(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2005-537370
(P2005-537370A)
(43)公表日　平成17年12月8日(2005.12.8)

(51)Int.Cl.[7]	F I	テーマコード（参考）
C11D 17/06	C11D 17/06	4H003
C11D 1/10	C11D 1/10	
C11D 1/22	C11D 1/22	
C11D 1/72	C11D 1/72	
C11D 3/04	C11D 3/04	

審査請求 未請求　予備審査請求 有　（全 50 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2004-533402 (P2004-533402)
(86)(22)出願日　平成15年8月26日 (2003.8.26)
(85)翻訳文提出日　平成17年5月6日 (2005.5.6)
(86)国際出願番号　PCT/EP2003/009409
(87)国際公開番号　WO2004/022693
(87)国際公開日　平成16年3月18日 (2004.3.18)
(31)優先権主張番号　02405766.3
(32)優先日　平成14年9月4日 (2002.9.4)
(33)優先権主張国　欧州特許庁 (EP)

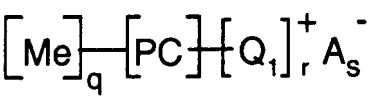
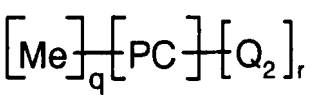
(71)出願人　396023948
チバ　スペシャルティ　ケミカルズ　ホールディング　インコーポレーテッド
Ｃｉｂａ　Ｓｐｅｃｉａｌｔｙ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ　Ｈｏｌｄｉｎｇ　Ｉｎｃ．
スイス国，４０５７　バーゼル，クリベツクシュトラーセ　１４１
(74)代理人　100068618
弁理士　萼　経夫
(74)代理人　100104145
弁理士　宮崎　嘉夫
(74)代理人　100080908
弁理士　舘石　光雄
(74)代理人　100093193
弁理士　中村　壽夫

最終頁に続く

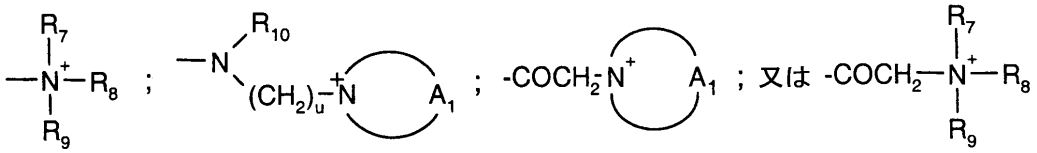
(54)【発明の名称】水溶性顆粒を含む製剤

(57)【要約】
【課題】　水溶性顆粒を含む製剤を提供する。
【解決手段】　本発明は、フタロシアニン化合物の水溶性非カプセル化顆粒を含む製剤、その製造方法並びに、洗浄剤及び洗浄剤添加製剤におけるその使用に関するものである。
本発明の製剤は、少なくとも１種の顆粒を含む製剤であって、前記顆粒はａ）前記顆粒の全重量に基づいて、水溶性フタロシアニン化合物少なくとも１種２ないし５０重量％、ｂ）前記顆粒の全重量に基づいて、アニオン性分散剤少なくとも１種及び／又は水溶性有機ポリマー少なくとも１種１０ないし６０重量％、ｃ）前記顆粒の全重量に基づいて、無機塩少なくとも１種及び／又は低分子量有機酸若しくはその塩少なくとも１種１５ないし７５重量％、ｄ）前記顆粒の全重量に基づいて、別の添加剤少なくとも１種０ないし１０重量％、並びにｅ）前記顆粒の全重量に基づいて、水３ないし１５重量％を含有する。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくとも１種の顆粒を含む製剤であって、前記顆粒は
ａ）前記顆粒の全重量に基づいて、水溶性フタロシアニン化合物少なくとも１種２ないし５０重量％、
ｂ）前記顆粒の全重量に基づいて、アニオン性分散剤少なくとも１種及び／又は水溶性有機ポリマー少なくとも１種１０ないし６０重量％、
ｃ）前記顆粒の全重量に基づいて、無機塩少なくとも１種及び／又は低分子量有機酸若しくはその塩少なくとも１種１５ないし７５重量％、
ｄ）前記顆粒の全重量に基づいて、別の添加剤少なくとも１種０ないし１０重量％、並びに
ｅ）前記顆粒の全重量に基づいて、水３ないし１５重量％
を含有する、製剤。
【請求項２】
前記顆粒が、フタロシアニン化合物として、水溶性Ｚｎ（ＩＩ）、Ｆｅ（ＩＩ）、Ｃａ（ＩＩ）、Ｍｇ（ＩＩ）、Ｎａ（Ｉ）、Ｋ（Ｉ）、Ａｌ、Ｓｉ（ＩＶ）、Ｐ（Ｖ）、Ｔｉ（ＩＶ）、Ｇｅ（ＩＶ）、Ｃｒ（ＶＩ）、Ｇａ（ＩＩＩ）、Ｚｒ（ＩＶ）、Ｉｎ（ＩＩＩ）、Ｓｎ（ＩＶ）又はＨｆ（ＶＩ）フタロシアニン化合物少なくとも１種を含む請求項１記載の製剤。
【請求項３】
前記顆粒が、次式：
【化１】

(1a)  又は (1b) 

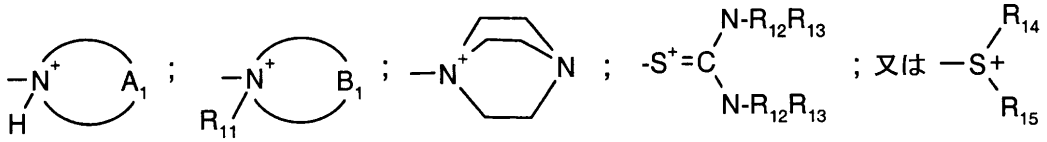
［式中、
ＰＣはフタロシアニン環系を表わし、
ＭｅはＺｎ、Ｆｅ（ＩＩ）、Ｃａ、Ｍｇ、Ｎａ、Ｋ、Ａｌ－Z_1、Ｓｉ（ＩＶ）、Ｐ（Ｖ）、Ｔｉ（ＩＶ）、Ｇｅ（ＩＶ）、Ｃｒ（ＶＩ）、Ｇａ（ＩＩＩ）、Ｚｒ（ＩＶ）、Ｉｎ（ＩＩＩ）、Ｓｎ（ＩＶ）又はＨｆ（ＶＩ）を表わし、
Z_1はハロゲンイオン、硫酸イオン、硝酸イオン、酢酸イオン又はヒドロキシイオンを表わし、
ｑは０、１又は２を表わし、
ｒは１ないし４を表わし、
Q_1はスルホ又はカルボキシ基を表わし、或いは次式：
$-SO_2 X_2 -R_6 -X_3^+$、$-O-R_6 -X_3^+$又は$-(CH_2)_t -Y_1^+$
｛式中、
R_6は分岐された又は分岐されていない炭素原子数１ないし８のアルキレン基、或いは１，３－又は１，４－フェニレン基を表わし、
X_2は－ＮＨ－基又は－Ｎ－炭素原子数１ないし５のアルキル基を表わし、
X_3^+は次式：
【化２】



で表わされる基を表わし、そして、R_6が炭素原子数１ないし８のアルキレン基を表わす

とき、次式：

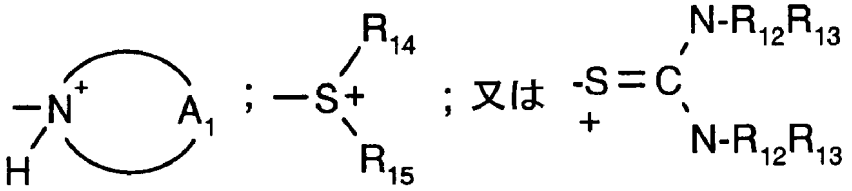
【化３】



で表わされる基も表わし得、

Y_1^+ は次式：

【化４】



で表わされる基を表わし、

ｔは０又は１を表わし、

上記式中、

R_7 及び R_8 はそれぞれ互いに独立して炭素原子数１ないし６のアルキル基を表わし、

R_9 は炭素原子数１ないし６のアルキル基、炭素原子数５ないし７のシクロアルキル基又は－$NR_{11}R_{12}$基を表わし、

R_{10}及びR_{11}はそれぞれ互いに独立して炭素原子数１ないし５のアルキル基を表わし、

R_{12}及びR_{13}はそれぞれ互いに独立して水素原子又は炭素原子数１ないし５のアルキル基を表わし、

R_{14}及びR_{15}はそれぞれ互いに独立して非置換又は、ヒドロキシ－、シアノ－、カルボキシ－、炭素原子数１ないし６のアルコキシ－カルボニル－、炭素原子数１ないし６のアルコキシ－、フェニル－、ナフチル－又はピリジル－置換された炭素原子数１ないし６のアルキル基を表わし、

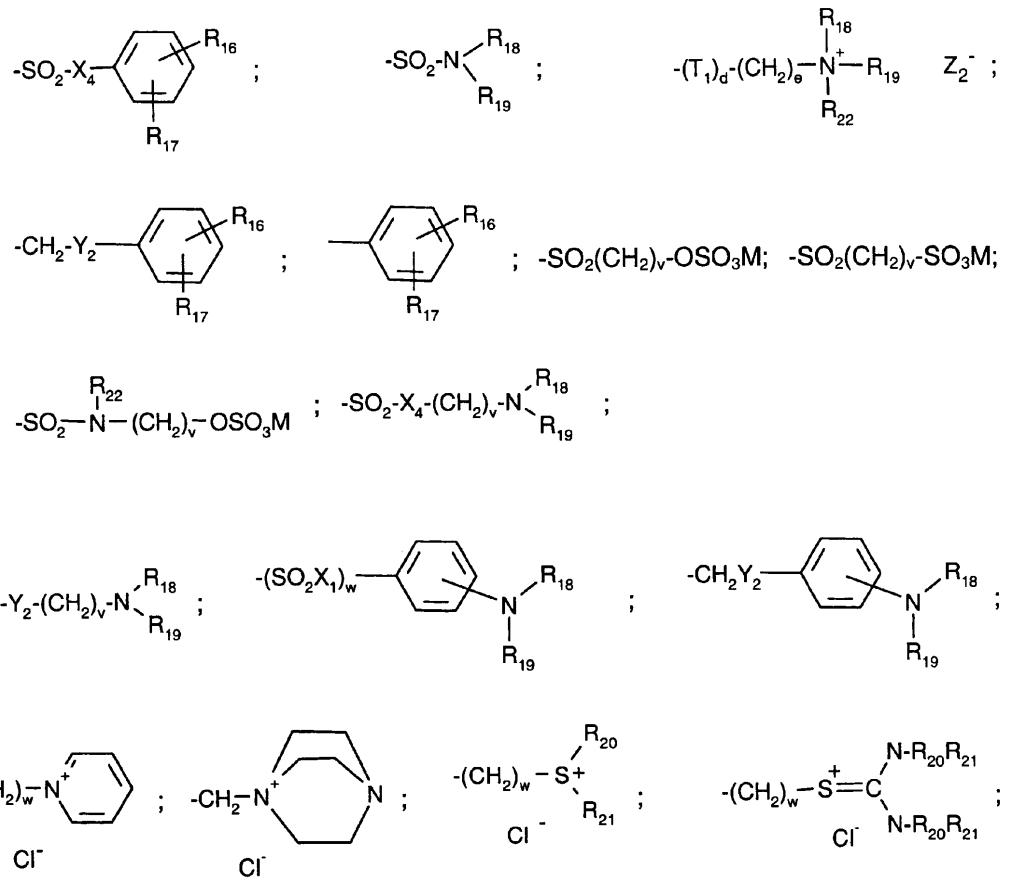
ｕは１ないし６を表わし、

A_1 は、環員として別の窒素原子１個又は２個を含み得る芳香族５－ないし７－員窒素ヘテロ環の残基（ｂａｌａｎｃｅ）を表わし、

B_1 は、環員として別の窒素原子、酸素原子及び／又は硫黄原子１個又は２個を含み得る芳香族５－ないし７－員窒素ヘテロ環の残基（ｂａｌａｎｃｅ）を表わす。｝で表わされる基を表わし、

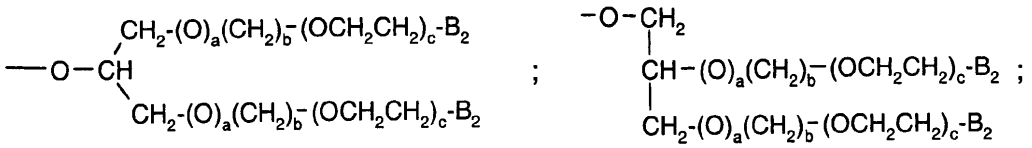
Q_2 はヒドロキシ基、炭素原子数１ないし２２のアルキル基、分岐された炭素原子数３ないし２２のアルキル基、炭素原子数２ないし２２のアルケニル基、分岐された炭素原子数４ないし２２のアルケニル基又はそれらの混合物、炭素原子数１ないし２２のアルコキシ基、スルホ又はカルボニル基、次式：

【化５】



で表わされる基、次式：

【化６】



で表わされる分岐されたアルコキシ基、式－（Ｔ$_1$）$_d$－（ＣＨ$_2$）$_b$（ＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$）$_a$－Ｂ$_3$で表わされるアルキルエチレンオキシ単位又は式－ＣＯＯＲ$_{23}$で表わされるエステル基

｛式中、

Ｂ$_2$は水素原子、ヒドロキシ基、炭素原子数１ないし３０のアルキル基、炭素原子数１ないし３０のアルコキシ基、－ＣＯ$_2$Ｈ基、－ＣＨ$_2$ＣＯＯＨ基、－ＳＯ$_3^-$Ｍ$_1$基、－ＯＳＯ$_3^-$Ｍ$_1$基、－ＰＯ$_3^{2-}$Ｍ$_1$基、－ＯＰＯ$_3^{2-}$Ｍ$_1$基又はそれらの混合物を表わし、

Ｂ$_3$は水素原子、ヒドロキシ基、－ＣＯＯＨ基、－ＳＯ$_3^-$Ｍ$_1$基、－ＯＳＯ$_3^-$Ｍ$_1$基又は炭素原子数１ないし６のアルコキシ基を表わし、

Ｍ$_1$は水溶性カチオンを表わし、

Ｔ$_1$は－Ｏ－基又は－ＮＨ－基を表わし、

Ｘ$_1$及びＸ$_4$はそれぞれ互いに独立して－Ｏ－基、－ＮＨ－基又は－Ｎ－炭素原子数１ないし５のアルキル基を表わし、

Ｒ$_{16}$及びＲ$_{17}$はそれぞれ互いに独立して水素原子、スルホ基又はその塩、カルボキシ基又はその塩、或いはヒドロキシ基を表わし、基Ｒ$_{16}$及びＲ$_{17}$の少なくとも一つはスルホ又はカルボキシ基又はそれらの塩を表わし、

Y_2 は－Ｏ－基、－Ｓ－基、－ＮＨ－基或いは－Ｎ－炭素原子数１ないし５のアルキル基を表わし、

R_{18}及びR_{19}はそれぞれ互いに独立して水素原子、炭素原子数１ないし６のアルキル基、ヒドロキシ－炭素原子数１ないし６のアルキル基、シアノ－炭素原子数１ないし６のアルキル基、スルホ－炭素原子数１ないし６のアルキル基、カルボキシ－又はハロ－炭素原子数１ないし６のアルキル基、非置換又はハロ－、炭素原子数１ないし４のアルキル－、炭素原子数１ないし４のアルコキシ－、スルホ－若しくはカルボキシ－置換されたフェニル基を表わし、或いは、R_{18}及びR_{19}は、それらが結合している窒素原子と一緒になって、環員として、別の窒素原子又は酸素原子を更に含み得る飽和５－又は６－員ヘテロ環を表わし、

R_{20}及びR_{21}はそれぞれ互いに独立して炭素原子数１ないし６のアルキル又はアリール－炭素原子数１ないし６のアルキル基を表わし、

R_{22}は水素原子、或いは非置換又はハロ－、ヒドロキシ－、シアノ－、フェニル－、カルボキシ－、炭素原子数１ないし６のアルコキシ－カルボニル－若しくは炭素原子数１ないし６のアルコキシ－置換された炭素原子数１ないし６のアルキル基を表わし、

R_{23}は炭素原子数１ないし２２のアルキル基、分岐された炭素原子数４ないし２２のアルキル基、炭素原子数１ないし２２のアルケニル基又は分岐された炭素原子数４ないし２２のアルケニル基、炭素原子数３ないし２２のグリコール基、炭素原子数１ないし２２のアルコキシ基、分岐された炭素原子数４ないし２２のアルコキシ基、或いはそれらの混合物を表わし、

Ｍは水素原子、又はアルカリ金属イオン若しくはアンモニウムイオンを表わし、

Z_2^- は塩素イオン、臭素イオン、アルキル硫酸イオン又はアルアルキル硫酸イオンを表わし、

ａは０又は１を表わし、

ｂは０ないし６を表わし、

ｃは０ないし１００を表わし、

ｄは０又は１を表わし、

ｅは０ないし２２を表わし、

ｖは整数２ないし１２を表わし、

ｗは０又は１を表わす。｝を表わし、そして

A^- は有機又は無機アニオンを表わし、そして

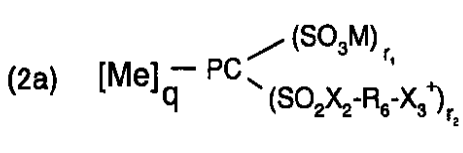
ｓは、一価アニオンA^-のときｒに等しく、そして多価アニオンのときｒ以下であり、A_s^-は正電荷と釣り合わせることが必要であり、そしてｒが１でないとき、基Q_1は同一であってもよいし又は異なっていてもよく、そして

前記フタロシアニン環系は別の溶解性付与基を含んでいてもよい。］で表わされるフタロシアニン化合物少なくとも１種を含む請求項１又は請求項２記載の製剤。

【請求項４】

前記顆粒が次式：

【化７】



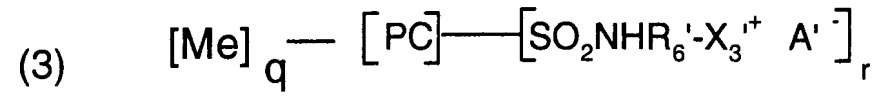
［式中、

Ｍｅ、ｑ、ＰＣ、X_2、X_3及びR_6は式（１ａ）において定義されたものと同じ意味を表わし、

Ｍは水素原子、又はアルカリ金属イオン若しくはアンモニウムイオン、又はアミン塩イオンを表わし、そして　数r_1と数r_2の合計は１ないし４であり、そして

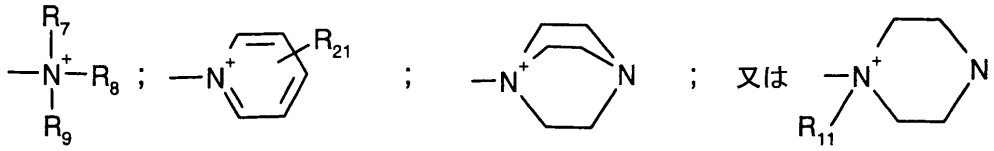
A_s^-は分子の残部の正電荷と正確に釣り合っている。］で表わされるか、或いは次式：

