenant

(a) une phtalocyanine hydrosoluble de 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) ou Hf(VI) ; et
(b) un composé d'ammonium quaternaire de formule (1),

sous irradiation par la lumière dans le domaine du visible et/ou infrarouge ou la lumière du jour et en présence de l'oxygène, en irradiant soit le bain adoucissant directement, soit les matières textiles humides en dehors du bain adoucissant.