

20 DIC. 1978

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial

Concedido el Registro en la forma expresada y conforme a los datos que figuran en las presentes descripciones y dibujos.

ES

(11) NUMERO	468124
(21)	
(22) FECHA DE PRESENTACION	

(13) AT



ESPAÑA

(Case 1-11057/+)

468124

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
3810/77	25 Marzo 1.977	Suiza

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	D06L	

(54) TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA EL BLANQUEO DE PIEZAS TEXTILES CON PRODUCTOS, FOTOSENSIBILIZADORES"

(71) SOLICITANTE (S)

CIBA-GEIGY AG

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

BASILEA (Suiza)

(72) INVENTOR (ES)

Dr. Gerhard Reinert - Dr. Gerd Hölzle - Dr. André Pugin

(73) TITULAR (ES)

CIBA-GEIGY AG

(74) REPRESENTANTE

D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

DESCRIPCIÓN

5. Este invento se refiere a un procedimiento para el blanqueo de géneros textiles y particularmente para el blanqueo de géneros textiles en una operación de lavado, así como a los agentes de lavado y respectivamente de blanqueo para la realización del procedimiento.

10. En los procedimientos habituales de lavado doméstico de ropa blanca, como ropa de cama, mantelería y artículos blancos de algodón, las piezas que se han de tratar se someten a un procedimiento combinado de lavado y de blanqueo en el que las prendas se tratan en un baño acuoso que contiene un detergente orgánico y un blanqueador y eventualmente otros aditamentos usuales de los detergentes, como materias estructurales alcalinas (por ejemplo, tripolifosfato sódico), agentes suspensores de la suciedad (por ejemplo, carboximetilcelulosa sódica) y aclaradores ópticos. El blanqueador suele ser un "per" compuesto que desprende oxígeno a la temperatura de lavado. El perborato sódico es el material que más se emplea para este fin. En muchos casos la operación de blanqueo puede realizarse por separado con el uso de un compuesto que desprenda cloro, como el hipoclorito sódico, o de compuestos N-cloroorgánicos, como el ácido diclorocianúrico o sus sales o el ácido 25. triclorocianúrico.

Sin embargo, estos procedimientos de blanqueo conducen en grado diverso a la degradación de las fibras textiles. Además, para lograr efectos provechosos han de emplearse ciertas temperaturas; por ejemplo, con el perborato sódico, temperaturas de $>75^{\circ}$ C.

5.

Otro procedimiento para eliminar las manchas de los géneros textiles ha llegado a conocerse por la patente norteamericana 3.927.967 y se basa en una reacción oxidante fotosensibilizada por zincoftalocianina sulfonada.

10.

Anora se ha descubierto sorprendentemente que los géneros textiles pueden blanquearse también si en lugar de la zincoftalocianina sulfonada se emplean ftalocianinas de aluminio solubles en agua, más ventajosas desde el punto de vista ecológico, y que con estas últimas se consigue una acción de blanqueo más favorable todavía.

15.

El procedimiento de este invento para blanquear géneros textiles con compuestos fotosensibilizantes se caracteriza por tratarse los géneros textiles manchados con un baño acuoso que contenga a lo menos un fotosensibilizador de la clase de las aluminofthalocianinas solubles en agua, con irradiación mediante luz visible y/o infrarroja y en presencia de oxígeno, para lo cual se irradia directamente el baño de blanqueo o se irradian los géneros textiles húmedos más tarde, fuera del baño de blanqueo.

20.

25.

La necesaria solubilidad en agua de las aluminofthalocianinas que entran en consideración puede suscitarse por medio de los más diversos substituyentes hidrosolubilizantes. Substituyentes de esta índole son conocidos por la literatura que atañe a los colorantes ftalocianínicos, en particular los complejos ftalocianínicos de Cu y Ni. La solubilidad en agua de un derivado de aluminofthalocianina es suficiente cuando de él entra en solución lo bastante para suscitar sobre la fibra una oxidación catalizada fotodinámicamente.

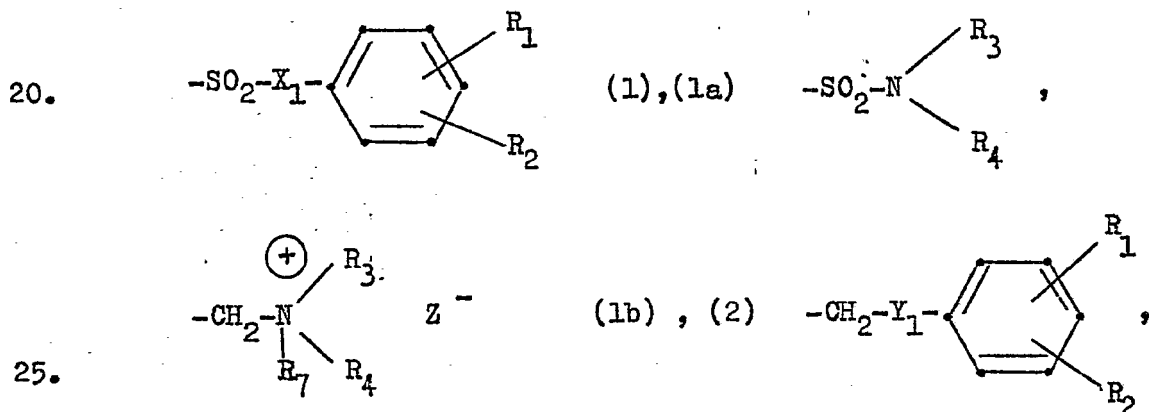
5.

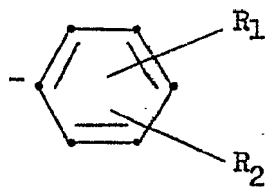
10.

15.

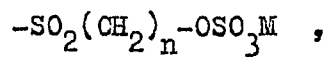
Puede ser ya suficiente una solubilidad mínima de 0.01 g/litro, y por lo general es conveniente una de 0,1 a 20 g/litro. A continuación se reseñan algunos de los grupos hidrosolubilizantes que entran en cuenta, aunque esta reseña no tiene pretensión de ser completa:

Grupos sulfónicos y carboxílicos y sus sales, así como grupos de las fórmulas:

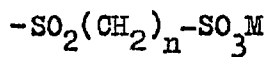




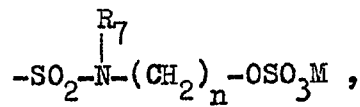
(3), (4)



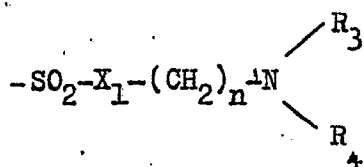
5.



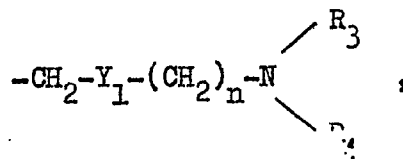
(4a), (5)



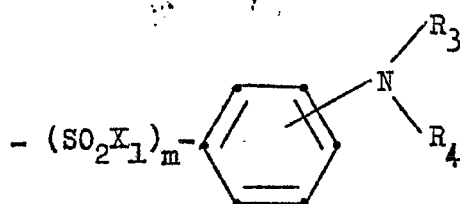
10.



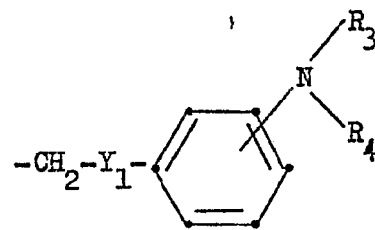
(6), (7)



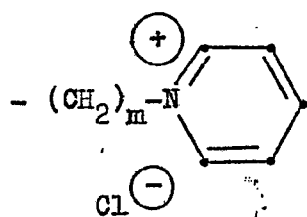
15.



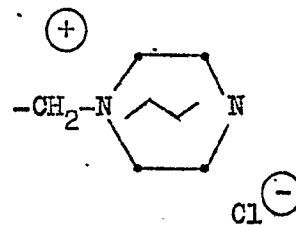
(8), (9)



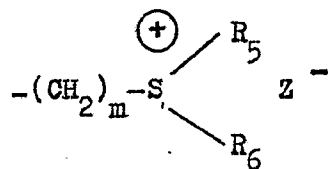
20.