【化８】



［式中、
Ｍｅ、ｑ及びＰＣは式（１ａ）において定義されたものと同じ意味を表わし、
R_{6} ’は炭素原子数２ないし６のアルキレン基を表わし、
ｒは数１ないし４を表わし、
X_{3} ’は次式：

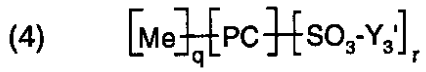
【化９】



｛式中、
R_{7} 及びR_{8} はそれぞれ互いに独立して非置換又はヒドロキシー、シアノー、ハローもしくはフェニルー置換された炭素原子数１ないし４のアルキル基を表わし、
R_{9} はR_{7} において定義されたものと同じ意味、シクロヘキシル基又はアミノ基を表わし、
R_{11}は炭素原子数１ないし４のアルキル基を表わし、
R_{21}は炭素原子数１ないし４のアルキル基、炭素原子数１ないし４のアルコキシ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、炭素原子数１ないし４のアルコキシーカルボキシ基又はヒドロキシ基を表わす。｝で表わされる基を表わし、そして
Ａ’$^{-}$ はハロゲンイオン、アルキル硫酸イオン又はアリール硫酸イオンを表わし、
基－SO_{2} NHR_{6} ’－X_{3} ’$^{+}$ Ａ’$^{-}$ は同一であってもよいし又は異なっていてもよい。］で表わされるフタロシアニン化合物少なくとも１種を含む請求項３記載の製剤。

【請求項５】
前記顆粒が次式：

【化１０】



［式中、
ＰＣはフタロシアニン環系を表わし、
Ｍｅは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）又はＨｆ（ＶＩ）を表わし、
Z_{1} はハロゲンイオン、硫酸イオン、硝酸イオン、酢酸イオン又はヒドロキシイオンを表わし、
ｑは０、１又は２を表わし、
Y_{3} ’は水素原子、又はアルカリ金属イオン若しくはアンモニウムイオンを表わし、そして
ｒは１ないし４の何れかの数を表わす。］で表わされるフタロシアニン化合物少なくとも１種を含む請求項３記載の製剤。

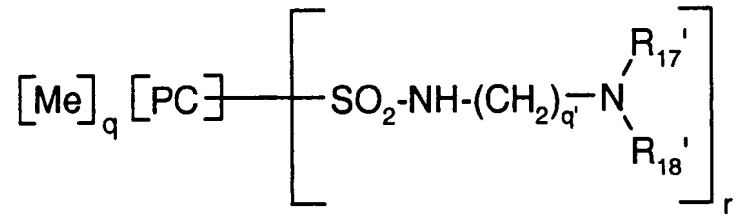
【請求項６】
前記顆粒が式（４）［式中、
ＭｅはＺｎ又はＡｌ－Z_{1} を表わし、そして

Z_1 はハロゲンイオン、硫酸イオン、硝酸イオン、酢酸イオン又はヒドロキシイオンを表わす。］で表わされるフタロシアニン化合物少なくとも１種を含む請求項５記載の製剤。

【請求項７】

前記顆粒が次式：

【化１１】

(5) 

［式中、

ＰＣ、Ｍｅ及びｑは式（４）において定義されたものと同じ意味を表わし、

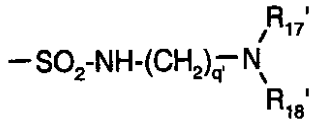
R_{17}’及びR_{18}’はそれぞれ互いに独立して水素原子、フェニル基、スルホフェニル基、カルボキシフェニル基、炭素原子数１ないし６のアルキル基、ヒドロキシ－炭素原子数１ないし６のアルキル基、シアノ－炭素原子数１ないし６のアルキル基、スルホ－炭素原子数１ないし６のアルキル基、カルボキシ－炭素原子数１ないし６のアルキル基又はハロ－炭素原子数１ないし６のアルキル基、或いは、窒素原子と一緒になって、モルホリン環を形成し、

ｑ’は整数２ないし６を表わし、そして

ｒは数１ないし４を表わし、

ｒが１より大きいとき、次式：

【化１２】

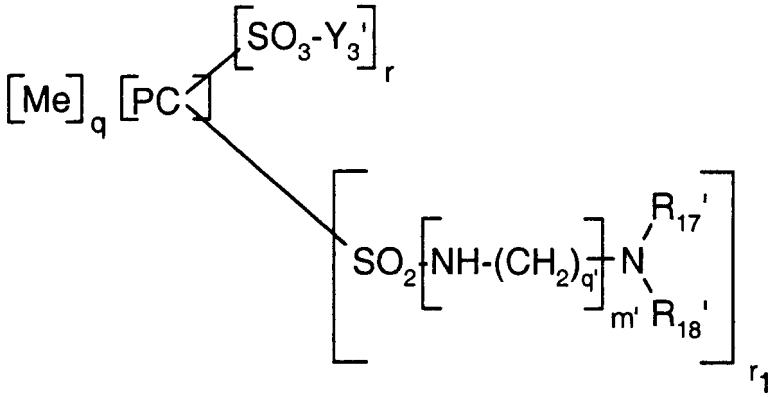


で表わされる基は、分子中に、同一のものとして又は異なるものとして存在し得る。］で表わされるフタロシアニン化合物少なくとも１種を含む請求項３記載の製剤。

【請求項８】

前記顆粒が次式：

【化１３】

(6) 

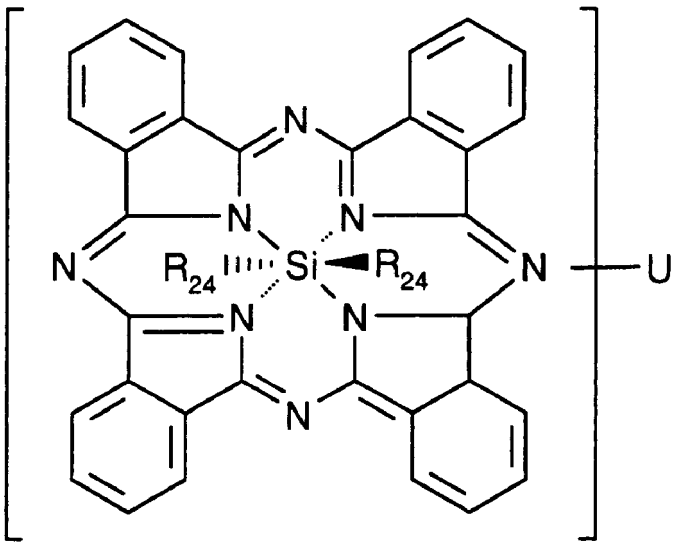
［式中、

ＰＣ、Ｍｅ及びｑは式（４）において定義されたものと同じ意味を表わし、

Y_3’は水素原子、又はアルカリ金属イオン若しくはアンモニウムイオンを表わし、
ｑ’は整数２ないし６を表わし、そして
R_{17}’及びR_{18}’はそれぞれ互いに独立して水素原子、フェニル基、スルホフェニル基、カルボキシフェニル基、炭素原子数１ないし６のアルキル基、ヒドロキシ－炭素原子数１ないし６のアルキル基、シアノ－炭素原子数１ないし６のアルキル基、スルホ－炭素原子数１ないし６のアルキル基、カルボキシ－炭素原子数１ないし６のアルキル基又はハロ－炭素原子数１ないし６のアルキル基、或いは、窒素原子と一緒になって、モルホリン環を形成し、
ｍ’は０又は１を表わし、そして
ｒ及びr_1はそれぞれ互いに独立して０．５ないし３．５の何れかの数を表わし、ｒとr_1の合計は最小１で且つ最大４である。］で表わされるフタロシアニン化合物少なくとも１種を含む請求項３記載の製剤。

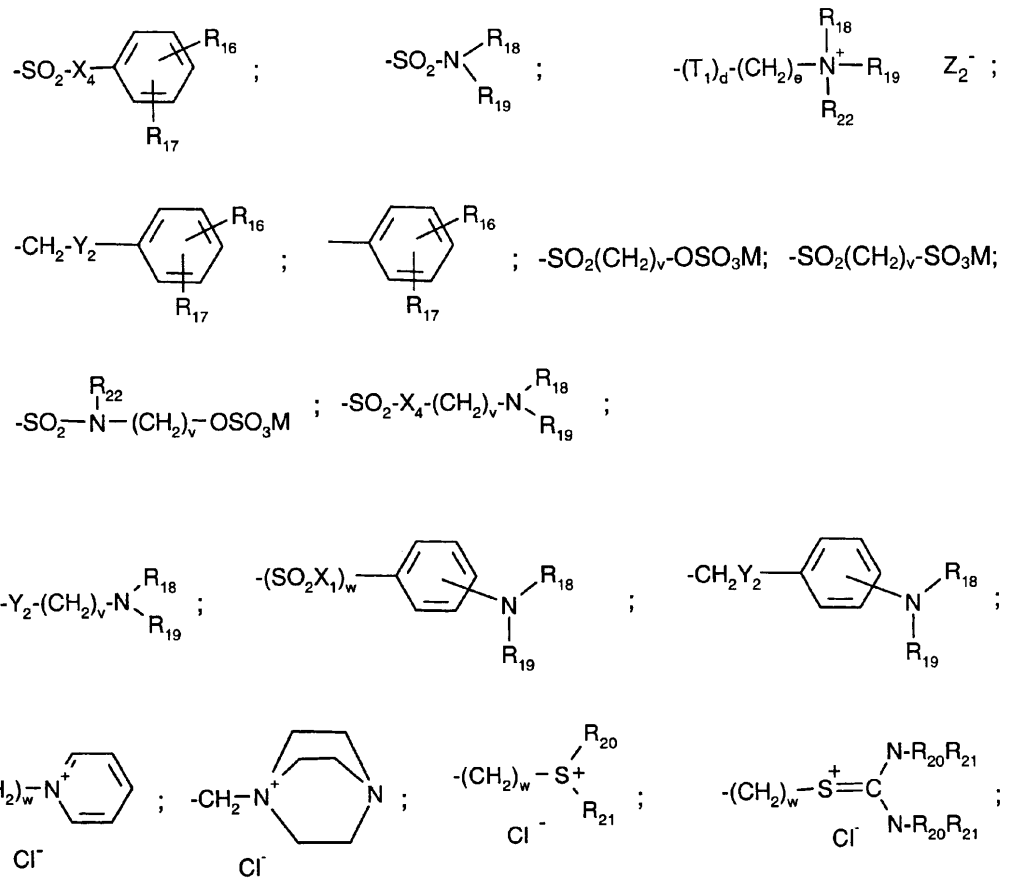
【請求項９】
前記顆粒が次式：
【化１４】

(7)



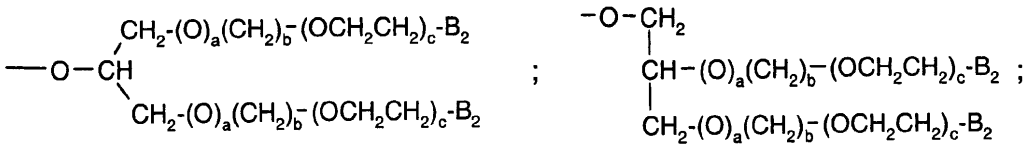
［式中、
R_{24}はヒドロキシ基、炭素原子数１ないし２２のアルキル基、分岐された炭素原子数４ないし２２のアルキル基、炭素原子数１ないし２２のアルケニル基、分岐された炭素原子数４ないし２２のアルケニル基又はこれらの混合物、炭素原子数１ないし２２のアルコキシ基、スルホ又はカルボキシ基、次式：

【化１５】



で表わされる基、次式：

【化１６】



で表わされる分岐されたアルコキシ基、式－（Ｔ$_1$）$_d$－（ＣＨ$_2$）$_b$（ＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$）$_a$－Ｂ$_3$で表わされるアルキルエチレンオキシ単位又は式－ＣＯＯＲ$_{23}$で表わされるエステル基を表わし、そして

Ｕは［Ｑ$_1$］$_r^+$Ａ$_s^-$又はＱ$_2$において定義されたものと同じ意味を表わし、

前記式中のＲ$_{16}$、Ｒ$_{17}$、Ｒ$_{18}$、Ｒ$_{19}$、Ｒ$_{20}$、Ｒ$_{21}$、Ｒ$_{22}$、Ｒ$_{23}$、Ｂ$_2$、Ｂ$_3$、Ｍ、Ｑ$_1$、Ｑ$_2$、Ａ$_s$、Ｔ$_1$、Ｘ$_1$、Ｘ$_4$、Ｙ$_2$、Ｚ$_2^-$、ａ、ｂ、ｃ、ｄ、ｅ、ｒ、ｖ及びｗは式（１ａ）及び式（１ｂ）において定義されたものと同じ意味を表わす。］で表わされるフタロシアニン化合物少なくとも１種を含む請求項３記載の製剤。

【請求項１０】

前記顆粒がフタロシアニン化合物少なくとも１種４ないし３０重量％を含む、請求項１ないし９の何れか一項記載の製剤。

【請求項１１】

前記顆粒がフタロシアニン化合物少なくとも１種５ないし２０重量％を含む、請求項１ないし９の何れか一項記載の製剤。

【請求項１２】

前記顆粒がアニオン性分散剤少なくとも１種及び／又は水溶性有機ポリマー少なくとも１種１２ないし６０重量％を含む、請求項１ないし１１の何れか一項記載の製剤。

【請求項１３】
前記顆粒がアニオン性分散剤少なくとも１種及び／又は水溶性有機ポリマー少なくとも１種１２ないし５５重量％を含む、請求項１ないし１１の何れか一項記載の製剤。
【請求項１４】
前記顆粒が、アニオン性分散剤として、下記の群：芳香族スルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合生成物；芳香族スルホン酸と非置換又は塩素化されたビフェニル又はビフェニルオキシド、及び所望によりホルムアルデヒドとの縮合生成物、（モノ－／ジ－）アルキルナフタレンスルホネート、ポリマー状有機スルホン酸のナトリウム塩、ポリマー状アルキルナフタレンスルホン酸のナトリウム塩、ポリマー状アルキルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩、アルキルアリールスルホネート、アルキルポリグリコールエーテルスルホネートのナトリウム塩、ポリアルキル化多核アリールスルホネート、アリールスルホン酸とヒドロキシアリールスルホン酸とのメチレン結合された縮合生成物、ジアルキルスルホコハク酸のナトリウム塩、アルキルジグリコールエーテルスルホネートのナトリウム塩、ポリナフタレンメタンスルホネートのナトリウム塩、リグノ－又はオキシリグノ－スルホネート及びヘテロ環式ポリスルホン酸、からの縮合生成物１種又はそれより多くを含む、請求項１ないし１３の何れか一項記載の製剤。
【請求項１５】
前記顆粒が、アニオン性分散剤として、下記の群：ナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合生成物、ポリマー状有機スルホン酸のナトリウム塩、（モノ－／ジ－）アルキルナフタレンスルホネート、ポリアルキル化多核アリールスルホネート、ポリマー状アルキルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩、リグノスルホネート、オキシリグノ－スルホネート及び、ナフタレンスルホン酸とポリクロロメチルビフェニルとの縮合生成物、からの縮合生成物を含む、請求項１ないし１３の何れか一項記載の製剤。
【請求項１６】
前記顆粒が、水溶性であるがしかし必ずしもフィルム形成性ではないポリマーとして、下記の群：ゼラチン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート；エチルアクリレート、メチルメタクリレート及びメタクリル酸（アンモニウム塩）、ポリビニルピロリドン、ビニルピロリドン、酢酸ビニルのコポリマー；ビニルピロリドンと長鎖ポリオレフィンとのコポリマー、ポリ（ビニルピロリドン／ジメチルアミノエチルメタクリレート）、ビニルピロリドン／ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドのコポリマー、ビニルピロリドン／ジメチルアミノプロピルアクリルアミドのコポリマー、ビニルピロリドンとジメチルアミノエチルメタクリレートとの四量化されたコポリマー、ビニルカプロラクタム／ビニルピロリドン／ジメチルアミノエチルメタクリレートのターポリマー、ビニルピロリドンとメタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリドとのコポリマー、カプロラクタム／ビニルピロリドン／ジメチルアミノエチルメタクリレートのターポリマー、スチレンとアクリル酸とのコポリマー、ポリカルボン酸、ポリアクリルアミド、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、加水分解された又は加水分解されていないポリ酢酸ビニル、マレイン酸と不飽和炭化水素とのコポリマー、及び更に、前述のポリマーの混合された重合生成物、ポリエチレングリコール（ＭＷ＝４００００～２００００）、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとコポリマー（ＭＷ＞３５００）；アルキレンオキシド、とりわけプロピレンオキシドの縮合生成物（ブロック重合生成物）、ビニルピロリドンと酢酸ビニルとのコポリマー；ジアミン、とりわけエチレンジアミンとのエチレンオキシド－プロピレンオキシド付加生成物、ポリスチレンスルホン酸、ポリエチレンスルホン酸、アクリル酸とスルホン化スチレンとのコポリマー、アラビアゴム、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ナトリウムカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート、マルトデキストリン、澱粉、蔗糖、乳糖、名称”イソマルト（Ｉｓｏｍａｌｔ）”の下に入手可能な、酵素により変性されその後水和された砂糖、甘蔗糖、ポリアスパラギン酸及びトラガカント、からの化合物１種又はそれより多くを含む、請求項１ないし１５の何れか一項記載の製剤。
【請求項１７】

前記顆粒が、水溶性ポリマーとして、下記の群：カルボキシメチルセルロース、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ゼラチン、加水分解されたポリ酢酸ビニル、ビニルピロリドンと酢酸ビニルとのコポリマー、マルトデキストリン、ポリアスパラギン酸、及び更にポリアクリレート及びポリメタクリレート、からの化合物を含む、請求項１ないし１５の何れか一項記載の製剤。

【請求項１８】

前記顆粒が、無機塩少なくとも１種及び／又は低分子量有機酸及び／又はその塩少なくとも１種を２０ないし７５重量％含む、請求項１ないし１７の何れか一項記載の製剤。

【請求項１９】

前記顆粒が無機塩少なくとも１種及び／又は低分子量有機酸及び／又はその塩少なくとも１種を２５ないし７０重量％含む、請求項１ないし１７の何れか一項記載の製剤。

【請求項２０】

前記顆粒が、無機塩及び／又は低分子量有機酸及び／又はその塩として、炭酸塩、炭酸水素塩、燐酸塩、ポリ燐酸塩、硫酸塩、珪酸塩、亜硫酸塩、硼酸塩、ハロゲン化物、ピロ燐酸塩；非置換又はヒドロキシ基により及び／又はアミノ基により置換された、１個ないし１２個の炭素原子総数を有する脂肪族カルボン酸、アミノポリカルボン酸塩、フィチン酸塩、ホスホン酸塩、アミノポリホスホン酸塩、アミノアルキレンポリ（アルキレンホスホン酸塩）、ポリホスホン酸塩、ポリ炭酸塩、水溶性ポリシロキサン、並びに、洗浄剤及び／又は洗浄剤添加剤において使用される水溶性塩、からなる群からの化合物少なくとも１種を含む請求項１９記載の製剤。

【請求項２１】

前記顆粒が、低分子量有機酸として、脂肪族の炭素原子数２ないし１２のポリカルボン酸又はその塩を含む請求項２０記載の製剤。

【請求項２２】

前記顆粒が、低分子量有機酸として、蓚酸、酒石酸、酢酸、プロピオン酸、コハク酸、マレイン酸、クエン酸、蟻酸、グルコン酸、ｐ－トルエンスルホン酸、テレフタル酸、安息香酸、フタル酸、アクリル酸及び／又はポリアクリル酸及び／又はそれらの塩を含む請求項２１記載の製剤。

【請求項２３】

前記顆粒が、別の添加剤少なくとも１種０ないし５重量％を含む、請求項１ないし２２の何れか一項記載の製剤。

【請求項２４】

前記顆粒が、湿潤剤、崩壊剤、充填剤、水不溶性又は水溶性染料又は顔料、及び／又は分解促進剤、蛍光増白剤、ゼオライト、タルク、粉末状セルロース、繊維状セルロース、微結晶性セルロース、カオリン、TiO_2、SiO_2及び／又はマグネシウムトリシリケートを含む、請求項２３記載の製剤。

【請求項２５】

前記顆粒が、前記顆粒の全重量に基づいて、

ａ）請求項２ないし９の何れか一項において定義された水溶性フタロシアニン化合物少なくとも１種４ないし３０重量％、

ｂ）請求項１４又は請求項１５において定義された、アニオン性分散剤少なくとも１種及び／又は水溶性有機ポリマー少なくとも１種１２ないし６０重量％、

ｃ）請求項２０ないし２２の何れか一項において定義された、無機塩少なくとも１種及び／又は低分子量有機酸若しくはその塩少なくとも１種２０ないし７５重量％、

ｄ）請求項２４において定義された別の添加剤少なくとも１種０ないし５重量％、並びに

ｅ）水３ないし１５重量％

からなる、請求項１ないし２４の何れか一項記載の製剤。

【請求項２６】

前記顆粒が、前記顆粒の全重量に基づいて、

ａ）請求項２ないし９の何れか一項において定義された水溶性フタロシアニン化合物少な

くとも１種５ないし２０重量％、
ｂ）請求項１４又は請求項１５において定義された、アニオン性分散剤少なくとも１種及び／又は水溶性有機ポリマー少なくとも１種１２ないし５５重量％、
ｃ）請求項２０ないし２２の何れか一項において定義された、無機塩少なくとも１種及び／又は低分子量有機酸若しくはその塩少なくとも１種２５ないし７０重量％、
ｄ）請求項２４において定義された別の添加剤少なくとも１種０ないし５重量％、並びに
ｅ）水３ないし１５重量％
からなる、請求項１ないし２４の何れか一項記載の製剤。
【請求項２７】
前記顆粒が、前記顆粒の全重量に基づいて、
ａ）上記において定義された式（２ａ）、（３）、（４）、（５）、（６）及び／又は（７）で表わされる水溶性フタロシアニン化合物少なくとも１種２ないし５０重量％、
ｂ）ナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合生成物；ポリマー状有機スルホン酸のナトリウム塩；（モノ－／ジ－）アルキルナフタレンスルホネート；ポリアルキル化多核アリールスルホネート；ポリマー状アルキルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩；リグノスルホネート；オキシリグノ－スルホネート及び、ナフタレンスルホン酸とポリクロロメチルビフェニルとの縮合生成物からなる群からのアニオン性分散剤少なくとも１種
及び／又は
カルボキシメチルセルロース；ポリアクリルアミド；ポリビニルアルコール；ポリビニルピロリドン；ゼラチン；加水分解されたポリ酢酸ビニル；ビニルピロリドンと酢酸ビニルとのコポリマー；マルトデキストリン；ポリアスパラギン酸；ポリアクリレート及びポリメタクリレートからなる群からの水溶性有機ポリマー少なくとも１種
１０ないし６０重量％、並びに
ｃ）炭酸塩；炭酸水素塩；燐酸塩；ポリ燐酸塩；硫酸塩；珪酸塩；亜硫酸塩；硼酸塩；ハロゲン化物；ピロ燐酸塩；非置換又はヒドロキシ基により及び／又はアミノ基により置換された、１個ないし１２個の炭素原子総数を有する脂肪族カルボン酸；アミノポリカルボン酸塩；フィチン酸塩；ホスホン酸塩；アミノポリホスホン酸塩；アミノアルキレンポリ（アルキレンホスホン酸塩）；ポリホスホン酸塩；ポリ炭酸塩；水溶性ポリシロキサン；並びに、洗浄剤及び／又は洗浄剤添加剤において使用される水溶性塩からなる群からの無機塩少なくとも１種及び／又は低分子量有機酸若しくはその塩少なくとも１種
１５ないし７５重量％、並びに
ｄ）湿潤剤；崩壊剤；充填剤；水不溶性又は水溶性染料又は顔料；分解促進剤；蛍光増白剤；アルミニムシリケート；タルク；カオリン；TiO_2；SiO_2及びマグネシウムトリシリケートからなる群からの別の添加剤少なくとも１種
０ないし１０重量％、並びに
ｅ）水３ないし１５重量％
からなる、請求項１ないし２４の何れか一項記載の製剤。
【請求項２８】
前記顆粒が５００μｍ未満の平均粒径を有する、請求項１ないし２７の何れか一項記載の製剤。
【請求項２９】
前記顆粒が４０ないし４００μｍの平均粒径を有する、請求項１ないし２７の何れか一項記載の製剤。
【請求項３０】
洗浄剤組成物、洗浄剤添加物又は添加剤濃厚液としての、請求項１ないし２９の何れか一項記載の製剤の使用。
【請求項３１】
前－及び／又は後－処理剤、染み抜き塩、洗浄力向上剤、衣類の仕上げ剤、漂白剤及び／又は紫外線保護向上剤としての又はそれらにおける、請求項３０記載の製剤の使用。
【請求項３２】

粉末、（超）緻密粉末、単－又は多－層タブレット（タブ）、バー、ブロック、シート、ペースト、洗浄剤ゲルの形態における、或いは、カプセル中に又はポーチ（サック）中に梱包された粉末、ペースト、ゲル又は液体の形態における、請求項３０記載の製剤の使用。

【請求項３３】

洗浄剤製剤であって、

Ｉ）洗浄剤製剤の全重量に基づいて、アニオン性界面活性剤少なくとも１種Ａ）及び／又は非イオン性界面活性剤少なくとも１種Ｂ）５ないし７０％、

ＩＩ）洗浄剤製剤の全重量に基づいて、ビルダー物質少なくとも１種Ｃ）５ないし６０％、

ＩＩＩ）洗浄剤製剤の全重量に基づいて、過酸化物少なくとも１種、及び所望により、活性化剤少なくとも１種Ｄ）０ないし３０％、

ＩＶ）請求項１ないし２９の何れか一項において定義された顆粒少なくとも１種Ｅ）０．００１ないし１％、並びに

Ｖ）別の添加剤少なくとも１種Ｆ）０ないし６０％、並びに

ＶＩ）水Ｇ）０ないし５％

からなる、請求項１ないし２９の何れか一項記載の洗浄剤製剤。

【請求項３４】

洗浄剤製剤であって、

Ｉ）アルキル基中に９個ないし１５個の炭素原子を有するアルキルベンゼンスルホネート；アルキル基中に６個ないし１６個の炭素原子を有するアルキルナフタレンスルホネート；及び式Ｒ－ＣＯ－Ｎ（$Ｒ_1$）－$ＣＨ_2$ ＣＯＯ$Ｍ_1$

［式中、

Ｒはアルキル又はアルケニル基中に８個ないし１８個の炭素原子を有するアルキル基又はアルケニル基を表わし、

$Ｒ_1$ は炭素原子数１ないし４のアルキル基を表わし、そして

$Ｍ_1$ はアルカリ金属を表わす。］

で表わされるアルカリ金属ザルコシネートからなる群からのアニオン性界面活性剤少なくとも１種Ａ）、及び／又は

エチレンオキシド３モルないし８モルと、９個ないし１５個の炭素原子を含有する第一級アルコール１モルとの縮合生成物からなる群からの非イオン性界面活性剤少なくとも１種Ｂ）５ないし７０％、

ＩＩ）燐酸アルカリ金属塩；炭酸塩；炭酸水素塩；珪酸塩；珪酸アルミニウム；ポリカルボン酸塩；ポリカルボン酸；有機燐酸塩及びアミノアルキレンポリ（アルキレンホスホン酸塩）からなる群からのビルダー物質少なくとも１種Ｃ）５ないし６０％、並びに

ＩＩＩ）有機モノ－又はポリ－過酸化物；有機過酸及びその塩；過硫酸塩；過硼酸塩；過炭酸塩及び過珪酸塩からなる群からの過酸化物Ｄ）０ないし３０％、

ＩＶ）顆粒Ｅ）であって、

ａ）上記において定義された式（２ａ）、（３）、（４）、（５）、（６）及び／又は（７）で表わされる水溶性フタロシアニン化合物少なくとも１種２ないし５０重量％、

ｂ）ナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合生成物；ポリマー状有機スルホン酸のナトリウム塩；（モノ－／ジ－）アルキルナフタレンスルホネート；ポリアルキル化多核アリールスルホネート；ポリマー状アルキルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩；リグノスルホネート；オキシリグノ－スルホネート及び、ナフタレンスルホン酸とポリクロロメチルビフェニルとの縮合生成物からなる群からのアニオン性分散剤少なくとも１種

及び／又は

カルボキシメチルセルロース；ポリアクリルアミド；ポリビニルアルコール；ポリビニルピロリドン；ゼラチン；加水分解されたポリ酢酸ビニル；ビニルピロリドンと酢酸ビニルとのコポリマー；マルトデキストリン；ポリアスパラギン酸；ポリアクリレート及びポリメタクリレートからなる群からの水溶性有機ポリマー少なくとも１種

１０ないし６０重量％、並びに
ｃ）炭酸塩；炭酸水素塩；燐酸塩；ポリ燐酸塩；硫酸塩；珪酸塩；亜硫酸塩；硼酸塩；ハロゲン化物；ピロ燐酸塩；非置換又はヒドロキシ基により及び／又はアミノ基により置換された、１個ないし１２個の炭素原子総数を有する脂肪族カルボン酸；アミノポリカルボン酸塩；フィチン酸塩；ホスホン酸塩；アミノポリホスホン酸塩；アミノアルキレンポリ（アルキレンホスホン酸塩）；ポリホスホン酸塩；ポリ炭酸塩；水溶性ポリシロキサン；並びに、洗浄剤及び／又は洗浄剤添加剤において使用される水溶性塩からなる群からの無機塩少なくとも１種及び／又は低分子量有機酸若しくはその塩少なくとも１種
１５ないし７５重量％、並びに
ｄ）湿潤剤；崩壊剤；充填剤；水不溶性又は水溶性染料又は顔料；分解促進剤；蛍光増白剤；アルミニムシリケート；タルク；カオリン；TiO_2；SiO_2及びマグネシウムトリシリケートからなる群からの別の添加剤少なくとも１種
０ないし１０重量％、並びに
ｅ）前記顆粒の全重量に基づいて、水３ないし１５重量％
を含有する顆粒Ｅ）０．００１ないし１％、並びに
Ｖ）蛍光増白剤；泥に対する懸濁剤；ｐＨ調整剤；発泡調整剤；噴霧－乾燥及び顆粒化特性を調整するための塩；芳香剤；帯電防止剤；衣類の仕上げ剤；酵素；漂白剤；顔料；調色剤；織布の洗浄中、洗浄条件下で前記織布から放出された洗浄液中の染料により引き起こされる染色を阻止するポリマー；及び過硼酸塩活性化剤からなる群からの別の添加剤少なくとも１種Ｆ）０ないし６０％、並びに
ＶＩ）水Ｇ）０ないし５％
からなる、請求項３３記載の洗浄剤製剤。
【請求項３５】
第一にフタロシアニン化合物の水溶液が製造され、これに、アニオン性分散剤及び／又はポリマー若しくはポリマー溶液、塩及び、適切であれば、別の添加剤が添加され、そして均質な溶液（又は分散液）が得られるまで撹拌され、そしてその後、乾燥段階において、残存量以外の全ての水が水溶液から除去され、同時に固体粒子（顆粒）が形成される、請求項１ないし２９の何れか一項記載の顆粒の製造方法。
【請求項３６】
水の除去が噴霧－乾燥により行われる、請求項３５記載の方法。
【請求項３７】
水の除去が、固体物質の微粒子を噴霧領域に直接戻すことを伴う噴霧－乾燥により行われる、請求項３５記載の方法。
【請求項３８】
水の除去が流動噴霧－乾燥機中で行われる、請求項３５記載の方法。
【請求項３９】
水の除去が流動床造粒機中で行われる、請求項３５記載の方法。
【請求項４０】
膜分離法により有機副生成物が精製されたフタロシアニン溶液が使用される、請求項３５ないし３９の何れか一項記載の方法。
【請求項４１】
エトキシル化されたステアリルジフェニルオキシエチルジエチルトリアミンを含有しない、請求項１ないし２９の何れか一項において定義された顆粒。
【請求項４２】
カプセル化されておらず、且つ成分が実質的に均質に分布されている、請求項４１において定義された顆粒。
【請求項４３】
請求項１ないし３４の何れか一項記載の製剤を使用する織布の処理。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】

【０００１】
本発明は、フタロシアニン化合物の水溶性非カプセル化顆粒を含む製剤、その製造方法並びに、洗浄剤及び洗浄剤添加製剤におけるその使用に関するものである。
【０００２】
本発明の製剤は液体、固体、ペースト状又はゲル状であってよい。製剤、とりわけ洗浄剤組成物、また更に洗浄剤添加剤又は添加濃厚液、例えば前－及び／又は後－処理剤、染み抜き塩、洗浄力向上剤、衣類の仕上げ剤、漂白剤、紫外線保護向上剤等は、どのような既知の及び慣用の形態、とりわけ粉末、（超）緻密粉末、単－又は多－層タブレット（タブ）、バー、ブロック、シート、ペーストの形態、或いは、カプセル中に又はポーチ（サック）中に梱包された粉末、ペースト、ゲル又は液体の形態であってもよい。
粉末を適するサック又はポーチ中で使用することも可能である。
【０００３】
水溶性フタロシアニン化合物、とりわけ亜鉛及びアルミニウムフタロシアニン－スルホン酸塩は、洗浄剤製剤における光活性化剤としてしばしば使用される。
【背景技術】
【０００４】
欧州特許第３３３２７０号明細書は、カプセル化物質少なくとも３８％を含む、フタロシアニン光活性化剤の固体ミクロカプセルを記載している。
欧州特許第９５９１２３号明細書は、水溶性有機ポリマーと組み合わさったアニオン性分散剤を基剤とする顆粒を記載している。
欧州特許第３２３４０７号明細書は、活性成分を含むカプセル化顆粒を記載している。
欧州特許第１２４４７８号明細書は、光活性化剤の粗製溶液を変性膜を通過させ、次いで得られた濃厚水溶液を穏やかな乾燥工程に付すことを含む、固体光活性化剤製剤の製造方法を記載している。
欧州特許第２３６２７０号明細書は、活性物質を含む構造物の製造方法及び、平均直径０．５ないし１．０μｍのスペクルとしてのそれらの使用を記載している。
【特許文献１】欧州特許第３３３２７０号明細書
【特許文献２】欧州特許第９５９１２３号明細書
【特許文献３】欧州特許第３２３４０７号明細書
【特許文献４】欧州特許第１２４４７８号明細書
【特許文献５】欧州特許第２３６２７０号明細書
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
しかしながら、このような光活性化剤は水に溶解するのが遅すぎることが原因で、とりわけ、洗浄液の混合が不適切に行われるとき、着色した光活性化剤が洗濯物を染色するので、しばしば問題が起こる。
【０００６】
フタロシアニン化合物の顆粒が水に溶解する速度は、新規組成物により更に改良され得ることが今や見出された。これは、無機塩少なくとも１種及び／又は低分子量有機酸少なくとも１種を添加することにより達成される。それらの高い溶解速度にも係わらず、このような非カプセル化顆粒は、実質的に均質な成分分布を有し、非イオン性界面活性剤（ＮＩＯ界面活性剤）中での高レベルの耐久性を有する。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
従って本発明は、少なくとも１種の顆粒を含む製剤であって、前記顆粒は
ａ）前記顆粒の全重量に基づいて、水溶性フタロシアニン化合物少なくとも１種２ないし５０重量％、
ｂ）前記顆粒の全重量に基づいて、アニオン性分散剤少なくとも１種及び／又は水溶性有機ポリマー少なくとも１種１０ないし６０重量％、

ｃ）前記顆粒の全重量に基づいて、無機塩少なくとも１種及び／又は低分子量有機酸若しくはその塩少なくとも１種１５ないし７５重量％、
ｄ）前記顆粒の全重量に基づいて、別の添加剤少なくとも１種０ないし１０重量％、並びに
ｅ）前記顆粒の全重量に基づいて、水３ないし１５重量％
を含有する、製剤に関するものである。

【０００８】

成分ａ）～ｅ）の重量による百分率の合計は常に１００％である。

【０００９】

本発明の製剤は異なる成分を有する顆粒の混合物を含んでもよく、そして、本発明の配合物を有しない顆粒が混合物中で使用されることも可能である。

【００１０】

本発明の製剤中の顆粒はカプセル化されておらず、且つ成分の実質的に均質な分配を有する。

【００１１】

前記顆粒のためのフタロシアニン化合物として、中心原子として二－、三－又は四－価金属を持つフタロシアニン錯体（d^0 又はd^{10}配座を有する錯体）が考慮される。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１２】

このような錯体は、とりわけ水溶性Ｚｎ（ＩＩ）、Ｆｅ（ＩＩ）、Ｃａ（ＩＩ）、Ｍｇ（ＩＩ）、Ｎａ（Ｉ）、Ｋ（Ｉ）、Ａｌ、Ｓｉ（ＩＶ）、Ｐ（Ｖ）、Ｔｉ（ＩＶ）、Ｇｅ（ＩＶ）、Ｃｒ（ＶＩ）、Ｇａ（ＩＩＩ）、Ｚｒ（ＩＶ）、Ｉｎ（ＩＩＩ）、Ｓｎ（ＩＶ）又はＨｆ（ＶＩ）フタロシアニンであり、アルミニウム及び亜鉛フタロシアニンがとりわけ好ましい。