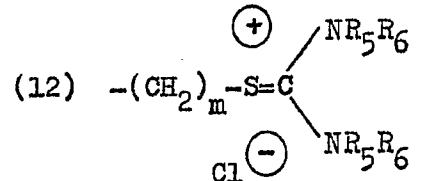
(10), (10a)



25.



(11) 6



donde

5. X_1 significa oxígeno o el radical -NH- o -N-alquilo y R_1 y R_2 significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, el grupo sulfónico y sus sales, el grupo carboxílico y sus sales o el grupo hidroxílico, aunque uno a lo menos de los radicales R_1 y R_2 representa un grupo sulfónico o carboxílico o la sal respectiva,
10. Y_1 significa oxígeno, azufre o el radical -NH- o -N-alquilo, R_3 y R_4 significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo, hidroxialquilo, cianoalquilo, sulfoalquilo, carboxialquilo o haloalquilo con 1 a 6 átomos de carbono; o fenilo insustituído o sustituido con halógeno, con alquilo o alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono, con sulfo o con carboxilo; o bien R_3 y R_4 junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos forman un anillo heterocíclico pentagonal o hexagonal, saturado, que todavía puede contener suplementariamente un átomo de nitrógeno o de oxígeno como eslabón cíclico,
15. R_5 y R_6 significan, independientemente uno de otro, un radical alquílico o aralquílico, eventualmente sustituido,
- 20.
- 25.

5. R_7 significa un grupo alquílico con 1 a 6 átomos de carbono, eventualmente sustituido, o hidrógeno,
- M significa un ión de metal alcalino o de amonio,
- Z^{\ominus} significa un anión, como por ejemplo un ión de cloro, de bromo o de sulfato de alquilo o arilo,
10. n significa un número entero por valor de 2 a 12 y
- m significa 0 ó 1.

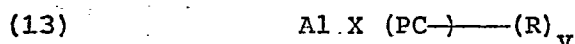
15. En las fórmulas anteriores, X_1 e Y_1 significan preferentemente -NH- o -N-alquilo. "Halógeno" está representado preferentemente por cloro o bromo, en particular por cloro. De los anillos heterocíclicos pentagonales o hexagonales ($R_3 + R_4$) se prefieren el radical morfolínico, el piperidínico, el pirazolínico, el piperacínico y el oxazolidínico.

20. El número de los sustituyentes existentes en la molécula se determina por el alcance de una hidrosolubilidad suficiente. Siempre que existan en la molécula varios grupos hidrosolubilizantes, éstos pueden ser del mismo tipo o diferentes. Como es costumbre en la Química de las ftalocianinas, el grado de la sustitución no tiene que ser obligadamente un número entero, porque de los métodos de producción (por ejemplo, sulfonación) no siempre se originan productos uniformes.

25.

Además de los grupos hidrosolubilizantes, las aluminofthalocianinas utilizables en virtud de este invento pueden contener todavía otros substituyentes; por ejemplo, los radicales reactivos corrientes en la Química de los colorantes, como acaso los radicales de cloropiracina, cloropirimidina y, sobre todo, clorotriacina.

El procedimiento de este invento puede llevarse a cabo con especial ventaja cuando se usa como fotosensibilizador una aluminofthalocianina hidrosoluble de la fórmula



en la que

PC representa el sistema de anillo ftalocianínico,

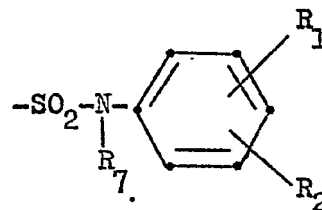
v tiene un valor cualquiera entre 1 y 4,

X denota un anión, preferentemente un ión de haluro, de sulfato, de nitrato, de acetato o de hidroxilo y

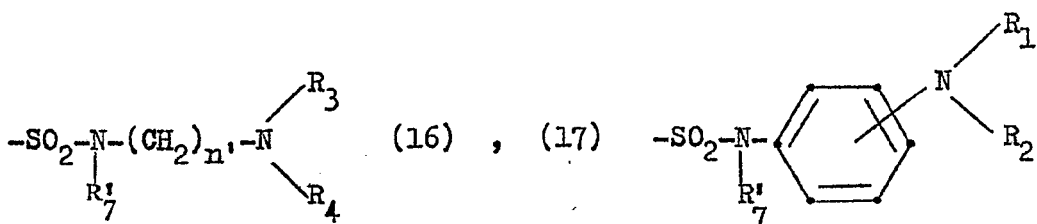
R denota un grupo de la fórmula



(14) , (15)

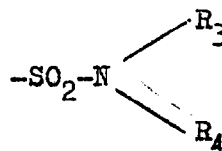


25.



6

(18)



5.

donde

Y significa hidrógeno o un ión alcalino, amónico o amínico,

R'₇ significa hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

10.

n' significa un número entero por valor de 2 a 6,

R₁ y R₂ significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, el grupo sulfónico y sus sales, el grupo carboxílico y sus sales o el grupo hidroxílico y uno a lo menos de los radicales R₁ y R₂ representa un grupo sulfónico o carboxílico o la sal respectiva y

15.

R₃ y R₄ significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo, hidroxialquilo, cianoalquilo, sulfoalquilo, carboxialquilo o haloalquilo, con 1 a 6 átomos de carbono en cada caso, o fenilo; o bien R₃ y R₄ junto con el átomo de nitrógeno al que están ligados forman un anillo heterocíclico saturado, pentagonal o hexagonal, que todavía

20.

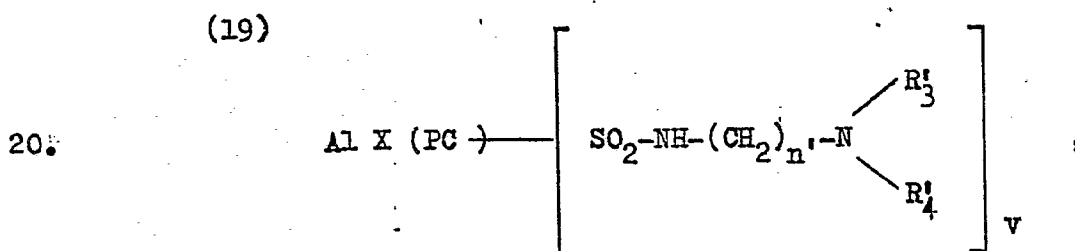
25.

puede contener, suplementariamente, un átomo de nitrógeno o de oxígeno como eslabón cíclico,

5. además de que cuando existen en la molécula varios radicales R, éstos pueden ser iguales o diferentes; y además de que todos los radicales R están ligados a los núcleos fenílicos del sistema de anillo ftalocianínico.

10. La naturaleza del anión X carece de importancia para la acción de las aluminofthalocianinas. Este anión sirve únicamente para la saturación de la tercera valencia del ión de aluminio y la mayoría de las veces es idéntico al anión del compuesto de aluminio que se ha utilizado para la síntesis del complejo.

15. El procedimiento de este invento proporciona efectos de blanqueo muy buenos si se utilizan como compuestos aluminofthalocianínicos solubles en agua los de la fórmula



en la que

25. PC y X están definidos como en la fórmula (13),
n' es un número entero entre 2 y 6,

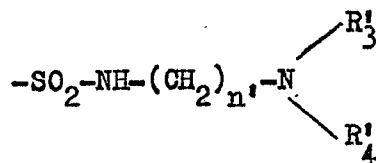
R'₃ y R'₄ significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo, hidroxialquilo, cianoalquilo o haloalquilo con 1 a 6 átomos de

carbono en cada uno de estos casos y

v significa un número entero por valor de 1 a 4,

además de que en el caso de ser $v > 1$, los radicales

5.