【００１３】

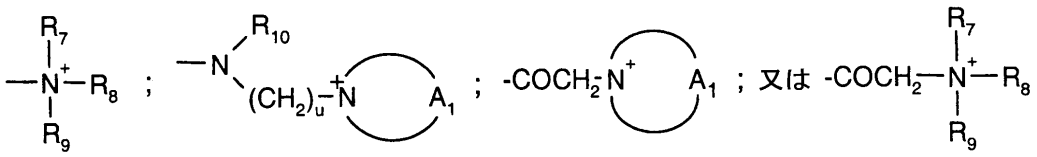
本発明の製剤の顆粒は、有利には、次式：

【化１】

(1a) $[Me]_q[PC][Q_1]_r^+ A_s^-$ 又は (1b) $[Me]_q[PC][Q_2]_r$

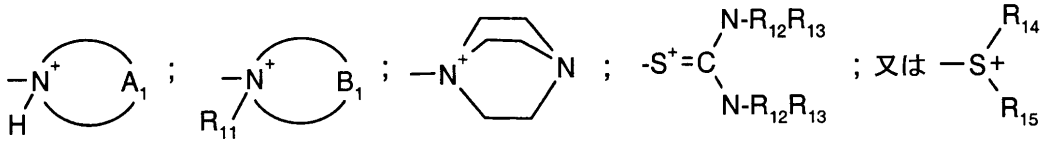
［式中、
ＰＣはフタロシアニン環系を表わし、
ＭｅはＺｎ、Ｆｅ（ＩＩ）、Ｃａ、Ｍｇ、Ｎａ、Ｋ、Ａｌ－Z_1、Ｓｉ（ＩＶ）、Ｐ（Ｖ）、Ｔｉ（ＩＶ）、Ｇｅ（ＩＶ）、Ｃｒ（ＶＩ）、Ｇａ（ＩＩＩ）、Ｚｒ（ＩＶ）、Ｉｎ（ＩＩＩ）、Ｓｎ（ＩＶ）又はＨｆ（ＶＩ）を表わし、
Z_1 はハロゲンイオン、硫酸イオン、硝酸イオン、酢酸イオン又はヒドロキシイオンを表わし、
ｑは０、１又は２を表わし、
ｒは１ないし４を表わし、
Q_1 はスルホ又はカルボキシ基を表わし、或いは次式：
$-SO_2X_2-R_6-X_3^+$、$-O-R_6-X_3^+$ 又は$-(CH_2)_t-Y_1^+$
｛式中、
R_6 は分岐された又は分岐されていない炭素原子数１ないし８のアルキレン基、或いは１，３－又は１，４－フェニレン基を表わし、
X_2 は－ＮＨ－基又は－Ｎ－炭素原子数１ないし５のアルキル基を表わし、
X_3^+ は次式：

【化２】



で表わされる基を表わし、そして、R_6が炭素原子数１ないし８のアルキレン基を表わすとき、次式：

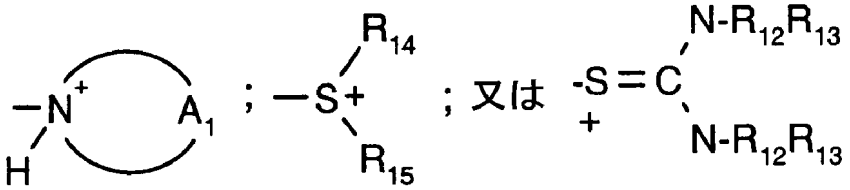
【化３】



で表わされる基も表わし得、

Y_1^+は次式：

【化４】



で表わされる基を表わし、

ｔは０又は１を表わし、

上記式中、

R_7及びR_8はそれぞれ互いに独立して炭素原子数１ないし６のアルキル基を表わし、

R_9は炭素原子数１ないし６のアルキル基、炭素原子数５ないし７のシクロアルキル基又は－$NR_{11}R_{12}$基を表わし、

R_{10}及びR_{11}はそれぞれ互いに独立して炭素原子数１ないし５のアルキル基を表わし、

R_{12}及びR_{13}はそれぞれ互いに独立して水素原子又は炭素原子数１ないし５のアルキル基を表わし、

R_{14}及びR_{15}はそれぞれ互いに独立して非置換又は、ヒドロキシ－、シアノ－、カルボキシ－、炭素原子数１ないし６のアルコキシ－カルボニル－、炭素原子数１ないし６のアルコキシ－、フェニル－、ナフチル－又はピリジル－置換された炭素原子数１ないし６のアルキル基を表わし、

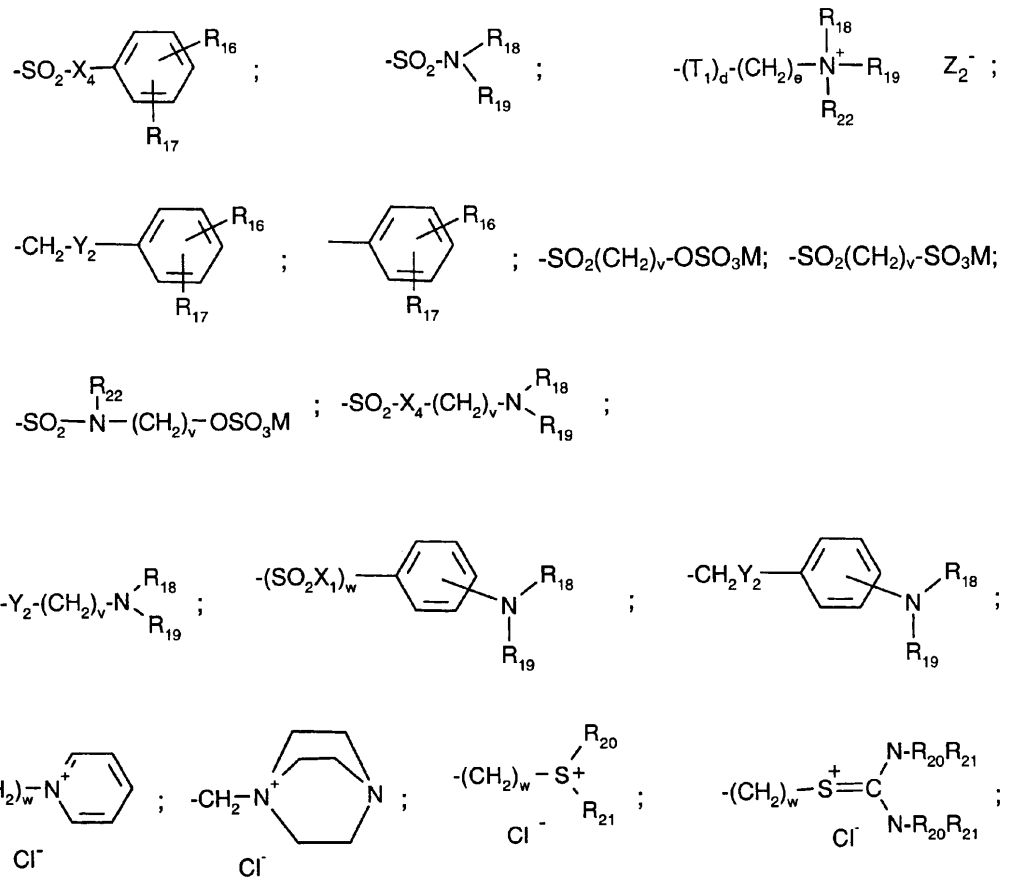
ｕは１ないし６を表わし、

A_1は、環員として別の窒素原子１個又は２個を含み得る芳香族５－ないし７－員窒素ヘテロ環の残基（ｂａｌａｎｃｅ）を表わし、

B_1は、環員として別の窒素原子、酸素原子及び／又は硫黄原子１個又は２個を含み得る芳香族５－ないし７－員窒素ヘテロ環の残基（ｂａｌａｎｃｅ）を表わす。｝で表わされる基を表わし、

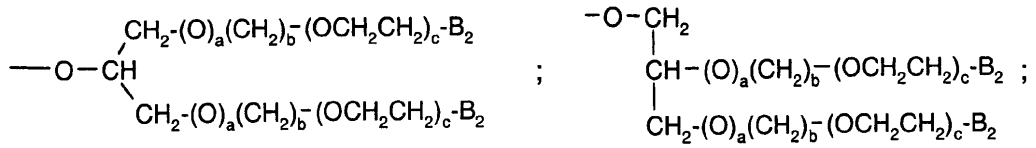
Q_2はヒドロキシ基、炭素原子数１ないし２２のアルキル基、分岐された炭素原子数３ないし２２のアルキル基、炭素原子数２ないし２２のアルケニル基、分岐された炭素原子数４ないし２２のアルケニル基又はそれらの混合物、炭素原子数１ないし２２のアルコキシ基、スルホ又はカルボニル基、次式：

【化５】



で表わされる基、次式：

【化６】



で表わされる分岐されたアルコキシ基、式－（Ｔ$_1$）$_d$－（ＣＨ$_2$）$_b$（ＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$）$_a$－Ｂ$_3$で表わされるアルキルエチレンオキシ単位又は式－ＣＯＯＲ$_{23}$で表わされるエステル基

｛式中、

Ｂ$_2$は水素原子、ヒドロキシ基、炭素原子数１ないし３０のアルキル基、炭素原子数１ないし３０のアルコキシ基、－ＣＯ$_2$Ｈ基、－ＣＨ$_2$ＣＯＯＨ基、－ＳＯ$_3^-$Ｍ$_1$基、－ＯＳＯ$_3^-$Ｍ$_1$基、－ＰＯ$_3^{2-}$Ｍ$_1$基、－ＯＰＯ$_3^{2-}$Ｍ$_1$基又はそれらの混合物を表わし、

Ｂ$_3$は水素原子、ヒドロキシ基、－ＣＯＯＨ基、－ＳＯ$_3^-$Ｍ$_1$基、－ＯＳＯ$_3^-$Ｍ$_1$基又は炭素原子数１ないし６のアルコキシ基を表わし、

Ｍ$_1$は水溶性カチオンを表わし、

Ｔ$_1$は－Ｏ－基又は－ＮＨ－基を表わし、

Ｘ$_1$及びＸ$_4$はそれぞれ互いに独立して－Ｏ－基、－ＮＨ－基又は－Ｎ－炭素原子数１ないし５のアルキル基を表わし、

Ｒ$_{16}$及びＲ$_{17}$はそれぞれ互いに独立して水素原子、スルホ基又はその塩、カルボキシ基又はその塩、或いはヒドロキシ基を表わし、基Ｒ$_{16}$及びＲ$_{17}$の少なくとも一つはスルホ又はカルボキシ基又はそれらの塩を表わし、

Y_2 は－Ｏ－基、－Ｓ－基、－ＮＨ－基或いは－Ｎ－炭素原子数１ないし５のアルキル基を表わし、

R_{18}及びR_{19}はそれぞれ互いに独立して水素原子、炭素原子数１ないし６のアルキル基、ヒドロキシ－炭素原子数１ないし６のアルキル基、シアノ－炭素原子数１ないし６のアルキル基、スルホ－炭素原子数１ないし６のアルキル基、カルボキシ－又はハロ－炭素原子数１ないし６のアルキル基、非置換又はハロ、－炭素原子数１ないし４のアルキル－、炭素原子数１ないし４のアルコキシ－、スルホ－若しくはカルボキシ－置換されたフェニル基を表わし、或いは、R_{18}及びR_{19}は、それらが結合している窒素原子と一緒になって、環員として、別の窒素原子又は酸素原子を更に含み得る飽和５－又は６－員ヘテロ環を表わし、

R_{20}及びR_{21}はそれぞれ互いに独立して炭素原子数１ないし６のアルキル又はアリール－炭素原子数１ないし６のアルキル基を表わし、

R_{22}は水素原子、或いは非置換又はハロ－、ヒドロキシ－、シアノ－、フェニル－、カルボキシ－、炭素原子数１ないし６のアルコキシ－カルボニル－若しくは炭素原子数１ないし６のアルコキシ－置換された炭素原子数１ないし６のアルキル基を表わし、

R_{23}は炭素原子数１ないし２２のアルキル基、分岐された炭素原子数４ないし２２のアルキル基、炭素原子数１ないし２２のアルケニル基又は分岐された炭素原子数４ないし２２のアルケニル基、炭素原子数３ないし２２のグリコール基、炭素原子数１ないし２２のアルコキシ基、分岐された炭素原子数４ないし２２のアルコキシ基、或いはそれらの混合物を表わし、

Ｍは水素原子、又はアルカリ金属イオン若しくはアンモニウムイオンを表わし、

Z_2^- は塩素イオン、臭素イオン、アルキル硫酸イオン又はアルアルキル硫酸イオンを表わし、

ａは０又は１を表わし、

ｂは０ないし６を表わし、

ｃは０ないし１００を表わし、

ｄは０又は１を表わし、

ｅは０ないし２２を表わし、

ｖは整数２ないし１２を表わし、

ｗは０又は１を表わす。｝を表わし、そして

A^- は有機又は無機アニオンを表わし、そして

ｓは、一価アニオンA^-のときｒに等しく、そして多価アニオンのときｒ以下であり、A_s^-を正電荷と釣り合わせることが必要であり、そしてｒが１でないとき、基Q_1は同一であってもよいし又は異なっていてもよく、そして

前記フタロシアニン環系は別の溶解性付与基を含んでいてもよい。］で表わされるフタロシアニン化合物少なくとも１種を含む。

【００１４】

式（１ａ）中及び式（１ｂ）中の置換基であって、それぞれ、同一又は異なっていてよい置換基Q_1及びQ_2の数はフタロシアニンにおいては通常そうであるように１ないし８であり、そして、前記数は整数（置換度）である必要はない。他に、非カチオン性置換基も存在するとき、後者とカチオン性置換基との合計は１ないし４である。分子中に存在する必要がある置換基の最小数は、得られる分子の水溶解度によって支配される。溶解するフタロシアニン化合物の量が、光動力学的に触媒された酸化を繊維に対して引き起こすために充分であるとき、適切な溶解度が達成される。０．０１ｍｇ／Ｌ程度の低い溶解度で充分であり得るが、しかし一般的に、０．００１ないし１ｇ／Ｌの溶解度が想定される。

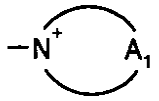
【００１５】

ハロゲン原子は弗素原子、臭素原子又は、とりわけ、塩素原子である。

【００１６】

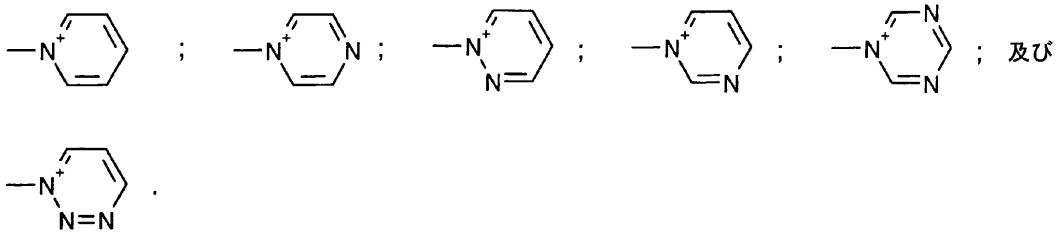
次式：

【化７】



で表わされる基として、とりわけ、次式：

【化８】



；及び

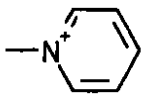
．

で表わされる基が考慮される。

【００１７】

好ましいものは、次式：

【化９】

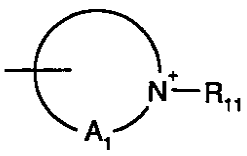


で表わされる基である。

【００１８】

次式：

【化１０】



で表わされる基中のヘテロ環として、同様に上述の基が考慮されるが、しかし、残りの置換基への結合は、炭素原子によりなされる。

【００１９】

全ての置換基において、フェニル基、ナフチル基及び芳香族ヘテロ環は、１個又は２個の別の基、例えば、炭素原子数１ないし６のアルキル基、炭素原子数１ないし６のアルコキシ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、炭素原子数１ないし６のアルコキシ－カルボニル基、ヒドロキシ基、アミノ基、シアノ基、スルホ基、スルホンアミド基等により置換され得る。

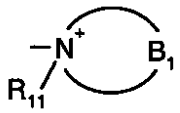
【００２０】

好ましいものは、以下の群：群炭素原子数１ないし６のアルキル基、炭素原子数１ないし６のアルコキシ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、炭素原子数１ないし６のアルコキシ－カルボニル基及びヒドロキシ基からの置換基である。

【００２１】

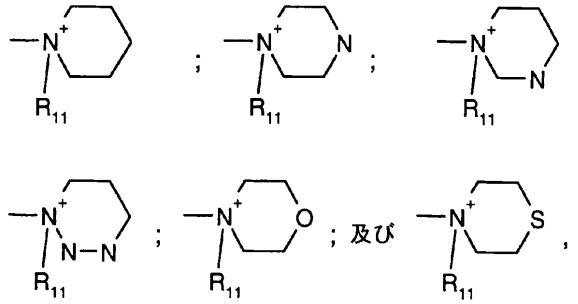
次式：

【化１１】



で表わされる基として、とりわけ、次式：

【化１２】



［前記式中、R_{11}は上記において定義されたものと同じ意味を、とりわけメチル基又はエチル基を表わす。］で表わされる基が考慮される。

【００２２】

全ての上述の窒素ヘテロ環は更に、炭素原子について又は更に、環内に配置された窒素原子について、アルキル基により、好ましくは、アルキル基としてのメチル基により、置換され得る。

【００２３】

式（１ａ）中のA_s^-は、分子の残部の正電荷に対する対イオンとして、何れか所望のイオンを表わす。それは一般的に、製造工程（第四級化）において導入され、この場合、ハロゲンイオン、アルキル硫酸イオン又はアリール硫酸イオンが好ましい。アリール硫酸イオンの中でも、フェニルスルホン酸イオン、ｐ－トリルスルホン酸イオン及びｐ－クロロフェニルスルホン酸イオンに注意すべきである。しかしながら、アニオンは公知方法により容易に交換され得るので、アニオンとして機能する他の如何なるアニオンも可能である；従って、A_s^-は、硫酸イオン、亜硫酸イオン、炭酸イオン、燐酸イオン、硝酸イオン、酢酸イオン、蓚酸イオン、クエン酸イオン又は乳酸イオン、或いは、有機カルボン酸の他のアニオンであってもよい。一価アニオンの場合、指数ｓはｒに等しい。多価アニオンの場合、ｓはｒ以下の値と仮定されるが、しかし、条件に応じて、分子の残部の正電荷と正確に釣り合わねばならない。

【００２４】

炭素原子数１ないし６のアルキル基及び炭素原子数１ないし６のアルコキシ基は、それぞれ、直鎖状又は分岐鎖状アルキル基及びアルコキシ基、例えば、それぞれ、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、第二ブチル基、第三ブチル基、アミル基、イソアミル基、第三アミル基又はヘキシル基、及び、メトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロポキシ基、イソプロポキシ基、ｎ－ブトキシ基、第二ブトキシ基、第三ブトキシ基、アミルオキシ基、イソアミルオキシ基、第三アミルオキシ基又はヘキシルオキシ基を表わす。

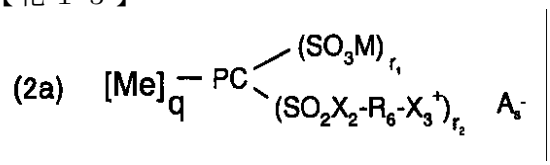
【００２５】

炭素原子数２ないし２２のアルケニル基は、例えば、アリル基、メタリル基、イソプロペニル基、２－ブテニル基、３－ブテニル基、イソブテニル基、ｎ－ペンター２，４－ジエニル基、３－メチル－ブテ－２－エニル基、ｎ－オクテ－２－エニル基、ｎ－ドデセ－２－エニル基、イソドデセニル基又はｎ－オクタデセ－４－エニル基を表わす。

【００２６】

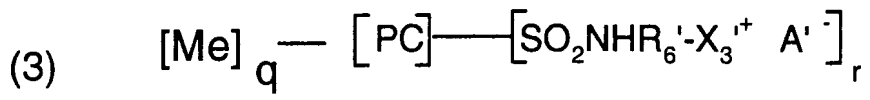
前記顆粒の式（１ａ）で表わされる好ましいフタロシアニン化合物は次式：

【化１３】



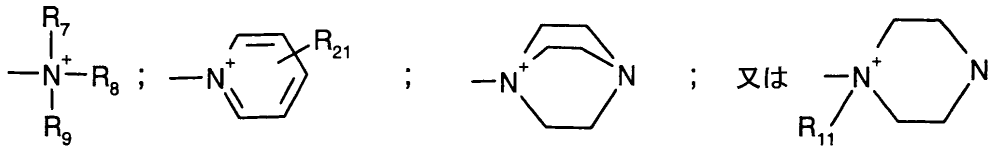
［式中、
Ｍｅ、ｑ、ＰＣ、X_2、X_3及びR_6は式（１ａ）において定義されたものと同じ意味を表わし、
Ｍは水素原子、又はアルカリ金属イオン若しくはアンモニウムイオン又はアミン塩イオンを表わし、そして　数r_1と数r_2の合計は１ないし４であり、そして
A_s^-は分子の残部の正電荷と正確に釣り合っている。］で表わされるか、或いは次式：

【化１４】



［式中、
Ｍｅ、ｑ及びＰＣは式（１ａ）において定義されたものと同じ意味を表わし、
R_6’は炭素原子数２ないし６のアルキレン基を表わし、
ｒは数１ないし４を表わし、
X_3’は次式：

【化１５】

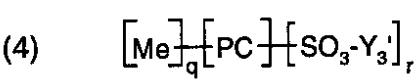


{式中、
R_7及びR_8はそれぞれ互いに独立して非置換又はヒドロキシ－、シアノ－、ハロ－若しくはフェニル－置換された炭素原子数１ないし４のアルキル基を表わし、
R_9はR_7において定義されたものと同じ意味、シクロヘキシル基又はアミノ基を表わし、
R_{11}は炭素原子数１ないし４のアルキル基を表わし、
R_{21}は炭素原子数１ないし４のアルキル基、炭素原子数１ないし４のアルコキシ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、炭素原子数１ないし４のアルコキシ－カルボキシ基又はヒドロキシ基を表わす。}で表わされる基を表わし、そして
Ａ’$^-$はハロゲンイオン、アルキル硫酸イオン又はアリール硫酸イオンを表わし、
基－SO_2 NHR_6’－X_3’$^+$ Ａ’$^-$は同一であってもよいし又は異なっていてもよい。］に対応する。

【００２７】

本発明の製剤の顆粒において使用され得る別のフタロシアニン化合物は次式：

【化１６】



［式中、
ＰＣはフタロシアニン環系を表わし、
Ｍｅは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）又はＨｆ（ＶＩ）を表わし、

Z_1はハロゲンイオン、硫酸イオン、硝酸イオン、酢酸イオン又はヒドロキシイオンを表わし、

ｑは０、１又は２を表わし、

Y_3’は水素原子、又はアルカリ金属イオン若しくはアンモニウムイオンを表わし、そして

ｒは１ないし４の何れかの数を表わす。］に対応する。

【００２８】

これらのうち、非常に特別に好ましいものは式（４）［式中、

ＭｅはＺｎ又はＡｌ－Z_1を表わし、そして

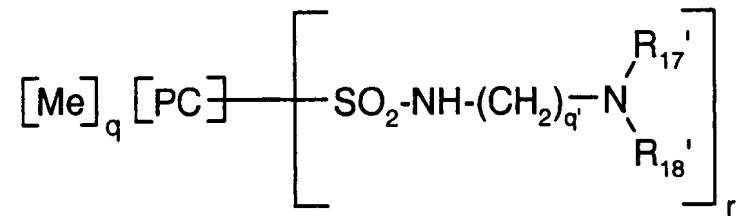
Z_1はハロゲンイオン、硫酸イオン、硝酸イオン、酢酸イオン又はヒドロキシイオンを表わす。］で表わされるフタロシアニン化合物である。

【００２９】

本発明の製剤の顆粒において使用され得る興味深い別のフタロシアニン化合物は次式：

【化１７】

(5)



［式中、

ＰＣ、Ｍｅ及びｑは式（４）において定義されたものと同じ意味を表わし、

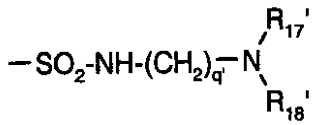
R_{17}’及びR_{18}’はそれぞれ互いに独立して水素原子、フェニル基、スルホフェニル基、カルボキシフェニル基、炭素原子数１ないし６のアルキル基、ヒドロキシ－炭素原子数１ないし６のアルキル基、シアノ－炭素原子数１ないし６のアルキル基、スルホ－炭素原子数１ないし６のアルキル基、カルボキシ－炭素原子数１ないし６のアルキル基又はハロ－炭素原子数１ないし６のアルキル基、或いは、窒素原子と一緒になって、モルホリン環を形成し、

ｑ’は整数２ないし６を表わし、そして

ｒは数１ないし４を表わし、

ｒが１より大きいとき、次式：

【化１８】



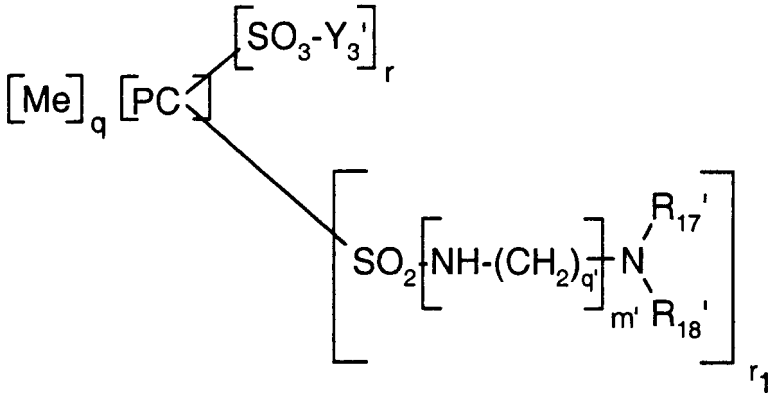
で表わされる基は、分子中に、同一のものとして又は異なるものとして存在し得る。］に対応する。

【００３０】

本発明の製剤の顆粒において使用され得る興味深い別のフタロシアニン化合物は次式：

【化１９】

(6)



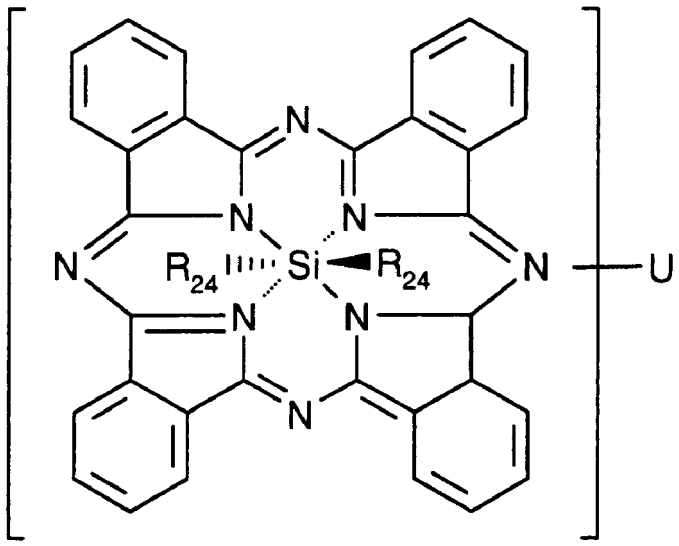
［式中、
ＰＣ、Ｍｅ及びｑは式（４）において定義されたものと同じ意味を表わし、
Y_3 ’は水素原子、又はアルカリ金属イオン若しくはアンモニウムイオンを表わし、
ｑ’は整数２ないし６を表わし、そして
R_{17} ’及びR_{18} ’はそれぞれ互いに独立して水素原子、フェニル基、スルホフェニル基、カルボキシフェニル基、炭素原子数１ないし６のアルキル基、ヒドロキシ－炭素原子数１ないし６のアルキル基、シアノ－炭素原子数１ないし６のアルキル基、スルホ－炭素原子数１ないし６のアルキル基、カルボキシ－炭素原子数１ないし６のアルキル基又はハロ－炭素原子数１ないし６のアルキル基、或いは、窒素原子と一緒になって、モルホリン環を形成し、
ｍ’は０又は１を表わし、そして
ｒ及びr_1 はそれぞれ互いに独立して０．５ないし３．５の何れかの数を表わし、ｒとr_1 の合計は最小１で且つ最大４である。］に対応する。

【００３１】

フタロシアニン環の中心原子ＭｅがＳｉ（ｉＶ）である場合、本発明の製剤の顆粒において使用されるフタロシアニン化合物は、フタロシアニン環のフェニル核における置換基に加えて、軸方向置換基（＝R_{24}）も含有し得る。このようなフタロシアニンは、例えば、次式：

【化２０】

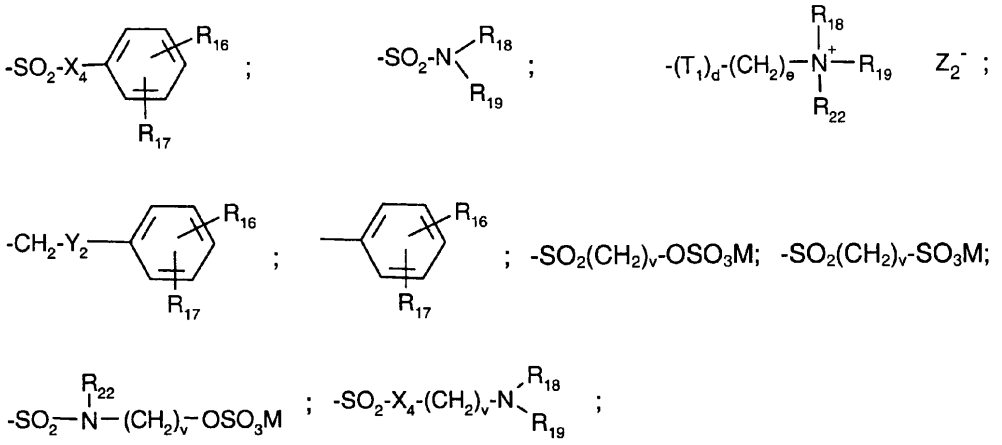
(7)



［式中、
R_{24}はヒドロキシ基、炭素原子数１ないし２２のアルキル基、分岐された炭素原子数４

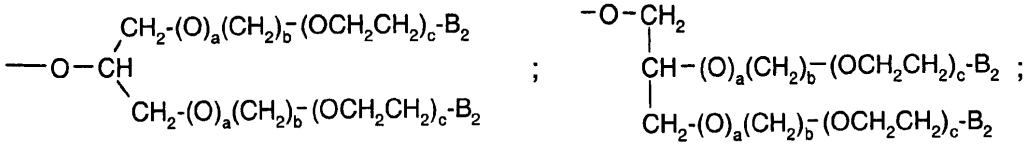
ないし２２のアルキル基、炭素原子数１ないし２２のアルケニル基、分岐された炭素原子数４ないし２２のアルケニル基又はこれらの混合物、炭素原子数１ないし２２のアルコキシ基、スルホ又はカルボキシ基、次式：

【化１５】



で表わされる基、次式：

【化１６】



で表わされる分岐されたアルコキシ基、式－（T_1）$_d$－（CH_2）$_b$（OCH_2CH_2）$_a$－B_3で表わされるアルキルエチレンオキシ単位又は式－$COOR_{23}$で表わされるエステル基を表わし、そして

Uは［Q_1］$_r^+$ A_s^-又はQ_2において定義されたものと同じ意味を表わす。］に対応する。

【００３２】

前記式中のR_{16}、R_{17}、R_{18}、R_{19}、R_{20}、R_{21}、R_{22}、R_{23}、B_2、B_3、M、Q_1、Q_2、A_s、T_1、X_1、X_4、Y_2、Z_2^-、a、b、c、d、e、r、v及びwは式（１ａ）及び式（１ｂ）において定義されたものと同じ意味を表わす。

【００３３】

とりわけ好ましいフタロシアニン化合物は、市販品を入手可能であり且つ洗浄剤組成物において使用されるような化合物である。通常、アニオン性フタロシアニン化合物は、アルカリ金属塩、とりわけナトリウム塩の形態で存在する。

【００３４】

本発明の製剤中の顆粒は、該顆粒の全重量に基づいて、フタロシアニン化合物少なくとも１種２ないし５０重量％、好ましくは４ないし３０重量％、とりわけ５ないし２０重量％を含む。

【００３５】

本発明の製剤中の顆粒は、該顆粒の全重量に基づいて、アニオン性分散剤少なくとも１種及び／又は水溶性有機ポリマー少なくとも１種１０ないし６０重量％、好ましくは１２ないし６０重量％、とりわけ１２ないし５５重量％を含む。

【００３６】

このようなアニオン性分散剤及び更に、分散性も有し得る水溶性有機ポリマーを以下の本文中に記載する。

【００３７】

アニオン性分散剤：

使用されるアニオン性分散剤は、例えば、染料、顔料等のための、市販品を入手可能な水溶性のアニオン性分散剤である。

下記の生成物が、とりわけ考慮される：芳香族スルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合生成物；芳香族スルホン酸と非置換又は塩素化されたビフェニル又はビフェニルオキシド、及び所望によりホルムアルデヒドとの縮合生成物；（モノ－／ジ－）アルキルナフタレンスルホネート、ポリマー状有機スルホン酸のナトリウム塩、ポリマー状アルキルナフタレンスルホン酸のナトリウム塩、ポリマー状アルキルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩、アルキルアリールスルホネート、アルキルポリグリコールエーテルスルホネートのナトリウム塩、ポリアルキル化多核アリールスルホネート；アリールスルホン酸とヒドロキシアリールスルホン酸とのメチレン結合された縮合生成物、ジアルキルスルホコハク酸のナトリウム塩、アルキルジグリコールエーテルスルホネートのナトリウム塩、ポリナフタレンメタンスルホネートのナトリウム塩、リグノ－又はオキシリグノ－スルホネート又はヘテロ環式ポリスルホン酸。

とりわけ適するアニオン性分散剤は、ナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合生成物、ポリマー状有機スルホン酸のナトリウム塩、（モノ－／ジ－）アルキルナフタレンスルホネート、ポリアルキル化多核アリールスルホネート、ポリマー状アルキルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩、リグノスルホネート、オキシリグノ－スルホネート及び、ナフタレンスルホン酸とポリクロロメチルビフェニルとの縮合生成物である。

【００３８】

分散剤の代わりに又は分散剤に加えて、本発明の顆粒は、分散性も有し得る水溶性有機ポリマーを含み得る。このようなポリマーは、単独で又は２種若しくはそれより多くのポリマーの混合物として使用され得る。水溶性ポリマー（水溶性であるがしかし必ずしもフィルム形成性ではない。）として、例えば、ゼラチン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート；エチルアクリレート、メチルメタクリレート及びメタクリル酸（アンモニウム塩）、ポリビニルピロリドン、ビニルピロリドン、酢酸ビニルのコポリマー；ビニルピロリドンと長鎖ポリオレフィンとのコポリマー、ポリ（ビニルピロリドン／ジメチルアミノエチルメタクリレート）、ビニルピロリドン／ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドのコポリマー、ビニルピロリドン／ジメチルアミノプロピルアクリルアミドのコポリマー、ビニルピロリドンとジメチルアミノエチルメタクリレートとの四量化されたコポリマー、ビニルカプロラクタム／ビニルピロリドン／ジメチルアミノエチルメタクリレートのターポリマー、ビニルピロリドンとメタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリドとのコポリマー、カプロラクタム／ビニルピロリドン／ジメチルアミノエチルメタクリレートのターポリマー、スチレンとアクリル酸とのコポリマー、ポリカルボン酸、ポリアクリルアミド、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、加水分解された又は加水分解されていないポリ酢酸ビニル、マレイン酸と不飽和炭化水素とのコポリマー、及び更に、前述のポリマーの混合された重合生成物、ポリエチレングリコール（ＭＷ＝４０００～２００００）、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとコポリマー（ＭＷ＞３５００）；アルキレンオキシド、とりわけプロピレンオキ

シドの縮合生成物（ブロック重合生成物）、ビニルピロリドンと酢酸ビニルとのコポリマー；ジアミン、とりわけエチレンジアミンとのエチレンオキシド－プロピレンオキシド付加生成物、ポリスチレンスルホン酸、ポリエチレンスルホン酸、アクリル酸とスルホン化スチレンとのコポリマー、アラビアゴム、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ナトリウムカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート、マルトデキストリン、澱粉、蔗糖、乳糖、名称”イソマルト（Ｉｓｏｍａｌｔ）”の下に入手可能な、酵素により変性され、その後水和された砂糖、甘蔗糖、ポリアスパラギン酸及びトラガカントが考慮される。

【００３９】

これらの水溶性有機ポリマーの中でも、とりわけ好ましいものは、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ゼラチン、加水分解されたポリ酢酸ビニル、ビニルピロリドンと酢酸ビニルとのコポリマー、マルトデキストリン、ポリアスパラギン酸、及び更にポリアクリレート及びポリメタクリレートである。