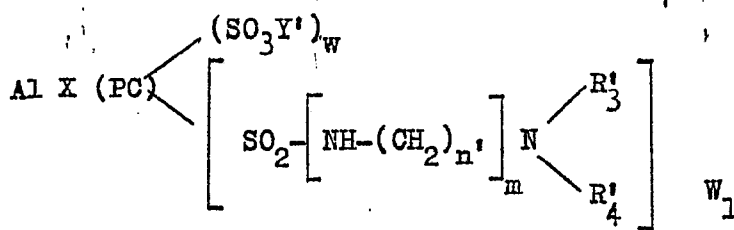


existentes en la molécula pueden ser iguales o diferentes;

10.

o los de la fórmula

(20)



15.

en la que

PC y X están definidos como en la fórmula (13),

Y' significa hidrógeno o un ión alcalino o amónico,

20.

n' significa un número entero entre 2 y 6,

R'₃ y R'₄ significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, fenilo, sulfofenilo, carboxifenilo, alquilo, hidroxialquilo, cianoalquilo, sulfoalquilo, carboxialquilo o haloalquilo

25.

con 1 a 6 átomos de carbono en cada uno de estos casos o, junto con el átomo de nitrógeno, el anillo morfolínico,

m significa 0 ó 1 y

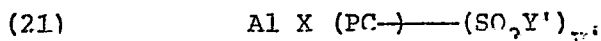
\underline{w} y \underline{w}_1 significan, independientemente uno de otro, un número cualquiera entre 0,5 y 3,

además de que $\underline{w} + \underline{w}_1$ importa 1 a lo menos y 4 a lo sumo.

5.

Se prefieren especialmente para la utilización en el procedimiento de este invento las aluminofthalocianinas sulfonadas, en particular las de la fórmula

10.



en la que

PC representa el sistema de anillo ftalocianínico,

X significa un anión, en particular un ión de haluro, de sulfato, de hidroxilo o de acetato,

15.

Y' significa hidrógeno o un ión de metal alcalino o de amonio y

v' representa un número cualquiera entre 1,3 y 4 (grado de sulfonación).

20.

Se logran resultados particularmente buenos con los compuestos de la fórmula (21) en los que el grado de sulfonación v' es de 1,5 a 2,5, porque prenden muy bien a la fibra. Pero también manifiestan buena acción de blanqueo los compuestos con grados de sulfonación de 2,5 a 4.

25.

- Como ya se ha dicho al principio, los complejos aluminofalocianínicos solubles en agua utilizables según este invento, especialmente los sulfonados, muestran sorprendentemente excelentes efectos fotodinámicos, pese a que esto no cabía esperararlo de la naturaleza del átomo central. Mientras los complejos de zinc, por ejemplo, manifiestan como es sabido reacciones fotocatalizadas, las de los complejos de Al no son realmente de esperar. Además, comparados con las respectivas zincofalocianinas sulfonadas (véase la patente norteamericana n° 3 977 967), los complejos aluminofalocianínicos solubles en agua que cabe utilizar según este invento manifiestan mayor estabilidad frente a la luz, en solución, así como mejores propiedades de resistencia a la luz sobre el tejido, por lo que para un grado dado de blanqueo pueden utilizarse cantidades mucho menores de fotosensibilizador. Por otra parte, según la substitución pueden lograrse altos índices de fijación al tejido respectivo. Por último, desde el punto de vista ecológico la aplicación de complejos de Al es preferible, por motivos conocidos, a la de los complejos de Zn (véase "Chemie in unserer Zeit" 4 -1973-, 97-105).

- Aun cuando la utilización de aluminofalocianinas solubles en agua da los mejores efectos, el procedimiento de este invento es también realizable empleando en lugar de los complejos de aluminio los de

calcio, magnesio o hierro (II). A pesar de que también estos últimos tienen buena acción blanqueadora, presentan respecto a los complejos de aluminio el inconveniente de menor estabilidad en las soluciones acuosas y frente a la irradiación de luz. Pero en principio los complejos de dichos tres metales con derivados de ftalocianina substituídos tal como se ha descrito antes son utilizables como fotosensibilizadores en el procedimiento de este invento.

10. También los complejos alcalinometálicos respectivos muestran acción de blanqueo, pero a causa de su escasa estabilidad en solución tienen menor importancia práctica.

15. El procedimiento de blanqueo conforme a este invento, o sea el tratamiento de géneros textiles con el fotosensibilizador, se efectúa preferentemente en el campo de pH neutro o alcalino.

20. Las ftalocianinas solubles en agua se usan con ventaja en cantidades de 0,01 a 100 mg, y particularmente de 0,1 a 50 mg, por litro del baño de tratamiento, y la cantidad utilizada puede variar mucho según la substitución de las ftalocianinas.

25. El procedimiento se lleva a cabo preferentemente como proceso combinado de lavado y blanqueo, y en este caso el baño acuoso puede contener también un detergente orgánico, como el jabón, o detergentes sintéticos (véase más adelante), así como otros aditamentos de los detergentes, como agentes suspensores de la suciedad (por ejemplo, carboximetilcelulosa sódica) y

- aclaradores ópticos. El fotosensibilizador puede por tanto estar ya incorporado al detergente respectivo o ser añadido posteriormente al baño de lavado. No obstante, el procedimiento puede también llevarse a
5. cabo como simple proceso de blanqueo, sin adición de detergente. En este caso es ventajoso que el baño de tratamiento contenga un electrólito, por ejemplo cloruro sódico, sulfato sódico o tripolifosfato sódico, para garantizar el prendimiento del colorante aluminofthalocianínico soluble en agua. Las cantidades de electrólito pueden ser de unos 5 a 20 g por litro.
- 10.

- El procedimiento de blanqueo de este invento se realiza lo más convenientemente a temperaturas en el intervalo de unos 20 a 100° C, y en particular de 20 a 85° C, por un período de 15 minutos a 5 horas y preferentemente de 15 minutos a 60 minutos.
- 15.

- Para el procedimiento de blanqueo de este invento son necesarias la presencia de oxígeno y la irradiación con luz en el campo visible y/o infrarrojo. Como fuente de oxígeno basta el oxígeno disuelto en el agua o respectivamente presente en el aire.
- 20.

- La irradiación puede efectuarse con un foco de luz artificial que suministre luz en el campo visible y/o infrarrojo (por ejemplo, lámpara incandescente, lámpara infrarroja), en cuyo caso puede irradiarse directamente el baño de blanqueo o de lavado, ya sea por medio de un foco de luz dentro del recipiente en que se halla el líquido (por ejemplo, lámpara dentro de la máquina lavadora), ya sea por medio de un
- 25.

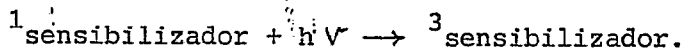
foco de luz exterior al receptáculo. Pero la irradiación puede realizarse también después de haberse retirado del baño de tratamiento los géneros textiles. En este caso, sin embargo, los géneros han de estar todavía húmedos o bien deben volver a humedecerse posteriormente. Como fuente de luz puede servir también la luz del sol, en cuyo caso se prefiere someter a la luz del sol los géneros textiles en estado húmedo después del tratamiento en el baño de lavado o de blanqueo.

5.

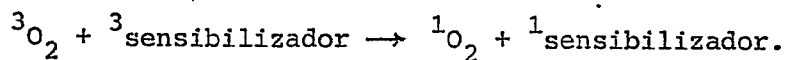
10.

Aunque no se puede emitir una teoría concluyente, se asume que el mecanismo del proceso de blanqueo sigue el curso indicado a continuación: Primeramente el fotosensibilizador absorbe luz, para llegar al estado de triplete

15.



Este reacciona con oxígeno-triplete formando oxígeno-singlete



El oxígeno-singlete oxida la suciedad formando productos de oxidación incoloros o solubles en agua

20.



Tal teoría para la oxidación fotosensibilizada de compuestos orgánicos ha sido propuesta por Foote y Wexler en J.A.C.S., volumen 86, página 3880 (1964).

25.

En virtud de este invento se crea también un detergente apto para emplear en el procedimiento y que contiene los ingredientes usuales de los agentes de lavado y de limpieza, a lo menos una sal de materia

5. estructural y un fotosensibilizador del grupo que se han mencionado antes.

Los detergentes conformes a este invento contienen, por ejemplo, las mezclas conocidas de substancias de actividad deterativa, como jabones en forma

10. de recortes y polvo, sintéticos, sales solubles de semiésteres sulfónicos de alcoholes grasos superiores, ácidos arilsulfónicos superiores y/o varias veces alquilsustituídos, ésteres sulfocarboxílicos de alcoholes medianos hasta superiores, glicerinsulfonatos acil-

15. aminoalquílicos o acilaminoarílicos de ácido graso, ésteres fosfóricos de alcoholes grasos, etc. Como materias estructurales (las llamadas "builders") entran en cuenta, por ejemplo, polifosfatos y polimetafosfatos alcalinos, pirofosfatos alcalinos, sales alcalinas de

20. la carboximetilcelulosa y otros "inhibidores de la redepósito de la suciedad", lo mismo que silicatos alcalinos, carbonatos alcalinos, boratos alcalinos, perboratos alcalinos, ácido nitrilotriacético, ácido etilendiaminotetraacético, estabilizadores de la espuma

25. como las alcanolamidas de ácidos grasos superiores, etc. También pueden estar contenidos en los detergentes, por ejemplo: agentes antiestáticos, agentes reengrasadores

protectores de la piel, como la lanolina, enzimas, agentes antimicrobianos, perfumes y aclaradores ópticos.