【００４０】

本発明の製剤中の顆粒は、無機塩少なくとも１種及び／又は低分子量有機酸及び／又はその塩少なくとも１種１５ないし７５重量％、好ましくは２０ないし７５重量％、とりわけ２５ないし７０重量％を含む。

【００４１】

上記の成分を以下の本文中に詳細に記載する。

【００４２】

無機塩：

無機塩としての使用のために、好ましくはアルカリ金属塩の形態の、炭酸塩、炭酸水素塩、燐酸塩、ポリ燐酸塩、硫酸塩、珪酸塩、亜硫酸塩、硼酸塩、ハロゲン化物及びピロ燐酸塩が考慮される。好ましいものは、例えば、アルカリ金属塩化物、燐酸アルカリ、炭酸アルカリ、ポリ燐酸アルカリ及び硫酸アルカリのような水溶性塩、並びに洗浄剤及び／又は洗浄剤添加剤において使用されるような水溶性塩である。

【００４３】

低分子量有機酸及び／又はその塩：

低分子量有機酸として、例えば、モノ－又はポリ－カルボン酸が考慮される。とりわけ興味深いのは脂肪族カルボン酸、とりわけ、１個ないし１２個の炭素原子総数を有するものである。好ましい酸は、脂肪族の炭素原子数１ないし１２のモノ－又はポリ－カルボン酸、モノカルボン酸、とりわけ、全体で、少なくとも３個の炭素原子を有するものである。カルボン酸の置換基として、例えば、ヒドロキシ基及びアミノ基、とりわけヒドロキシ基が考慮される。とりわけ好ましいものは、脂肪族の炭素原子数２ないし１２のポリカルボン酸、とりわけ脂肪族の炭素原子数２ないし６のポリカルボン酸である。非常に特別に好ましいものは、ヒドロキシ置換された脂肪族の炭素原子数２ないし６のポリカルボン酸である。これらの化合物は、遊離酸又はその塩、とりわけアルカリ塩の形態で使用され得る。

【００４４】

アミノポリカルボン酸塩（例えば、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム）、フィチン酸塩、ホスホン酸塩、アミノポリホスホン酸塩（例えば、エチレンジアミン四ホスホン酸ナトリウム）、アミノアルキレンポリ（アルキレンホスホン酸塩）、ポリホスホン酸塩、ポリ炭酸塩又は水溶性ポリシロキサンも使用し得る。

【００４５】

低分子量有機酸及びその塩の例として、蓚酸、酒石酸、酢酸、プロピオン酸、コハク酸、マレイン酸、クエン酸、蟻酸、グルコン酸、ｐ－トルエンスルホン酸、テレフタル酸、安息香酸、フタル酸、アクリル酸及びポリアクリル酸を記載し得る。

【００４６】

本発明の製剤中の顆粒は、別の添加剤、例えば、湿潤剤；例えば、粉末状又は繊維状セ

ルロース、微結晶性セルロースのような崩壊剤；例えば、デキストランのような充填剤；水不溶性又は水溶性の染料又は顔料、及び更に、分解促進剤及び蛍光増白剤を含み得る。ゼオライトのような珪酸アルミニウム、及び更に、タルク、カオリン、TiO_2、SiO_2又はマグネシウムトリシリケートのような化合物も少量使用され得る。このような添加剤は、顆粒の全重量に基づいて、０ないし１０重量％、好ましくは０ないし５重量％の量、存在し得る。　とりわけ好ましい添加剤として、粉末状又は繊維状セルロース及び珪酸アルミニウムが特記される。これらは、顆粒の全重量に基づいて、０ないし１０重量％、好ましくは０ないし５重量％の量、存在し得る。

【００４７】

本発明の製剤中の顆粒は、該顆粒の全重量に基づいて、水３ないし１５重量％を含有し得る。

【００４８】

本発明の好ましい製剤は、前記顆粒の全重量に基づいて、

ａ）水溶性フタロシアニン化合物少なくとも１種４ないし３０重量％、

ｂ）アニオン性分散剤少なくとも１種及び／又は水溶性有機ポリマー少なくとも１種１２ないし６０重量％、

ｃ）無機塩少なくとも１種及び／又は低分子量有機酸若しくはその塩少なくとも１種２０ないし７５重量％、

ｄ）別の添加剤少なくとも１種０ないし５重量％、並びに

ｅ）水３ないし１５重量％

からなる顆粒少なくとも１種を含む。

【００４９】

非常に好ましい本発明の製剤は、前記顆粒の全重量に基づいて、

ａ）水溶性フタロシアニン化合物少なくとも１種５ないし２０重量％、

ｂ）アニオン性分散剤少なくとも１種及び／又は水溶性有機ポリマー少なくとも１種１２ないし５５重量％、

ｃ）無機塩少なくとも１種及び／又は低分子量有機酸若しくはその塩少なくとも１種２５ないし７０重量％、

ｄ）別の添加剤少なくとも１種０ないし５重量％、並びに

ｅ）水３ないし１５重量％

からなる顆粒少なくとも１種を含むものである。

【００５０】

本発明の同様に好ましい製剤は、

ａ）上記において定義された式（２ａ）、（３）、（４）、（５）、（６）及び／又は（７）で表わされる水溶性フタロシアニン化合物少なくとも１種２ないし５０重量％、

ｂ）ナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合生成物；ポリマー状有機スルホン酸のナトリウム塩；（モノ－／ジ－）アルキルナフタレンスルホネート；ポリアルキル化多核アリールスルホネート；ポリマー状アルキルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩；リグノスルホネート；オキシリグノ－スルホネート及び、ナフタレンスルホン酸とポリクロロメチルビフェニルとの縮合生成物からなる群からのアニオン性分散剤少なくとも１種及び／又は

カルボキシメチルセルロース；ポリアクリルアミド；ポリビニルアルコール；ポリビニルピロリドン；ゼラチン；加水分解されたポリ酢酸ビニル；ビニルピロリドンと酢酸ビニルとのコポリマー；マルトデキストリン；ポリアスパラギン酸；ポリアクリレート及びポリメタクリレートからなる群からの水溶性有機ポリマー少なくとも１種

１０ないし６０重量％、並びに

ｃ）炭酸塩；炭酸水素塩；燐酸塩；ポリ燐酸塩；硫酸塩；珪酸塩；亜硫酸塩；硼酸塩；ハロゲン化物；ピロ燐酸塩；非置換又はヒドロキシ基により及び／又はアミノ基により置換された、１個ないし１２個の炭素原子総数を有する脂肪族カルボン酸；アミノポリカルボン酸塩；フィチン酸塩；ホスホン酸塩；アミノポリホスホン酸塩；アミノアルキレンポリ

（アルキレンホスホン酸塩）；ポリホスホン酸塩；ポリ炭酸塩；水溶性ポリシロキサン；並びに、洗浄剤及び／又は洗浄剤添加剤において使用される水溶性塩からなる群からの無機塩少なくとも１種及び／又は低分子量有機酸若しくはその塩少なくとも１種
１５ないし７５重量％、並びに
ｄ）湿潤剤；崩壊剤；充填剤；水不溶性又は水溶性染料又は顔料；分解促進剤；蛍光増白剤；アルミニムシリケート；タルク；カオリン；TiO_2；SiO_2及びマグネシウムトリシリケートからなる群からの別の添加剤少なくとも１種
０ないし１０重量％、並びに
ｅ）水３ないし１５重量％
からなる顆粒少なくとも１種を含む。

【００５１】
本発明の製剤中の顆粒は、好ましくは、５００μｍ未満の平均粒径を有する。より好ましいものは、顆粒の前記粒径が４０ないし４００μｍのものである。

【００５２】
本発明の製剤は、本発明の顆粒の組成に応じて、それ自体、他の製剤における添加剤として、又は、他の製剤と組み合わせて使用される。好ましいことは、洗浄剤組成物における、又は洗浄剤添加物における、例えば、前－及び／又は後－処理剤、染み抜き塩、洗浄力向上剤、衣類の仕上げ剤、漂白剤及び／又は紫外線保護促進剤としての本発明の製剤の使用である。

【００５３】
本発明の製剤は、洗浄剤製剤における添加剤として、とりわけ使用される。このような洗浄剤製剤は、固体、液体、ゲル状又はペースト状の形態、例えば、英国特許出願公開第２１５８４５４号明細書に記載されたような、５重量％を越えない、好ましくは０ないし１重量％の水を含有し、且つ非イオン性界面活性剤中のビルダー物質の懸濁物をベースとする、液体の非水性洗浄剤組成物の形態であってよい。
本発明の製剤は、粉末又は（超）緻密粉末の形態、単－又は多－層タブレット（タブ）の形態、洗浄剤バー、洗浄剤ブロック、洗浄剤シート、洗浄剤ペースト又は洗浄剤ゲルの形態における、或いは、カプセル中に又はポーチ（サック）中に梱包された粉末、ペースト、ゲル又は液体の形態であってよい。

【００５４】
しかしながら、前記洗浄剤組成物は、好ましくは、非水性の製剤、粉末、タブ又は顆粒の形態で存在する。

【００５５】
従って、本発明は、洗浄剤製剤であって、
Ｉ）前記製剤の重量に基づいて、アニオン性界面活性剤少なくとも１種Ａ）、及び／又は非イオン性界面活性剤少なくとも１種Ｂ）５ないし７０％、
ＩＩ）前記製剤の重量に基づいて、ビルダー物質少なくとも１種Ｃ）５ないし６０％、並びに
ＩＩＩ）前記製剤の重量に基づいて、過酸化物少なくとも１種、及び所望により、活性化剤少なくとも１種Ｄ）０ないし３０％、並びに
ＩＶ）顆粒Ｅ）であって、
ａ）前記顆粒の全重量に基づいて、水溶性フタロシアニン化合物少なくとも１種２ないし５０重量％、
ｂ）前記顆粒の全重量に基づいて、アニオン性分散剤少なくとも１種及び／又は水溶性有機ポリマー少なくとも１種
１０ないし６０重量％、並びに
ｃ）前記顆粒の全重量に基づいて、無機塩少なくとも１種及び／又は低分子量有機酸若しくはその塩少なくとも１種１５ないし７５重量％、並びに
ｄ）前記顆粒の全重量に基づいて、別の添加剤少なくとも１種
０ないし１０重量％、並びに

ｅ）前記顆粒の全重量に基づいて、水３ないし１５重量％
を含有する顆粒Ｅ）少なくとも１種０．００１ないし１％、並びに
Ｖ）別の添加剤少なくとも１種Ｆ）０ないし６０％、並びに
ＶＩ）水Ｇ）０ないし５％
を含有する洗浄剤製剤にも関するものである。

【００５６】

製剤中の成分Ｉ）ないしＶＩ）の重量％は常に１００％である。

【００５７】

前記本文中に記載された全ての好ましいことは、顆粒Ｅ）に適用する。

【００５８】

アニオン性界面活性剤Ａ）は、例えば、スルフェート、スルホネート若しくはカルボキシレート界面活性剤又はそれら界面活性剤の混合物であってよい。好ましいスルフェートは、適切である場合は、アルキル基中に１０個ないし２０個の炭素原子を有するアルキルエトキシスルフェートと組み合わせて、アルキル基中に１２個ないし２２個の炭素原子を有するものである。好ましいスルホネートは、例えば、アルキル基中に９個ないし１５個の炭素原子を有するアルキルベンゼンスルホネート及び／又はアルキル基中に６個ないし１６個の炭素原子を有するアルキルナフタレンスルホネートである。アニオン性界面活性剤におけるカチオンは、好ましくは、アルカリ金属カチオン、とりわけナトリウムである。好ましいカルボキシレートは、式Ｒ－ＣＯ－Ｎ（R^1）－CH_2 ＣＯＯM^1［式中、Ｒはアルキル又はアルケニル基中に８個ないし１８個の炭素原子を有するアルキル基又はアルケニル基を表わし、R^1は炭素原子数１ないし４のアルキル基を表わし、そしてM^1はアルカリ金属を表わす。］で表わされるアルカリ金属ザルコシネートである。

【００５９】

非イオン性界面活性剤Ｂ）は、例えば、エチレンオキシド３モルないし８モルと、炭素原子９個ないし１５個を含有する第一級アルコール１モルとの縮合生成物である。

【００６０】

ビルダー物質Ｃ）としては、例えば、燐酸アルカリ金属、とりわけトリポリ燐酸塩、炭酸塩又は炭酸水素塩、とりわけナトリウム塩、珪酸塩、珪酸アルミニウム、ポリカルボン酸塩、ポリカルボン酸、有機ホスホネート、アミノアルキレンポリ（アルキレンホスホネート）又はそれら化合物の混合物が考慮される。とりわけ適する珪酸塩は、次式ＮａＨＳ$i_t O_{2t+1}$・$pH_2 O$又は$Na_2 Si_t O_{2t+1}$・$pH_2 O$［式中、ｔは数１．９ないし４を表わし、そしてｐは数０ないし２０を表わす。］で表わされる層状構造を有する結晶性シリケートのナトリウム塩である。珪酸アルミニウムの中でも、好ましいものは、名称ゼオライトＡ、Ｂ、Ｘ及びＨＳの下に市販品を入手可能なもの、及び更に、それら成分２種又はそれより多くを含む混合物である。

【００６１】

ポリカルボン酸塩の中でも好ましいものは、ポリヒドロキシカルボン酸塩、とりわけクエン酸塩及びアクリル酸塩、及び更に、無水マレイン酸とのそれらのコポリマーである。好ましいポリカルボン酸は、ニトリロトリ酢酸、エチレンジアミン四酢酸、並びに、ラセミ形態又はエナンチオマーとして純粋なＳ，Ｓ形態のエチレンジアミンジスクシネートである。とりわけ適するホスホン酸塩及びアミノアルキレンポリ（アルキレンホスホネート）は、１－ヒドロキシエタン－１，１－ジホスホン酸の、ニトリロトリス（メチレンホスホン酸）の、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸の、及びジエチレントリアミン－ペンタメチレンホスホン酸の、アルカリ金属塩である。

【００６２】

過酸化物成分Ｄ）としては、例えば、慣用の洗浄温度、例えば１０℃ないし９５℃において繊維材料を漂白する、文献公知であり且つ市販品を入手可能な有機及び無機過酸化物が考慮される。有機過酸化物は、例えば、モノ－又はポリ－過酸化物、とりわけ有機過酸又はその塩、例えばフタルイミドペルオキシカプロン酸、ペルオキシ安息香酸、ジペルオキシドデカン二酸、ジペルオキシノナン二酸、ジペルオキシデカン二酸、ジペルオキシフ

タル酸又はその塩である。しかしながら、好ましくは、例えば、過硫酸、過硼酸、過炭酸及び／又は過珪酸のような無機過酸化物が使用される。無機及び／又は有機過酸化物の混合物も使用され得ることが理解される。前記過酸化物は、種々の結晶形態であり得、且つ異なる水分含有率を有し、そして、それらは、それらの貯蔵安定性を改良するために、他の無機又は有機化合物と一緒にも使用され得る。前記過酸化物は好ましくは、例えば、スクリューメータリングシステム（ｓｃｒｅｗ　ｍｅｔｅｒｉｎｇ　ｓｙｓｔｅｍ）及び／又は流動床ミキサーを使用して成分を混合することにより、洗浄剤組成物に添加される。

【００６３】

洗浄剤組成物は、本発明の組み合わせに加えて、例えば、ビストリアジニルアミノスチルベンジスルホン酸、ビス－トリアゾリルスチルベンジスルホン酸、ビス－スチリルビフェニル及びビス－ベンゾフラニルビフェニル、ビス－ベンズオキサリル誘導体、ビス－ベンズイミダゾリル誘導体、クマリン誘導体又はピラゾリン誘導体の種類からの蛍光増白剤１種又はそれより多くを含み得る。

【００６４】

洗浄剤組成物は、泥に対する懸濁剤、例えば、ナトリウムカルボキシメチルセルロース、ｐＨ調整剤、例えば、アルカリ金属又はアルカリ土類金属シリケート、発泡調整剤、例えば、石鹸、噴霧－乾燥及び顆粒化特性を調整するための塩、例えば、硫酸ナトリウム、芳香剤、及び所望により、帯電防止剤及び衣類の仕上げ剤、酵素、例えば、アミラーゼ、漂白剤、顔料及び／又は調色剤も含み得る。このような成分は、使用される漂白剤に対して安定でなければならないことが理解される。

本発明の洗浄剤組成物に対する別の好ましい添加剤は、織布の洗浄中、洗浄条件下で前記織布から放出された洗浄液中の染料により引き起こされる染色を阻止するポリマーである。このようなポリマーは、好ましくは、適切である場合には、アニオン性又はカチオン性置換基の取り込みにより変性されたポリビニルピロリドン、とりわけ、分子量範囲５０００ないし６００００、より好ましくは１００００ないし５００００を有するポリビニルピロリドンである。このようなポリマーは好ましくは、前記洗浄剤組成物の全重量に基づいて、０．０５ないし５重量％、とりわけ０．２ないし１．７重量％の量、使用される。

【００６５】

加えて、本発明の洗浄剤組成物は、例えば、ＴＡＥＤ又はＴＡＧＵのような、いわゆる過硼酸活性化剤も含み得る。好ましいものはＴＡＥＤであり、これは好ましくは、前記洗浄剤組成物の全重量に基づいて、０．０５ないし５重量％、とりわけ０．２ないし１．７重量％の量、使用される。

【００６６】

以下の本文中における洗浄剤製剤中の成分Ｉ）ないしＶＩ）の％は、全ての場合、前記洗浄剤製剤の全重量に基づく。

【００６７】

本発明の好ましい洗浄剤製剤は、

Ｉ）アルキル基中に９個ないし１５個の炭素原子を有するアルキルベンゼンスルホネート；アルキル基中に６個ないし１６個の炭素原子を有するアルキルナフタレンスルホネート；及び式Ｒ－ＣＯ－Ｎ（$Ｒ_1$）－$ＣＨ_2$ ＣＯＯ$Ｍ_1$

［式中、

Ｒはアルキル又はアルケニル基中に８個ないし１８個の炭素原子を有するアルキル基又はアルケニル基を表わし、

$Ｒ_1$ は炭素原子数１ないし４のアルキル基を表わし、そして

$Ｍ_1$ はアルカリ金属を表わす。］

で表わされるアルカリ金属ザルコシネートからなる群からのアニオン性界面活性剤少なくとも１種Ａ）、及び／又は

エチレンオキシド３モルないし８モルと、９個ないし１５個の炭素原子を含有する第一級アルコール１モルとの縮合生成物からなる群からの非イオン性界面活性剤少なくとも１種Ｂ）５ないし７０％、