5. Los detergentes conformes a este invento contienen preferentemente el fotosensibilizador en cantidad de 0,0005 a 1,25 % en peso respecto al total de detergente. Se prefiere para ello la aluminoftalocianina sulfonada, por ejemplo la de grado de sulfonación de 1,5 a 4 y especialmente de 1,5 a 3.

10. Los compuestos ftalocianínicos empleados en el procedimiento de este invento pueden desmetalizarse por los métodos ya de sí conocidos en la Química de los colorantes ftalocianínicos.

15. Para la introducción de sustituyentes hidrosolubilizantes puede partirse de la ftalocianina insustituída o de sus complejos metálicos. La sulfonación (por ejemplo, con óleum al 26 %) conduce a los ácidos sulfónicos respectivos, y según la duración de la sulfonación y la temperatura se originan productos de grado diferente de sulfonación. La sulfonación de la ftalocianina insustituída da, por ejemplo, ácido disulfónico a la temperatura de 45 a 60° C. La transformación en sales puede efectuarse de manera conocida.

20. La reacción de ftalocianinas insustituídas, tanto desmetalizadas como metalizadas, con ácido cloro-sulfónico da los compuestos de sulfocloruro respectivos. La reacción de las sulfocloruro-ftalocianinas obtenidas

con aminas alifáticas o aromáticas correspondientemente substituídas o los respectivos alcoholes o fenoles da las ftalocianinas substituídas con grupos de sulfanilamida o de éster sulfónico de las fórmulas (1), (1a), (5), (6) o (8, $m = 1$). La saponificación de los compuestos de sulfocloruro conduce a los ácidos sulfónicos respectivos.

Los grupos carboxílicos pueden introducirse en las ftalocianinas insubstituídas por reacción con fosgeno y cloruro de aluminio e hidrólisis del cloruro de ácido formado, o bien por reacción con ácido tricloroacético. Los cloruros de ácido también pueden ser transformados de manera conocida en otros derivados de ácido carboxílico solubles en agua. Pueden obtenerse productos de substitución mixta (grupos sulfónicos y carboxílicos) por combinación apropiada de los procedimientos que se han descrito. También es posible, por síntesis a partir del ácido trimelítico, producir ftalocianinas substituídas con grupos carboxílicos.

Ftalocianinas que están substituídas por grupos de las fórmulas (2), (7) o (9) pueden obtenerse por clorometilación de ftalocianinas insubstituídas, tanto desmetalizadas como metalizadas; por ejemplo, mediante reacción con paraformaldehído o éster bis-clorometílico y cloruro de aluminio anhidro en presencia de trietilamina y reacción consecutiva de los compuestos clorometílicos con anilinas, fenoles o tiofenoles co-

- respondientemente substituídos o respectivamente aminas, alcoholes o mercaptanos. La reacción de dichos productos clorometílicos intermediarios con piridina, 1,4-diazabíciclo[2,2,2]octano o respectivamente con tetraalquiltioureas, eventualmente substituídas como corresponda, da ftalocianinas que están substituídas con grupos de las fórmulas (10, $m = 1$), (10a) y respectivamente (12, $m = 1$). Dichos compuestos clorometílicos pueden ser convertidos, con sulfuros de alquilo, eventualmente substituídos, en los compuestos respectivos de alquiltiometilo y estos últimos, con agentes de alquilación fuertes, en ftalocianinas que contienen grupos ternarios de la fórmula (11, $m = 1$).
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- Ftalocianinas que contienen grupos de las fórmulas (10, 11 ó 12, $m = 0$) pueden sintetizarse a partir de las correspondientes ftalocianinas cloro-substituídas (que son asequibles por cloración directa de las ftalocianinas insubstituídas) por los métodos que se han descrito para la conversión de los compuestos clorometílicos.
- Ftalocianinas que están substituídas con grupos hidrosolubilizantes de las fórmulas (3) o (8, $m = 0$) pueden obtenerse también, por ejemplo, si se parte de anhídrido ftálico o ftalodinitrilo correspondientemente substituídos y se hacen reaccionar éstos de manera conocida para formar el sistema de anillo ftalocianínico. Empleando ftalodinitrilo substituído, se funde éste, eventualmente junto con una sal metálica,

- o se le cicliza en solución o suspensión para formar el sistema de anillo ftalocianínico. Empleando el anhídrido ftálico respectivo, se añade suplementariamente antes de la reacción urea y, eventualmente, un catalizador, como por ejemplo ácido bórico o molibdato de amonio. De esta manera pueden obtenerse también otras ftalocianinas substituídas; por ejemplo, también las ftalocianinas sulfonadas.
- 5.
- Siempre que las reacciones de substitución que se han descrito antes no se realicen directamente con el complejo de aluminofthalocianina, o sea siempre que las reacciones de estructuración del sistema de anillo ftalocianínico no se realicen en presencia de un compuesto de aluminio, puede hacerse reaccionar posteriormente con una sal o un alcoholato de aluminio, en un disolvente, una ftalocianina desmetalizada correspondientemente substituída. Como disolventes entran en cuenta, por ejemplo, las mezclas de agua y disolventes orgánicos, en particular también las aminas terciarias, o asimismo disolventes orgánicos anhidros, por ejemplo piridina o clorobencenos. Este método de síntesis es ventajoso también en particular para complejos fácilmente hidrolizables, como los complejos de metal alcalino, metal alcalinotérreo y hierro (II).
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- Los complejos aluminofthalocianínicos correspondientemente substituídos pueden obtenerse también, como es lógico, a partir de otros complejos metálicos, mediante substitución del metal respectivo por aluminio.

En los ejemplos que siguen, que ilustran la síntesis de los fotosensibilizadores utilizables según este invento así como el propio procedimiento del invento, todos los datos porcentuales son porcentajes en peso, mientras no se haga constar otra cosa. La abreviatura PC expresa en todos los ejemplos ftalocianina insustituída.

5.

Ejemplo 1

10.

Se añaden 2,66 g de cloruro de aluminio a una solución de 6,76 g de ácido ftalocianindisulfónico de 612 nm de máximo de absorción en solución tampón de pH 7 (0,01 mol/litro de hidrofosfato sódico/0,007 moles/litro de dihidrofosfato potásico) en 500 cc de una mezcla 1:1 de piridina y agua. Se calienta en reflujo, la solución durante 2 horas y a continuación se la evapora en el evaporador giratorio. Se toma el residuo con 75 cc de agua y se neutraliza con amoníaco. Se obtiene la aluminoftalocianina disulfonada, con máximo de absorción de 675 nm (solución tampón de pH 7).

15.

20.

Si se procede tal como se ha indicado en este Ejemplo 1 pero empleando sales de otros metales, se obtienen las ftalocianinas respectivas que se reseñan en la Tabla 1 que sigue.

~~POOR~~
QUALITY

Tabla 1

Sal metálica	Derivado de ftalocianina	λ max. en H ₂ O, pH 9 (nm)
Mg Cl ₂	Mg (PC) (SO ₃ H) ₂	669
Ca Cl ₂	Ca (PC) (SO ₃ H) ₂	653
Fe SO ₄	Fe (PC) (SO ₃ H) ₂	662

5.

Ejemplo 2

10.

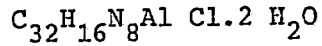
a) Se deslién en 175 g de triclorobenceno 52,5 g de anhídrido ftálico, 64 g de urea, 1 g de molibdato de amonio y 27 g de sodio m-xilensulfónico y se mezcla con una suspensión de 15 g de cloruro de aluminio anhidro en 25 g de triclorobenceno. Después

15.

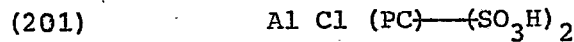
de 6 horas de agitación a temperatura de 200 a 205° C, se añaden 27 g de urea y 50 g de triclorobenceno y se agita a temperatura de 200 a 205° C por 5 horas más.