ＩＩ）燐酸アルカリ金属塩；炭酸塩；炭酸水素塩；珪酸塩；珪酸アルミニウム；ポリカルボン酸塩；ポリカルボン酸；有機燐酸塩及びアミノアルキレンポリ（アルキレン燐酸塩）からなる群からのビルダー物質少なくとも１種Ｃ）５ないし６０％、並びに
ＩＩＩ）有機モノ－又はポリ－過酸化物；有機過酸及びその塩；過硫酸塩；過硼酸塩；過炭酸塩及び過珪酸塩からなる群からの過酸化物Ｄ）０ないし３０％、
ＩＶ）
ａ）上記において定義された式（２ａ）、（３）、（４）、（５）、（６）及び／又は（７）で表わされる水溶性フタロシアニン化合物少なくとも１種２ないし５０重量％、
ｂ）ナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合生成物；ポリマー状有機スルホン酸のナトリウム塩；（モノ－／ジ－）アルキルナフタレンスルホネート；ポリアルキル化多核アリールスルホネート；ポリマー状アルキルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩；リグノスルホネート；オキシリグノ－スルホネート及び、ナフタレンスルホン酸とポリクロロメチルビフェニルとの縮合生成物からなる群からのアニオン性分散剤少なくとも１種
及び／又は
カルボキシメチルセルロース；ポリアクリルアミド；ポリビニルアルコール；ポリビニルピロリドン；ゼラチン；加水分解されたポリ酢酸ビニル；ビニルピロリドンと酢酸ビニルとのコポリマー；マルトデキストリン；ポリアスパラギン酸；ポリアクリレート及びポリメタクリレートからなる群からの水溶性有機ポリマー少なくとも１種
１０ないし６０重量％、並びに
ｃ）炭酸塩；炭酸水素塩；燐酸塩；ポリ燐酸塩；硫酸塩；珪酸塩；亜硫酸塩；硼酸塩；ハロゲン化物；ピロ燐酸塩；非置換又はヒドロキシ基により及び／又はアミノ基により置換された、１個ないし１２個の炭素原子総数を有する脂肪族カルボン酸；アミノポリカルボン酸塩；フィチン酸塩；ホスホン酸塩；アミノポリホスホン酸塩；アミノアルキレンポリ（アルキレンホスホン酸塩）；ポリホスホン酸塩；ポリ炭酸塩；水溶性ポリシロキサン；並びに、洗浄剤及び／又は洗浄剤添加剤において使用される水溶性塩からなる群からの無機塩少なくとも１種及び／又は低分子量有機酸若しくはその塩少なくとも１種
１５ないし７５重量％、並びに
ｄ）湿潤剤；崩壊剤；充填剤；水不溶性又は水溶性染料又は顔料；分解促進剤；蛍光増白剤；アルミニムシリケート；タルク；カオリン；TiO_2；SiO_2及びマグネシウムトリシリケートからなる群からの別の添加剤少なくとも１種
０ないし１０重量％、並びに
ｅ）前記顆粒の全重量に基づいて、水３ないし１５重量％
を含有する顆粒Ｅ）０．００１ないし１％、並びに
Ｖ）蛍光増白剤；泥に対する懸濁剤；ｐＨ調整剤；発泡調整剤；噴霧－乾燥及び顆粒化特性を調整するための塩；芳香剤；帯電防止剤；衣類の仕上げ剤；酵素；漂白剤；顔料；調色剤；織布の洗浄中、洗浄条件下で前記織布から放出された洗浄液中の染料により引き起こされる染色を阻止するポリマー、及び過硼酸塩活性化剤からなる群からの別の添加剤少なくとも１種Ｆ）０ないし６０％、並びに
ＶＩ）水Ｇ）０ないし５％
からなる。

【００６８】
顆粒Ｅ）は、例えば、下記の方法により製造される。
第一にフタロシアニン化合物の水溶液が製造され、これに、分散剤少なくとも１種及び／又はポリマー少なくとも１種、及び無機塩少なくとも１種及び／又は低分子量有機酸若しくはその塩少なくとも１種及び、適切であれば、別の添加剤が添加され、適切であれば加熱しながら、均質な溶液（又は、水不溶性添加剤が使用されるときは、稀釈懸濁液）が得られるまで、撹拌が行われる。得られた溶液の固形分含有率は、混合物の全重量に基づいて、好ましくは、少なくとも１５重量％、とりわけ２０ないし４５重量％であるべきである。前記溶液の粘度は、好ましくは、６００ｍＰａｓ未満である。フタロシアニンは、好ましくは、溶解された状態でスラリー中に存在する。

【００６９】
フタロシアニン化合物の水溶液（又は懸濁液）は、その後、乾燥工程に付され、そこで、残存量を除く全水分が除去され、固体粒子（顆粒）が同時に形成される。水溶液から顆粒を製造するために、公知方法が適している。原則的に、連続法及び非連続法が適する。連続法、とりわけ噴霧－乾燥及び流動床顆粒化法が好ましい。
【００７０】
とりわけ適する方法は、活性成分溶液が、循環熱風を伴うチャンバー内に噴霧される噴霧－乾燥法である。前記溶液の霧化は、単一又は二連ノズルを使用して行われるか、又は、急速回転ディスクのスピン効果により実施される。粒径を増大させるために、噴霧－乾燥法を、チャンバーと一体化した部分を形成する流動床中で、固体核を用いる液体粒子の更なる凝集と組み合わせてもよい（いわゆる、流動噴霧）。慣用の噴霧－乾燥法により得られた微粒子（１００μｍ未満）は、必要であれば排出ガス流から分離した後、活性成分の液滴と共に凝集させるため、更に処理することなく、アトマイザー又は噴霧－乾燥機の噴霧コアに直接、核として供給してもよい。顆粒化段階の間、水は、フタロシアニン化合物、分散剤及び／又は有機ポリマー、塩、及び、適切であれば、別の添加剤を含む水溶液から急速に除去され得、そして、噴霧コーン内に生成する飛沫の凝集、即ち、固体粒子と一緒の飛沫の凝集が起こることが明らかに意図される。本発明の顆粒を製造するための凝集法の使用は、通常、高い嵩密度を与え、その結果、顆粒は、洗浄剤製剤との良好な混和性を有するので好ましい。
【００７１】
本発明の別の実施態様は、顆粒の製造のために、膜分離法により精製されたフタロシアニン溶液を使用することを含む。
【００７２】
必要であれば、噴霧－乾燥機中で生成した顆粒は、例えば、篩分け操作により、連続プロセスにおいて除去される。微粉末及び過大寸法粒子は、（再溶解されることなく）前記プロセスに直接再循環されるか、又は、液体活性成分に溶解され、その後、再び顆粒化される。
【００７３】
顆粒Ｅ）の残留水分含有率は、３ないし１５重量％であってよい。
【００７４】
前記顆粒は、耐摩耗性で、微粉が少なく、流動性で、且つ、容易に計量され得る。それらは、とりわけ、水への非常に急速な溶解性により特徴付けられる。
前記顆粒Ｅ）は好ましくは、５００ないし９００ｇ／Ｌの密度範囲を有し、水に急速に溶解し、そして、洗浄剤溶液の表面に浮かばない。それらは、洗浄剤製剤に直接、フタロシアニン化合物の所望濃度で添加され得る。
【００７５】
本発明の製剤中の本発明の顆粒Ｅ）の含有率は、０．００１ないし１重量％、好ましくは０．００１ないし０．０５重量％、そして非常に特別には０．００５ないし０．０３重量％である。
【００７６】
本発明の洗浄剤製剤は、一般的に、公知方法により製造され得る。
粉末形態の製剤は、例えば、第一に、成分Ｄ）及び成分Ｅ）を除く前述の成分全てを含む水性スラリーを噴霧－乾燥することにより初期粉末を製造し、その後、乾燥成分Ｄ）及び乾燥成分Ｅ）を添加し、そしてそれら全てを一緒に混合することにより製造され得る。成分Ａ）及び成分Ｃ）を含むけれども成分Ｂ）を含まない、又は、成分Ｂ）の一部のみを含む水性スラリーから出発することも可能である。スラリーが噴霧－乾燥され、その後、成分Ｅ）が成分Ｂ）と混合されて添加され、その後、成分Ｄ）が乾燥状態で混合される。前記成分は好ましくは、単位体積重量少なくとも５００ｇ／Ｌを持つ、顆粒形態の固体コンパクト洗浄剤組成物が得られる量で、互いに混合される。
【００７７】

他の好ましい実施態様において、洗浄剤組成物の製造は３段階で行われる。第一段階において、アニオン性界面活性剤（及び、適切であれば、非イオン性界面活性剤の少量）とビルダー物質との混合物が製造される。第二段階において、前記混合物は、非イオン性界面活性剤の大部分と共に噴霧され、その後、第三段階において、過酸化物及び、適切であれば、触媒及び、本発明の顆粒が添加される。前記方法は、通常、流動床中で行われる。別の好ましい実施態様において、個々の段階は完全に別々には行われず、その結果、それらの間に特定量の重複が存在する。このような方法は、通常、”巨大真珠（ｍｅｇａｐｅａｒｌｓ）”の形態の顆粒を得るために、押出機中で行われる。

【００７８】

別の好ましい実施態様として、本発明の顆粒は、後－投与段階において洗浄剤と混合する目的で、燐酸塩、ゼオライト、増白剤又は酵素のような他の洗浄剤成分と混合され得る。

顆粒の後－投与用の前記種類の混合物は、混合物中の本発明の顆粒の均質な分布により特徴付けられ、そして、例えば、顆粒５ないし５０％及びトリポリ燐酸ナトリウム９５ないし５０％からなり得る。洗浄剤組成物中の顆粒の暗い外観を隠蔽する場合は、これは、例えば、白みがかった溶融可能な物質（”水溶性ワックス”）の小滴中に顆粒を埋設することにより、又は、好ましくは、例えば、欧州特許出願公告第０３２３４０７Ｂ１号明細書に記載されたように、水溶性ワックスからなる溶融物中に顆粒をカプセル化することにより、達成され得、カプセルの隠蔽効果を増強するために、白色固体（例えば、二酸化チタン）が前記溶融物に添加される。

【００７９】

本発明の別の観点は、新規顆粒Ｅ）であって、

ａ）前記顆粒の全重量に基づいて、水溶性フタロシアニン化合物少なくとも１種２ないし５０重量％、

ｂ）前記顆粒の全重量に基づいて、アニオン性分散剤少なくとも１種及び／又は水溶性有機ポリマー少なくとも１種１０ないし６０重量％、

ｃ）前記顆粒の全重量に基づいて、無機塩少なくとも１種及び／又は低分子量有機酸若しくはその塩少なくとも１種１５ないし７５重量％、

ｄ）前記顆粒の全重量に基づいて、別の添加剤少なくとも１種０ないし１０重量％、並びに

ｅ）前記顆粒の全重量に基づいて、水３ないし１５重量％

を含有するが、但し、エトキシル化されたステアリルジフェニルオキシエチルジエチルトリアミンを含有しない顆粒に関するものである。

【００８０】

前記本文中に記載された全ての好ましいことは、本発明の新規顆粒Ｅ）に適用される。

【００８１】

本発明の別の観点は、好ましい新規顆粒Ｅ）であって、前記顆粒の全重量に基づいて、

ａ）水溶性フタロシアニン化合物少なくとも１種４ないし３０重量％、

ｂ）アニオン性分散剤少なくとも１種及び／又は水溶性有機ポリマー少なくとも１種１２ないし６０重量％、

ｃ）無機塩少なくとも１種及び／又は低分子量有機酸若しくはその塩少なくとも１種２０ないし７５重量％、

ｄ）別の添加剤少なくとも１種０ないし５重量％、並びに

ｅ）水３ないし１５重量％

を含有するが、但し、エトキシル化されたステアリルジフェニルオキシエチルジエチルトリアミンを含有しない顆粒に関するものである。

【００８２】

本発明の別の観点は、新規で、より特別に好ましい顆粒Ｅ）であって、前記顆粒の全重量に基づいて、

ａ）水溶性フタロシアニン化合物少なくとも１種５ないし２０重量％、

ｂ）アニオン性分散剤少なくとも１種及び／又は水溶性有機ポリマー少なくとも１種１２ないし５５重量％、
ｃ）無機塩少なくとも１種及び／又は低分子量有機酸若しくはその塩少なくとも１種２５ないし７５重量％、
ｄ）ゼオライト化合物及び、適切な場合には、別の添加剤少なくとも１種０ないし５重量％、並びに
ｅ）水３ないし１５重量％
を含有するが、但し、エトキシル化されたステアリルジフェニルオキシエチルジエチルトリアミンを含有しない顆粒に関するものである。

【００８３】

本発明の別の観点は、新規で、同様により特別に好ましい顆粒Ｅ）であって、前記顆粒の全重量に基づいて、
ａ）上記において定義された式（２ａ）、（３）、（４）、（５）、（６）及び／又は（７）で表わされる水溶性フタロシアニン化合物少なくとも１種２ないし５０重量％、
ｂ）ナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合生成物；ポリマー状有機スルホン酸のナトリウム塩；（モノ－／ジ－）アルキルナフタレンスルホネート；ポリアルキル化多核アリールスルホネート；ポリマー状アルキルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩；リグノスルホネート；オキシリグノ－スルホネート及び、ナフタレンスルホン酸とポリクロロメチルビフェニルとの縮合生成物からなる群からのアニオン性分散剤少なくとも１種
及び／又は
カルボキシメチルセルロース；ポリアクリルアミド；ポリビニルアルコール；ポリビニルピロリドン；ゼラチン；加水分解されたポリ酢酸ビニル；ビニルピロリドンと酢酸ビニルとのコポリマー；マルトデキストリン；ポリアスパラギン酸；ポリアクリレート及びポリメタクリレートからなる群からの水溶性有機ポリマー少なくとも１種
１０ないし６０重量％、並びに
ｃ）炭酸塩；炭酸水素塩；燐酸塩；ポリ燐酸塩；硫酸塩；珪酸塩；亜硫酸塩；硼酸塩；ハロゲン化物；ピロ燐酸塩；非置換又はヒドロキシ基により及び／又はアミノ基により置換された、１個ないし１２個の炭素原子総数を有する脂肪族カルボン酸；アミノポリカルボン酸塩；フィチン酸塩；ホスホン酸塩；アミノポリホスホン酸塩；アミノアルキレンポリ（アルキレンホスホン酸塩）；ポリホスホン酸塩；ポリ炭酸塩；水溶性ポリシロキサン；並びに、洗浄剤及び／又は洗浄剤添加剤において使用される水溶性塩からなる群からの無機塩少なくとも１種及び／又は低分子量有機酸若しくはその塩少なくとも１種
１５ないし７５重量％、並びに
ｄ）湿潤剤；崩壊剤；充填剤；水不溶性又は水溶性染料又は顔料；分解促進剤；蛍光増白剤；アルミニムシリケート；タルク；カオリン；TiO_2；SiO_2及びマグネシウムトリシリケートからなる群からの別の添加剤少なくとも１種
０ないし５重量％、並びに
ｅ）水３ないし１５重量％
を含有するが、但し、エトキシル化されたステアリルジフェニルオキシエチルジエチルトリアミンを含有しない顆粒に関するものである。

【００８４】

好ましい顆粒は前記本文中で定義されたものであるが、但し、それらはカプセル化されておらず、そして実質的に成分の均質な分布を有する。

【００８５】

本発明の洗浄剤製剤における顆粒Ｅ）に対して前記本文中に記載された全ての好ましいことは、本発明の新規顆粒の成分ａ）ないしｅ）に適用される。

【実施例】

【００８６】

下記の実施例は、それらに本発明を限定することなく、本発明を説明するために役立つ。この目的のために、一方において、フタロシアニン化合物を含む組成物及び、溶液の製

造が記載され、そして他方において、異なる技術を使用して、本発明の顆粒を製造するために、これらの溶液が更にどのように加工されるかが記載されている。特記しない限り、部及び百分率は重量による。特記しない限り、温度は摂氏である。

【００８７】

フタロシアニン化合物の溶液の、組成物及び、製造

実施例１：

膜分離法により有機副生成物が精製され且つ固形分含有率１９．５重量％を有する、アルミニウムフタロシアニン化合物の水溶液５６４ｇをガラスビーカーに導入した。この溶液に、アニオン性分散剤（ナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合生成物）５４１ｇ及び硫酸ナトリウム２７０ｇ含む水溶液１８５７ｇを添加した。この水溶液を、２５℃で１時間撹拌することにより均質化した。溶解した物質の比率がフタロシアニン化合物１２重量％、分散剤／ポリマー５９重量％及び塩２９重量％である、固形分含有率３８％を有する溶液が得られた。

【００８８】

実施例２ないし１１：

フタロシアニン化合物の下記の溶液を同様の方法により製造した。使用されたフタロシアニン溶液は膜分離法により有機副生成物が精製された。ゼオライト又はセルロースが添加剤として使用されるとき、それらは、フタロシアニン化合物、分散剤／ポリマー及び塩の水溶液中に懸濁され得る。表１は、溶解された固形分における、それぞれの成分の固形分含有率を百分率で示す。

【表１】

表1: 実施例２-11

実施例	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
a) フタロシアニン化合物										
アルミニウムフタロシアニン	11		10	5	3	5	8	11		7
亜鉛フタロシアニン		12	8	2.4	12	10	8		10	3
b) 分散剤／ポリマー										
ポリマー状アルキルナフタレンスルホン酸のナトリウム塩			25							
ホルムアルデヒドとナフタレンスルホン酸との縮合生成物	13				52			16	39	
オキシリグノスルホン酸塩、ナトリウム塩										
アルキルナフタレンスルホン酸、ナトリウム塩				31						
ジナフチルメタンスルホン酸、ナトリウム塩										
リグノスルホン酸ナトリウム			23	31						
アリールスルホン酸とヒドロキシアリールスルホン酸とのメチレン架橋された縮合生成物		9	2			17	13	12		51
マルトデキストリン	14	4				6				
c) 塩／酸										
スルホン酸ナトリウム	49	45		30	32	36	71	61	45	39
炭酸ナトリウム			11							
クエン酸ナトリウム		30				18				
燐酸ナトリウム			12			8				
ポリ燐酸塩、ナトリウム塩	13				1				6	
塩化ナトリウム			9							
d) 添加剤										
繊維状セルロース				0.6						
溶液の固形分含有率(重量%)	28	24	30	33	32	31	23	25	27	33

【００８９】

実施例１２：

膜分離法により有機副生成物が精製され且つ固形分含有率１２．５重量％を有する、亜鉛フタロシアニン化合物の水溶液５６０ｇをガラスビーカーに導入し、そして４０℃に加熱した。水１６１３ｇ中、乾燥微粉末状アニオン性分散剤（ナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合生成物）１６０ｇ及びマルトデキストリン５０ｇの溶液を、前記の加熱された溶液に添加した。その後、硫酸ナトリウム３００ｇ、クエン酸ナトリウム１６０ｇ及びトリポリ燐酸ナトリウム１００ｇを幾つかに分けてこの溶液に添加し、そして最後に、予め製造したポリアスパラギン酸水溶液（固形分含有率：２０重量％）２００ｇを添加した。得られた溶液は固形分含有率２８％を有し、次いで、固体が完全に溶解するまで、４０℃で更に撹拌した。フタロシアニン化合物、分散剤／ポリマー及び塩の比率は、それぞれ、８重量％、２８重量％及び６４重量％であった。