20.

Se filtra en frío la suspensión, se lava el residuo con clorobenceno y con metanol y a continuación se le purifica por ebullición en ácido clorhídrico diluído, lejía diluída de sosa cáustica y otra vez ácido clorhídrico diluído. Después de secar, se aíslan 34 g de una aluminoftalocianina cuyo análisis corresponde a la fórmula



5. b) 20 g de esta aluminoftalocianina se agitan en 220 cc de óleum al 30 % durante 8 horas, a temperatura de 73 a 75° C; después del enfriamiento hasta la temperatura del ambiente se vierte en hielo y solución de sal común al 10 % la solución resultante. La suspensión obtenida se filtra y el residuo se lava con solución al 10 % de sal común y con ácido clorhídrico 1 N y se seca en vacío a 90° C. Rendimiento: 22 g. El
10. producto corresponde a la fórmula



$$\lambda_{max} = 671 \text{ nm (en } H_2O, \text{ pH } 9).$$

15. En el apartado a) puede utilizarse también, en lugar del cloruro de aluminio, otra sal cualquiera de aluminio. Según la naturaleza del anión, se obtienen de esto modo en este ejemplo y en los siguientes derivados aluminoftalocianínicos en los que la tercera valencia del aluminio está saturada, en vez de cloro, con otro anión cualquiera (por ejemplo, sulfato, acetato, hidroxilo, etc.).
- 20.

Ejemplo 3

- a) A temperatura de 20 a 25° C se introducen en 140 cc de ácido clorosulfónico 20 g de la aluminoftalocianina sintetizada según el Ejemplo 2, a), y se
25. agita durante 30 minutos. Luego se eleva la temperatura

en el curso de 2 horas hasta 135 - 140° C. Después de 4 horas de agitación, se enfría la mezcla reaccional hasta la temperatura del ambiente y se la vierte en hielo. Se filtra la suspensión y se la lava con agua de hielo para quitar el ácido.

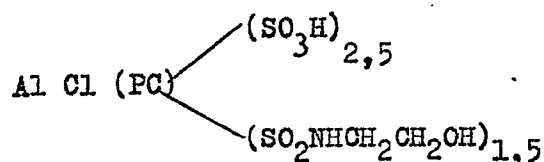
5.

b) Se deslíe en 500 cc de agua de hielo la torta húmeda procedente del filtro de succión, se trata con 3,2 g de etanolamina y se mantiene a pH de 8 a 9 por adición de lejía al 10 % de sosa cáustica, con agitación. Después de agitar por 2 horas a temperatura de 0 a 25° C, se aumenta ésta hasta 60 - 70° C y se la mantiene a este nivel durante 5 horas. Luego se precipita el producto completamente por adición de cloruro sódico, se filtra y se seca en vacío a temperatura de 70 a 80° C. El compuesto así obtenido corresponde a la fórmula

10.

15.

(301)



20.

$\lambda_{\text{max}} = 677,5 \text{ nm}$ (en H₂O, pH 7).

Si el tetrasulfocloruro de aluminofalocianina obtenido según el Ejemplo 3, a), se hace reaccionar de manera análoga con otras aminas, se obtienen los compuestos reseñados en la Tabla 2 que sigue, que tienen la fórmula general

25.

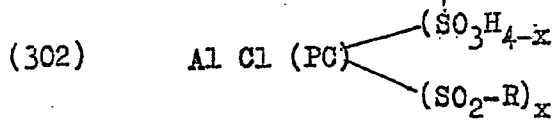


TABLE 2



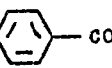
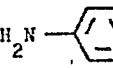
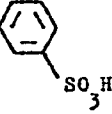
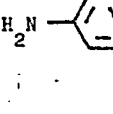
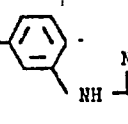
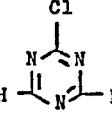
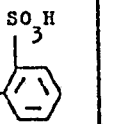
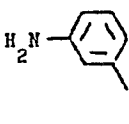
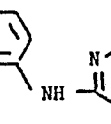
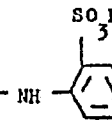
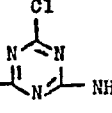
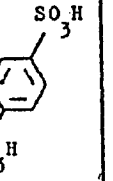
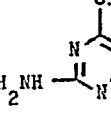
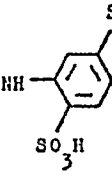


5.

10.

15.

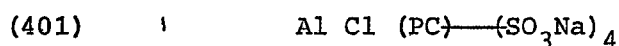
20.

25.

For. nº	R	x	Amida empleada
303	$-NH_2$	1	NH_4OH
304	$-NHCH_3$	1	H_2NCH_3
305	$-N(CH_2CH_2OH)_2$	1.5	$HN(CH_2CH_2OH)_2$
306	$-NHCH_2CH_2N(CH_3)_2$	3	$H_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2$
307	$-NHCH_2CH_2CH_2N(CH_3)_2$	4	$H_2NCH_2CH_2CH_2N(CH_3)_2$
308	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -NCH_2CH_2SO_3H \end{array}$	2	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ HNCH_2CH_2SO_3H \end{array}$
309	$-NHCH_2CH_2OSO_3H$	2	$H_2NCH_2CH_2OSO_3H$
310	$-NH(CH_2)_6COOH$	1	$H_2N(CH_2)_6COOH$
311	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -N- \end{array}$ 	1	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ HN- \end{array}$ 
312	$-NH-$ 	1.5	H_2N- 
313	$-NH-$ 	1	H_2N- 
314	$-NH-$   $-NH-$ 	1	H_2N-   $-NH-$ 
315	$-NHCH_2CH_2NH-$  $-NH-$ 	2	$H_2NCH_2CH_2NH-$  $-NH-$ 
316		1	

Ejemplo 4.

5. Se introducen en 500 cc de agua 20 g del tetrasulfocloruro de aluminofalocianina sintetizado según el Ejemplo 3, a), se hidroliza por adición de lejía de sosa cáustica a temperatura de 60 a 70° C y a continuación se evapora hasta sequedad. Se obtienen 25 g de ácido aluminofalocianin-tetrasulfónico (sal sódica), de la fórmula



10. $\lambda_{\text{max}} = 672,75 \text{ nm}$ (en H₂O, pH 9).

El mismo compuesto es asequible también por sulfonación de la aluminofalocianina insustituída (obtenible según el Ejemplo 2, a) con óleum al 60 %, a temperatura de 70 a 75° C.

15.

Ejemplo 5

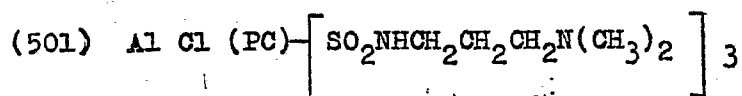
a) A 25° C, se introducen en 150 cc de ácido clorosulfónico 20 g de la aluminofalocianina sintetizada según el Ejemplo 2, a), y se agita durante 30 minutos. Luego se calienta la mezcla reaccional hasta temperatura de 65 a 70° C y en el curso de 20 minutos se instilan 32 cc de cloruro de tionilo. A continuación se aumenta la temperatura en 2 horas hasta 110-115° C y se la mantiene a este nivel durante 6 horas. Después del enfriamiento hasta 25° C, se vierte en hielo la masa reaccional de modo que la temperatura no supere

20.

25.

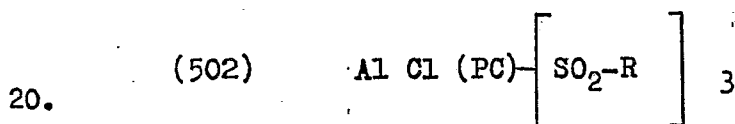
durante ello 0° C. Luego se filtra la suspensión y se la exime de ácido lavándola con agua de hielo.

5. b) Se deslíe en 500 cc de agua de hielo la torta húmeda del filtro, compuesta por trisulfocloruro de aluminofalocianina, y se la trata con 32 g de 1-amino-3-dimetilamino-propano. Después de 15 horas de agitación a temperatura de 20 a 30° C, se aumenta la temperatura hasta 60-70° C por 4 horas más. Luego se filtra la suspensión, se lava el residuo con 500 cc de agua caliente y se le seca en vacío a temperatura de 70 a 80° C. Se obtiene así el compuesto de la fórmula



15. $\lambda_{\text{max}} = 675,5 \text{ nm}$ (en H₂O, pH 7).

De manera análoga pueden obtenerse los compuestos reseñados en la Tabla 3 que sigue, que tienen la fórmula



por reacción de trisulfocloruro de aluminio (obtenido según el Ejemplo 5, a) con una amina correspondiente.

Tabla 3

Fórmula No	R	Compuesto de par- tida empleado
503	$-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$
504	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$

5.

10.

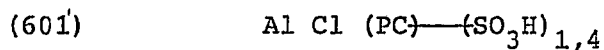
Ejemplo 6

A 25° C, se introducen en 220 cc de óleum al 25 % 20 g de la aluminofalocianina sintetizada según el Ejemplo 2, a), y se agita a 40° C durante 7 horas. Después de 12 horas más a la temperatura del ambiente, se vierte la masa en una mezcla de hielo y sal común, se filtra y se lava con 500 cc de ácido clorhídrico al 5 %. El residuo del filtro se seca en vacío a 70° C.

15.

El producto obtenido de este modo corresponde a la fórmula

20.



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

Ejemplo 7

En 240 cc de óleum al 33 % se agitan a temperatura de 73 a 75° C, durante 7 horas, 20 g de la aluminofthalocianina obtenida según el Ejemplo 2, a). Se vierte la mezcla reaccional, enfriada hasta 25° C, en una mezcla de 1000 g de hielo y 200 g de cloruro sódico y se mantiene la temperatura entre 0 y 20° C por ulterior adición de hielo. Luego se filtra la suspensión y se lava neutramente el residuo del filtro con una solución al 10 % de sal común. A continuación se lava todavía con 300 cc de ácido clorhídrico al 10 % y se seca el producto a 80° C, en vacío. El producto obtenido de este modo corresponde a la fórmula



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

Si la sulfonación descrita antes se realiza con óleum al 40 %, se obtiene un producto de la fórmula



$\lambda_{\text{max}} = 671,75 \text{ (en H}_2\text{O, pH 9)}.$

Ejemplo 8

Un tejido de algodón manchado de té*), de 1 g de peso, se trata durante una hora a 55° C, bajo

irradiación de una lámpara incandescente de 200 W^{**}) y agitando, con 200 cc de un baño acuoso de lavado que contiene 0,75 ppm de ácido aluminofalocianin-disulfónico (sintetizado según el Ejemplo 1) y 1 g de un detergente de la composición siguiente:

5.

Dodecibencensulfonato sódico	16 %
Tripolifosfato sódico	43 %
Silicato sódico	4 %
Silicato magnésico	2 %
10. Sulfonato de alcohol graso	4 %
Carboximetilcelulosa sódica	1 %
Sal sódica del ácido etilendia-	
min-tetraacético	0,5 %
Sulfato sódico	29,5 %

15.

A continuación se mide el grado de blanqueo con un fotómetro Elrepho^(R) de la firma ZEISS (tipo de luz normal D65, 2 grados de observador normal, diafragma de medición de 35 mm de diámetro), en forma de los índices de claridad expresados en % respecto al blanco absoluto, según la recomendación de la CIE del 1-I-1969.

20.

Los valores obtenidos se exponen en la Tabla 4.

Tabla 4

25.

	Grado de blanqueo (= Índice de claridad, en %)
Algodón manchado con té	51,4
Lavado de blanqueo con AlCl(FC)(SO ₃ H) ₂	77,9

*) El ensuciamiento de la muestra de algodón con té se efectúa de la manera siguiente:

- Se hierven durante una hora en 600 cc de agua desalada 15 g de té ("Fine Ceylon Fannings Tea") y a continuación se filtra. Las hojas de té filtradas se toman con 400 cc de agua desalada y se hierven otra vez durante unos 60 minutos. Se juntan ambos filtrados y se completan con agua desalada hasta 1000 cc. En este té se tratan a 100°, durante 2 1/2 horas y con movimiento constante, 45 g de tejido de algodón (blanqueado y lixiviado) y luego se "tiñe" con el baño enfriándose durante 16 horas más. A continuación se mezcla la infusión de té con 5 g de sal común y se trata a 100° C durante otras 2 1/2 horas. Por último, se enfría, se enjuaga dos veces a 60° C el algodón manchado y se le seca a 100° C. A continuación se lava todavía el tejido manchado con un baño que contiene 5 g/litro de detergente (de la composición que se ha expuesto antes), a 90° C y con una relación de líquido de 1:20, se le enjuaga en caliente y en frío y se le seca a 100° C en una estufa de circulación de aire.

**) Lámpara empleada: lámpara incandescente "Luxram" de 220/230 V, 200 W, E 27, mate. La lámpara se dispone a unos 10 cm por encima del baño de lavado. Intensidad luminosa medida: 19.000 luxs.

Ejemplo 9.

5. Una muestra de algodón de 1 g de peso, teñida con un colorante pardo^{*)}, se trata durante 1/2 hora a 55° C, bajo irradiación de una lámpara de infrarrojos^{**)} y agitando, con 200 cc de un baño acuoso que contiene 2 g de cloruro sódico, 0,06 g de hidróxido sódico y 1 ppm de ácido aluminofthalocianindisulfónico.

10. Con fines de comparación, se trata una muestra de algodón del mismo tipo con un baño de la misma composición pero que en lugar de 1 ppm de ácido aluminofthalocianindisulfónico contiene la misma cantidad de ácido zincofthalocianindisulfónico.

15. Después del tratamiento se enjuagan las muestras de tejido y se las seca. Se determina colorimétricamente la cantidad del colorante pardo adherido a las muestras de tejido respectivas y del compuesto ftalocianínico utilizado. Los resultados, expresados en porcentaje de peso respecto al peso de la muestra de tejido, están expuestos en la Tabla 5.

20.

Tabla 5

	Colorante pardo (%)	Compuesto ftalocianínico (%)
sin blanquear	0,139	-
25. blanqueo con $AlCl(FC)(SO_3H)_2$	0,021	0,0037
blanqueo con $Zn(FC)(SO_3H)_2$	0,02	destruido

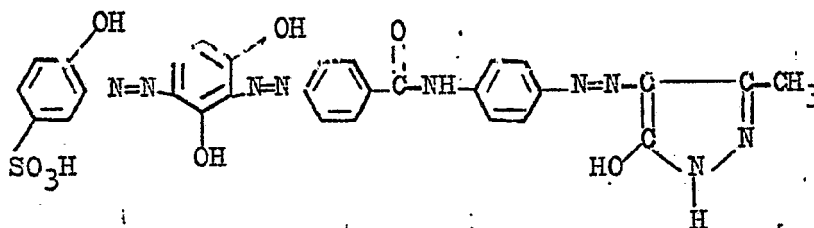
De los valores medidos se desprende que el $\text{AlCl}(\text{PC})(\text{SO}_3\text{H})_2$ es descompuesto por la radiación menos rápidamente que el $\text{Zn}(\text{PC})(\text{SO}_3\text{H})_2$.

*) La tinción de la muestra de algodón se realiza de la manera siguiente:

5.

A temperatura de 50°C se disuelven en 2000 cc de agua que contienen 1 g de sosa 150 mg del colorante, obtenible en el comercio, de la fórmula

10.



15.

En este baño tintóreo se tiñen con movimiento constante 100 g de tejido de algodón (blanqueado y lixiviado) mientras se calienta el baño hasta 90°C en 30 minutos. Se tiñe a 90°C durante 90 minutos y en este espacio de tiempo se añaden a intervalos de 15 minutos 20 g de sal de Glauber en cuatro porciones del mismo tamaño.

20.

Después de la tinción se enjuaga en frío por dos veces y se cuprifica durante 20 minutos, a 60°C y con relación de líquido de 1:20, en un baño que contiene 0,75 g/litro de sulfato de cobre cristalizado y 1 cc/litro de ácido acético glacial. A continuación se enjuaga la tintura en frío por dos veces y se seca a 100°C en una estufa de aire caliente.

25.

**) Lámpara empleada: lámpara infrarroja "Philips" (blanca), 220/230 V, 250 W, con reflector, tipo 13372 E/06. La lámpara está aplicada a unos 10 cm por encima del baño. Intensidad luminosa medida: 85.000 luxs.

5.

Ejemplo 10

10 g de una muestra de algodón teñida como en el Ejemplo 9 con un colorante pardo se depositan en 200 cc de agua en los que se han disuelto 0,75 mg de ácido aluminoftalocianin-disulfónico y 0,2 g de tripolifosfato sódico. Con movimiento constante, se calienta el baño hasta 75° C y se le deja a esta temperatura por 90 minutos, pero añadiendo a intervalos de 10 minutos 4 g de sal de Glauber en cuatro porciones igualmente grandes. Luego se enjuaga brevemente la muestra de tejido en frío y se la seca en una estufa de circulación de aire a 100° C. Todas las operaciones descritas se realizan excluyendo la luz en gran medida.

13.

15.

Con fines de comparación, se trata una muestra de tejido del mismo tipo, pero incluyendo 1,2 mg de ácido zincoftalocianin-disulfónico en lugar de los 0,75 mg de ácido aluminofthalocianin-disulfónico.

20.

Las muestras de tejido teñidas se humedecen luego con una solución tampón de pH 10 (composición: 0,03 moles/litro de tetraborato disódico y 0,042 moles/litro de hidróxido sódico) y se exponen a la tempera-

25.

5. tura del ambiente bajo un "Ueberkopfprojektor" (Portable Projector Modell 088/88 BH, de la firma 3M, con lámpara tipo 78-8454/3480, de la firma General Electric, 240 V, 480 W), situando las piezas de tejido bajo una placa de vidrio a distancia de 30 cm bajo la lámpara (intensidad luminosa medida: 46.000 luxs). Con fines de comparación, se expone también de la misma manera una pieza de tejido teñida de color pardo que no tiene tratamiento con ftalocianinas.

10. Para determinar el colorante pardo destruido por la iluminación y la cantidad de compuestos ftalocianínicos que queda en el tejido se miden las muestras colorimétricamente en contraste con tinturas de calibración. Los valores obtenidos están compendiados en la Tabla 6 (en tanto por ciento de colorante respecto al peso de tejido).

15.

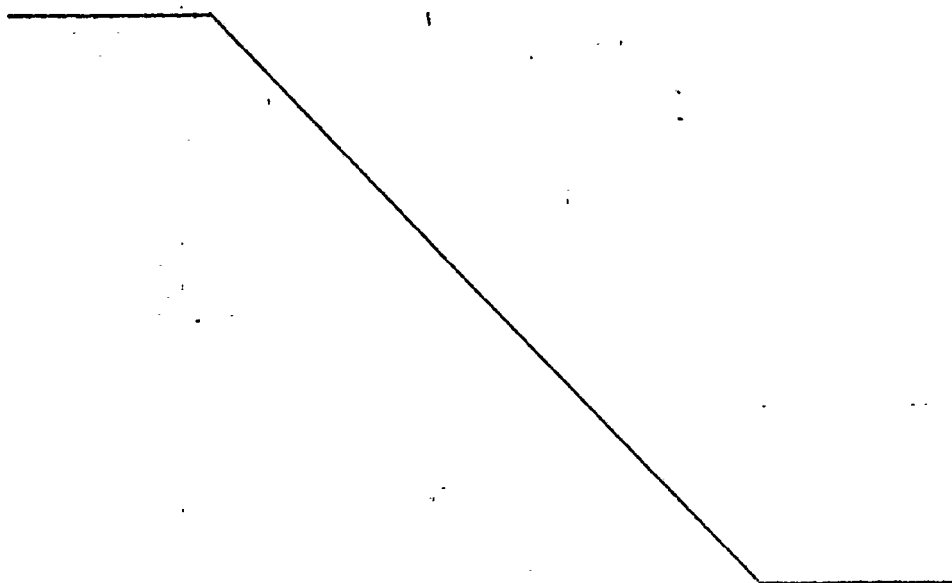


Tabla 6

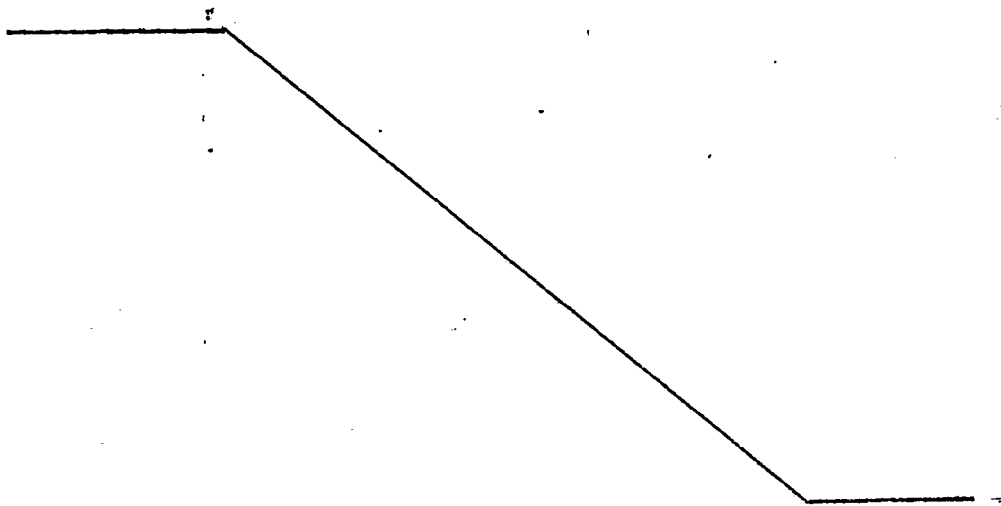
Tintura tiempo de exposición	Colorante pardo solo en (%)	Colorante pardo tratado con Zn(PC)(SO ₃ H) ₂ en (%)	Colorante par- do tratado con AlCl ₃ (PC)(SO ₃ H) ₂ en (%)	Cantidad de Zn(PC)SO ₃ H ₂ en (%)	Cantidad de AlCl ₃ (PC)SO ₃ H ₂ en (%)
Antes de la exposición	0,1519	0,1294	0,1291	0,0115	0,007
30 minutos de exposición (% de la cantidad inicial)		0,0298 (23,03%)	0,0345 (26,72%)	0,0053 (46,08%)	0,0066 (94,29%)
60 minutos de exposición (% de la cantidad inicial)	0,1263 (83,15%)	0,0218 (16,85%)	0,0186 (14,41%)	0,0039 (33,91%)	0,0062 (88,57%)
120 minutos de exposición (% de la cantidad inicial)		0,0195 (15,07%)	0,0137 (10,61%)	0,0034 (29,57%)	0,0059 (84,29%)
150 minutos de exposición (% de la cantidad inicial)	0,1199 (78,94%)	0,0141 (10,90%)	0,012 (9,30%)	0,0030 (26,00%)	0,0056 (80%)

Los porcentajes entre paréntesis se refieren a las cantidades respectivas antes de la exposición.

Por el procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 10 puede blanquearse con resultado igualmente bueno tejido de algodón manchado de té.

Ejemplo 11

5. En un baño de lavado que contiene 2,5 g/litro de sosa, 2,5 g/litro de un detergente de la composición indicada en el Ejemplo 8 y la cantidad indicada en la Tabla 7 que sigue de una aluminofalocianina soluble en agua, se lava a 55° C, durante 60 minutos, con relación de líquido de 1:200, agitando e irradiando con una lámpara incandescente normal de 200 vatios, colocada a unos 10 cm de distancia de la superficie del baño, una pieza cada vez de tejido de algodón teñido con colorante pardo como en el Ejemplo 9.
10. Después del lavado, se enjuaga el tejido, se le seca y se determina su índice de claridad de la misma manera que se ha indicado en el Ejemplo 8. Los índices de claridad obtenidos (en %) están compendiados asimismo en la Tabla 7 que sigue.



**POOR
QUALITY**

Tabla 7

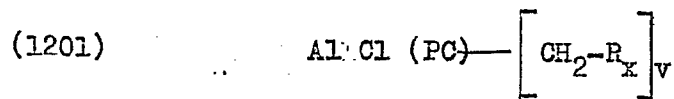
	Al-ftalocianina hidrosoluble	Cantidad añadida (en ppm respecto al peso del tejido)	Indice de claridad (%)
5.	201	0,75	78,1
	301	0,75	75,5
	401	7,5	73,1
	501	0,5	73,1
	601	0,5	75,3
10.	701	1,25	78,5
	702	5,0	78,6
	Tejido de ensayo lavado sin fotosensibilizador	-	53,3
15.	(coloración parda)		

Se obtienen resultados igualmente buenos con los compuestos de las fórmulas (303) a (316), así como (503) y (504).

Ejemplo 12

20. De la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo 11 se ensaya también la acción blanqueadora de

de los derivados aluminofthalocianínicos solubles en agua reseñados en la Tabla 8 que sigue, los cuales tienen la fórmula general





5.

Tabla 8

10.

15.

20.

Fórmula nº	R _x	v
1202	\oplus -N(CH ₃) ₃ Cl [⊖]	3
1203	\oplus CH ₃ -N-NH ₂ Cl [⊖] CH ₃	3
1204	\oplus -N  Cl [⊖]	3
1205	\oplus NH ₂ -S-C Cl [⊖] NH ₂	2
1206	\oplus N(CH ₃) ₂ -S=C Cl [⊖] N(CH ₃) ₂	3
1207	\oplus -N  N Cl [⊖]	3

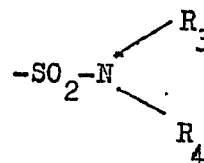
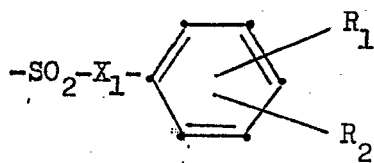
Los compuestos reseñados en la Tabla 8 manifiestan igualmente muy buena acción blanqueadora.

Las ftalocianinas de Ca, Mg y Fe(II) sulfonadas obtenidas según el Ejemplo I se ensayan igualmente por el método del Ejemplo II, para determinar su acción de blanqueo, y manifiestan asimismo efectos aprovechables.

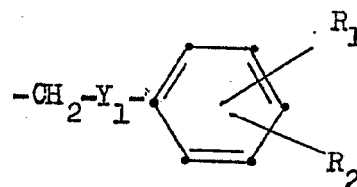
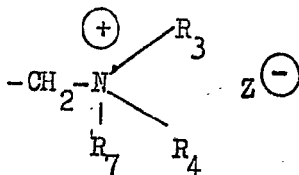
-.:-

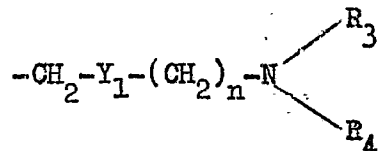
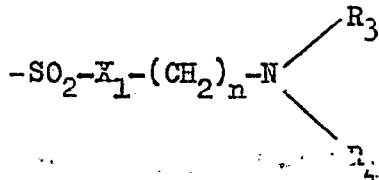
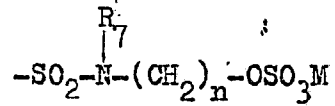
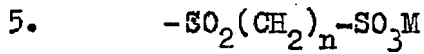
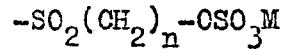
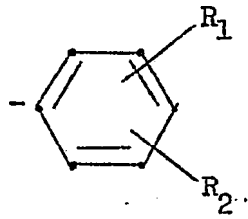
N O T A

- 10. 1. Procedimiento para el blanqueo de géneros textiles con productos fotosensibilizadores, caracterizado porque comprende tratar los géneros textiles bajo exposición y en presencia de oxígeno, a temperaturas entre 10°C, con un baño acuoso que contiene 0,01 a 100, especialmente de 0,1 a 50 mg/l de un fotosensibilizador de la clase de las aluminio-ftalocianinas solubles en agua, preferentemente de la clase de aluminio-ftalocianinas que contienen como grupos hidrosolubilizantes grupos sulfónicos y carboxílicos y sus sales, así como grupos de las fórmulas
- 15.
- 20.

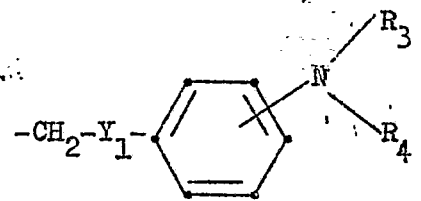
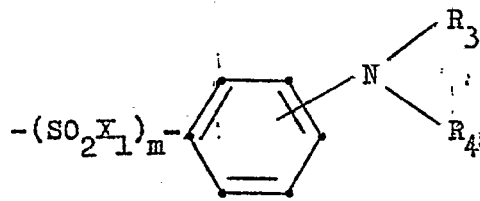


25.

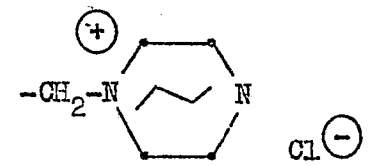
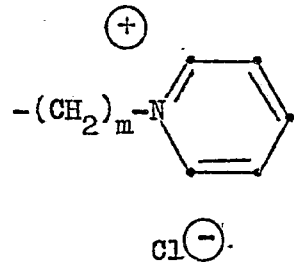




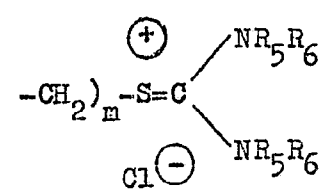
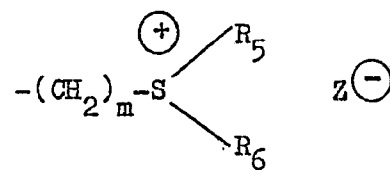
10.



15.



20.



25.

6

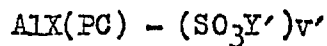
en las que

- X_1 significa oxígeno o el radical -NH- o -N-alquilo y
5. R_1 y R_2 significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, el grupo sulfónico y sus sales, el grupo carboxílico y sus sales o el grupo hidroxílico, aunque uno a lo menos de los radicales R_1 y R_2 representa un grupo sulfónico o carboxílico o la sal respectiva,
10. Y_1 significa oxígeno, azufre o el radical -NH- o -N-alquilo,
- R_3 y R_4 significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo, hidroxialquilo, cianoalquilo, sulfoalquilo, carboxialquilo o haloalquilo con 1 a 6 átomos de carbono; o fenilo insustituído o sustituido con halógeno, con alquilo o alcoxilo de 1 a 4 átomos de carbono, con sulfo o con carboxilo; o bien R_3 y R_4 junto con el átomo de
15. nitrógeno al que están unidos forman un anillo heterocíclico pentagonal o hexagonal, saturado, que todavía puede contener suplementariamente un átomo de nitrógeno o de oxígeno como eslabón cíclico,
- 20.
25. R_5 y R_6 significan, independientemente uno de otro, un radical alquílico o aralquílico, eventualmente sustituido,

5. R_7 significa un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de carbono, eventualmente sustituido, o hidrógeno,
- M significa un ión de metal alcalino o de amonio,
- Z significa un anión, como por ejemplo un ión de cloro, de bromo o de sulfato de alquilo o arilo,
10. n significa un número entero por valor 2 a 12 y
- m significa 0 ó 1,

15. en cuya realización del procedimiento, el tratamiento del género textil con el citado baño se lleva a cabo preferentemente en el campo de pH neutro o alcalino y conteniendo el baño eventualmente un electrolito, por ejemplo cloruro, sulfato o tripolisulfato sódico, en proporciones de 5 a 20 g/l y, si se desea, un detergente orgánico y otros aditivos usuales en el arte, irradiando el baño de tratamiento que contiene los géneros textiles para la activación fotoquímica de la acción blanqueante, directamente con una fuente de luz artificial que facilite la luz visible y/o infrarroja y cuya intensidad sea preferentemente de 1000 lúmenes a lo menos, o sacando los géneros textiles del baño y exponiendo éstos en estado húmedo a la luz solar.

25. 2.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque en una forma especial de su realización los géneros textiles son tratados en un baño que contiene una aluminofalocianina sulfonada de la fórmula



en la que

PC representa el sistema de anillo ftalocianinico.

5. X significa un anión, en particular un ión de haluro, de sulfato, de hidroxilo o de acetato,

Y' significa hidrógeno o un ión de metal alcalino o de amonio y

10. v' representa un número cualquiera entre 1,3 y 4 (grado de sulfonación).

3.- Procedimiento para el blanqueo de géneros textiles con productos fotosensibilizadores.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 45 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 24 de Marzo de 1978

p.p.

JAIME ISERN

p.p.

Firmado: JOSE F. NIETO