【００９０】

実施例１３ないし２２：

下記の組成を有する溶液を、実施例１２における方法と同様の方法により製造した。使用されたフタロシアニン溶液は膜分離法により有機副生成物が精製された。ゼオライト又はセルロースが添加剤として使用されるとき、それらは、フタロシアニン化合物、分散剤

／ポリマー及び塩の水溶液中に懸濁され得る。表２は、それぞれの成分の固形分含有率を百分率（重量による）で示す。

【表２】

表2: 実施例13 - 22

実施例	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
a) フタロシアニン化合物										
アルミニウムフタロシアニン	11	6	4		13	5	6	4	5	2
亜鉛フタロシアニン	10	3	14	15		6		5	4.2	9
b) 分散剤／ポリマー										
ポリマー状アルキルナフタレンスルホン酸のナトリウム塩							16			
ホルムアルデヒドとナフタレンスルホン酸との縮合生成物		50			14		27		50	
オキシリグノスルホン酸塩、ナトリウム塩								16		
アルキルナフタレンスルホン酸、ナトリウム塩								12		7.4
リグノスルホン酸ナトリウム	23									
ジナフチルメタンスルホン酸、ナトリウム塩						1		5		
アリールスルホン酸とヒドロキシアリールスルホン酸とのメチレン架橋された縮合生成物	25			14		10			8.8	30
マルトデキストリン				9	10		11			
ポリアスパラギン酸			12	2		4				
ポリビニルアルコール								3		
ビニルピロリドン／酢酸ビニルコポリマー							1			
カルボキシメチルセルロース					2					
ポリアクリレート	3									
ポリアクリルアミド								1		
ゼラチン							2			
c) 塩／酸										
スルホン酸ナトリウム	18	37	70	36	35	74	19	15	29	45
クエン酸ナトリウム	6			16	16			20		5.5
燐酸ナトリウム		4					8			
ポリ燐酸塩、ナトリウム塩	1			8	10			4		
塩化ナトリウム	3						10	15		
d) 添加剤										
ゼオライト									3	1.1
溶液の固形分含有率（重量%）	35	32	22	24	25	23	30	24	28	26

【００９１】

実施例２３ないし７０：

実施例１ないし２２の溶液からの顆粒の製造

顆粒の製造は、既に述べたように、乾燥段階により、上記において製造された溶液から、残留水分以外の全ての水を除去することにより行った。乾燥キャビネット中で溶液を簡単に乾燥し、そして得られた固体をミキサー中で粉砕し、その後、篩分けするのみで、非常に良好な溶解特性を有する粒子を得ることができる。好ましい顆粒化法は、噴霧乾燥機、ディスクタワー、ベンチ流動噴霧乾燥機中での、又は流動床造粒機中での、乾燥及び同時の顆粒化からなる。下記の実施例は本発明を説明するが、本発明はそれらに限定されない。

【００９２】

実施例２３：

フタロシアニン化合物、塩及び分散剤からなる、実施例１において製造された溶液を、

単一ノズルを備えた噴霧乾燥機中に噴霧した。入口空気温度は１９０℃であり、排出空気温度は１０５℃であった。得られた生成物は、平均粒径７０μｍ及び嵩密度５２０ｇ／Ｌ並びに残留水含有率６重量％を有する流動性顆粒であった。従って、製造された顆粒は、アルミニウムフタロシアニン化合物１１重量％、分散剤５６重量％及び塩２７重量％を含有していた。

【００９３】

実施例２４ないし３３：

実施例２３における方法と同様の方法を使用して、噴霧乾燥により、実施例２ないし２２に記載された溶液の幾つかから顆粒を製造した。前記顆粒の組成を表３に示す。前記顆粒は、平均粒径範囲５０ないし８０μｍを持ち、且つ嵩密度５００ないし５５０ｇ／Ｌを有する流動性顆粒であった。

【表３】

表3: 実施例 24 – 33

実施例	以下の実施例からの溶液	a) フタロシアニン（重量%）	b) 分散剤／ポリマー（重量%）	c) 塩／酸（重量%）	d) 添加剤（重量%）	水（重量%）
24	2	10	25	58	–	7
25	5	7	55	32	1	5
26	6	14	48	30	–	8
27	8	15	12	65	–	8
28	10	10	37	49	–	4
29	11	9	47	36	–	8
30	13	20	48	26	–	6
31	17	12	24	57	–	7
32	19	6	53	34	–	7
33	21	9	55	27	3	6

【００９４】

実施例３４：

顆粒の製造は、実施例１ないし２２に記載された溶液を噴霧乾燥することにより行った。実施例２３ないし３３の方法と対照的に、乾燥工程の間に製造された微粒子は、排出空気流から連続的に分離除去され、そしてガス流により、ノズルタワーの噴霧コーンに直接流入した。そのようにして製造された顆粒は、実施例２３ないし３３の顆粒よりもずっと粗く且つ更に密度が高く、そしてずっと低下した微粒子含有率を有していた（２０μｍ以下の粒子は５％未満）。平均粒径は１１０μｍ、嵩密度は５４０ないし５８０ｇ／Ｌであった。

【００９５】

実施例３５：

フタロシアニン化合物、ポリマー、塩及び分散剤からなる、実施例３において製造された溶液を、ディスクアトマイザーを備えた乾燥タワー中で噴霧乾燥した。入口空気温度は２０５℃であり、排出空気温度は１０２℃であった。得られた生成物は、平均粒径６５μｍ及び嵩密度５１０ｇ／Ｌ並びに残留水含有率７重量％を有する流動性顆粒であった。そのようにして製造された顆粒は、分散剤／ポリマー１２重量％、塩７０重量％及び亜鉛フタロシアニン化合物１１重量％を含有していた。

【００９６】

実施例３６ないし４３：

実施例３５における方法と同様の方法を使用して、ディスクタワー中で噴霧－乾燥することにより、実施例１ないし２２に記載された溶液の幾つかから顆粒を製造した。前記顆

粒は、平均粒径７０μｍを持ち、且つ嵩密度５２０ないし５４０ｇ／Ｌを有し、流動性であった。これらの組成を表４に示す。

【表４】

表4：実施例36－43

実施例	以下の実施例からの溶液	a) フタロシアニン（重量%）	b) 分散剤／ポリマー（重量%）	c) 塩／酸（重量%）	d) 添加剤（重量%）	水（重量%）
36	5	7	53	31	1	8
37	7	14	22	58	–	6
38	8	15	13	68	–	4
39	9	10	26	57	–	7
40	14	8	46	38	–	8
41	15	17	12	67	–	4
42	17	12	25	58	–	5
43	22	10	35	48	1	6

【００９７】

実施例４４：

実施例１１において製造された溶液を、ベンチ流動噴霧乾燥機中で顆粒化した。顆粒化工程の第一相において、流動床（入口空気温度２００℃、床温度９５℃）中で核が形成された。流動床中で、一旦、充分な核が形成されると、顆粒化を開始するために、床温度は約４８℃に低下された。全溶液の顆粒化は、４７ないし５０℃の床温度範囲内で行われた。得られた顆粒は、造粒機からの出口において残留水分含有率９％を有しており、その後、連続操作流動床中で、温風を用いて、望ましい値６％に乾燥された。得られた生成物は、平均粒径１３０μｍ及び嵩密度６１０ｇ／Ｌを有し、固体物質においてフタロシアニン化合物９重量％、分散剤／ポリマー４８重量％及び塩３７重量％の比率を持つ流動性顆粒であった。

【００９８】

実施例４５ないし５７：

実施例４４における方法と同様の方法を使用して、ベンチ流動噴霧乾燥機中で顆粒化し、適切であれば、その後、連続操作流動床中で乾燥することにより、実施例１ないし２２の溶液から顆粒を製造した。得られた顆粒は、平均粒径約１２０ないし１５０μｍを持ち、そして、活性成分含有溶液の組成及び顆粒化パラメーターに応じて、嵩密度５００ないし８４０ｇ／Ｌを有していた。前記顆粒の組成を表５に示す。

【表５】

表5:実施例 45－57

実施例	以下の実施例からの溶液	a) フタロシアニン（重量%）	b) 分散剤／ポリマー（重量%）	c) 塩／酸（重量%）	d) 添加剤（重量%）	水（重量%）
45	1	11	54	27	–	8
46	2	10	24	55	–	11
47	4	17	48	30	–	5
48	5	7	53	31	1	8
49	6	14	49	31	–	6
50	9	10.5	27	58	–	4.5
51	12	7	26	60	–	7
52	13	19	47	26	–	8
53	14	8	46	38	–	8
54	16	14	23	55	–	8
55	18	11	14	70	–	5
56	20	9	35	51	–	5
57	21	9	55	27	3	6

【００９９】

実施例５８：

フタロシアニン化合物、塩、分散剤及びゼオライトからなる、実施例２２において製造された溶液の一部を真空中で２４時間乾燥し、そして得られた固体をラボラトリーミキサ中で粉砕した。得られた生成物を、顆粒化核として、ラボラトリー流動床造粒機［スイス国、ブーベンドルフのエアロマチック社（Ａｅｒｏｍａｔｉｃ　ＡＧ）製、ＳＴＲＥＡ－１］に移送し、そして、貫通孔を有するトレイを通って流れる温風（約６５℃）により流動化した。実施例６の溶液を、二連ノズルを使用して流動床内に連続的に噴霧した。約１２０分後、そして溶液約４０００ｇを導入後、溶液の導入を停止することにより、顆粒化を終了させた。得られた顆粒を、同一装置内で、８０℃の温風を使用して、残留水分含有率８重量％に乾燥した。生成物を排出した後、篩分けすることにより、顆粒から微粒子を除去した。平均粒径３１０μｍ及び嵩密度６８０ｇ／Ｌを有する流動性顆粒が得られた。固体物質における比率は、フタロシアニン化合物１０重量％、分散剤３４重量％、塩４７重量％及びゼオライト１重量％であった。

【０１００】

実施例５９ないし７０：

実施例５８における方法と同様の方法を使用して、実施例１ないし２２の溶液から顆粒を製造した。これらの顆粒は、平均粒径約２２０ないし３５０μｍを持ち、そして嵩密度６００ないし７５０ｇ／Ｌを有していた。前記顆粒の組成を表６に示す。

【表６】

表6:実施例59－70

実施例	以下の実施例からの溶液	a) フタロシアニン（重量%）	b) 分散剤／ポリマー（重量%）	c) 塩／酸（重量%）	d) 添加剤（重量%）	水（重量%）
59	1	11	55	27	–	7
60	3	11	12	68	–	9
61	4	17	47	30	–	6
62	5	7	53	31	1	8
63	6	14	48	31	–	7
64	9	10	26	56	–	8
65	10	9	35	45	–	11
66	12	7	25	56	–	12
67	13	20	48	26	–	6
68	14	9	48	39	–	4
69	19	6	52	34	–	8
70	21	9	55	27	3	6

【０１０１】

本発明の顆粒を含む洗浄剤製剤

実施例７１ないし８８は、洗浄剤製剤における本発明の顆粒の使用を説明するが、それらに限定されない。

【表７】

表7:実施例 71 - 80

実施例	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80
成分(重量%)										
A)										
ラウリルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
ラウリルエーテルスルホン酸のナトリウム塩(AES)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
B)										
ネオドル 23-6.5E (アルコールエトキシレート)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
C)										
ゼオライトA(珪酸ナトリウムアルミニウム	25	20	22	35	10	25		32	25	
トリポリ燐酸ナトリウム		10			30		35		5	32
D)										
過炭酸ナトリウム	20	20	20	5		20				
過硼酸ナトリウム							20		20	20
NOBS (p−ノナノイル−オキシベンゼンスルホネート)						3	3		3	
E)										
顆粒、実施例 23-70	0.03	0.01	0.01	0.02	0.02	0.005	0.02	0.005	0.01	0.02
F)										
芳香剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
セルラーゼ	1.5		1.5	1.5	1.5					
プロテアーゼ		1.5				1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ポリカルボキシレート		4				4	4	4	4	4
カルボキシメチルセルロース	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
硫酸ナトリウム	15	13	18	25	22	20	9	25	8	10
炭酸ナトリウム	10	7	10	7	7		5	13	8	6
TAED (テトラアセチル−エチレンジアミン	3	3	3	1						3

洗浄剤製剤における少量の別の添加剤（消泡剤等）及び残部水分含有率は１００％までの組成を構成する。

【表８】

表8:実施例 81 – 88

実施例	81	82	83	84	85	86	87	88
ラウリルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩	8%	8%	8%	8%	8%	8%	8%	8%
ラウリルエーテルスルホン酸のナトリウム塩(AES)	3%	3%	3%	3%	3%	3%	3%	3%
ネオドル 23-6.5E (非イオン性アルコールエトキシレート)	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%
ゼオライトA	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%
ポリカルボキシレート (コビルダー)	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%
炭酸ナトリウム	18%	18%	18%	18%	18%	18%	18%	18%
珪酸ナトリウム	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%
硫酸ナトリウム	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%
ヒドロキシエタンジホスホン酸(錯化剤)	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%
セルラーゼ	1.5%	1.5%		1.5%	1.5%		1.5%	1.5%
プロテアーゼ			1.5%			1.5%		
カルボキシメチルセルロース	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%
過硼酸ナトリウム1水和物	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%
TAED	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%
石鹸	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%
顆粒 E)	0.03	0.005	0.02	0.008	0.01	0.03	0.02	0.02

洗浄剤製剤における少量の別の添加剤及び残部水分含有率が組成を１００％までにする。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/09409

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C11D17/06 C11D3/39

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 959 123 A (CIBA SC HOLDING AG) 24 November 1999 (1999-11-24) cited in the application claims 1-26	1-43
A	US 5 916 481 A (WILLEY ALAN DAVID) 29 June 1999 (1999-06-29) claims 1-41	1-43
A	EP 0 124 478 A (CIBA GEIGY AG) 7 November 1984 (1984-11-07) cited in the application claims 16-19	1-43

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C. [X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
8 December 2003	28/01/2004

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Richards, M

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/09409

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CH 659 082 A (CIBA GEIGY AG) 31 December 1986 (1986-12-31) page 3, column 2, line 66 -page 4, column 1, line 39 page 4, column 2, line 50 - line 65	1-43
A	DE 34 30 773 A (CIBA GEIGY AG) 14 March 1985 (1985-03-14) claims 1-15	1-43
A	US 6 407 049 B1 (JEFFREYS BRIAN ET AL) 18 June 2002 (2002-06-18) examples 7-10	1-43
A	US 6 339 055 B1 (BROOKER ALAN THOMAS ET AL) 15 January 2002 (2002-01-15) claims 1-19	1-43
A	US 4 097 418 A (ROLFES THOMAS RICHARD) 27 June 1978 (1978-06-27) claim 1; examples I,II	1
A	US 4 394 125 A (HOELZLE GERD ET AL) 19 July 1983 (1983-07-19) column 7, line 44 -column 8, line 33	1
A	EP 0 899 325 A (CIBA GEIGY AG) 3 March 1999 (1999-03-03) claims 1-15	1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 03/09409

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0959123 A	24-11-1999	EP 0959123 A1	24-11-1999
		AU 756263 B2	09-01-2003
		AU 2907499 A	25-11-1999
		BR 9902091 A	18-01-2000
		CN 1236006 A ,B	24-11-1999
		US 6291412 B1	18-09-2001
US 5916481 A	29-06-1999	EG 21027 A	30-09-2000
		AT 206447 T	15-10-2001
		AU 715238 B2	20-01-2000
		AU 6500196 A	26-02-1997
		BR 9609706 A	23-03-1999
		CA 2227749 A1	13-02-1997
		CN 1197470 A	28-10-1998
		CZ 9800093 A3	17-06-1998
		DE 69615699 D1	08-11-2001
		EP 0851898 A1	08-07-1998
		ES 2166457 T3	16-04-2002
		HU 9802362 A2	01-02-1999
		JP I1510162 T	07-09-1999
		KR 262995 B1	01-09-2000
		KR 265395 B1	16-08-2000
		NZ 313026 A	28-02-2000
		PT 851898 T	28-03-2002
		TR 9800102 T1	21-05-1998
		WO 9705202 A1	13-02-1997
		ZA 9606290 A	03-03-1997
EP 0124478 A	07-11-1984	CH 654121 A5	31-01-1986
		BR 8401354 A	30-10-1984
		CA 1217333 A1	03-02-1987
		DE 3410611 A1	04-10-1984
		DE 3462341 D1	12-03-1987
		EP 0124478 A1	07-11-1984
		ES 8506068 A1	16-10-1985
		FR 2543156 A1	28-09-1984
		GB 2138809 A ,B	31-10-1984
		HK 56789 A	21-07-1989
		IT 1177603 B	26-08-1987
		JP 1900816 C	27-01-1995
		JP 6023376 B	30-03-1994
		JP 59182874 A	17-10-1984
		MX 161366 A	18-09-1990
		SG 26389 G	22-09-1989
		US 4548610 A	22-10-1985
CH 659082 A	31-12-1986	CH 659082 A5	31-12-1986
DE 3430773 A	14-03-1985	DE 3430773 A1	14-03-1985
US 6407049 B1	18-04-2002	BR 9807086 A	18-04-2000
		CN 1251128 T	19-04-2000
		EP 0968267 A2	05-01-2000
		JP 2001509194 T	10-07-2001
		WO 9832828 A2	30-07-1998
		US 2002045560 A1	18-04-2002
		ZA 9800526 A	29-07-1998

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internet Application No
PCT/EP 03/09409

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6339055 B1	15-01-2002	GB 2329397 A	24-03-1999
		AU 8881998 A	05-04-1999
		AU 8993998 A	05-04-1999
		AU 8994198 A	05-04-1999
		BR 9812483 A	19-09-2000
		BR 9812658 A	09-01-2001
		BR 9812665 A	22-08-2000
		CA 2304035 A1	25-03-1999
		CA 2304036 A1	25-03-1999
		CA 2304038 A1	25-03-1999
		CN 1278860 T	03-01-2001
		CN 1278861 T	03-01-2001
		CN 1278862 T	03-01-2001
		EP 1017774 A1	12-07-2000
		EP 1017781 A1	12-07-2000
		EP 1017782 A1	12-07-2000
		WO 9914298 A1	25-03-1999
		WO 9914303 A1	25-03-1999
		WO 9914304 A1	25-03-1999
		JP 2001516796 T	02-10-2001
		JP 2001516801 T	02-10-2001
		JP 2001516802 T	02-10-2001
		ZA 9808515 A	18-03-1999
		ZA 9808517 A	18-03-1999
		ZA 9808520 A	18-03-1999
US 4097418 A	27-06-1978	DE 2632367 A1	17-02-1977
		FR 2318924 A1	18-02-1977
		GB 1546139 A	16-05-1979
		IT 1075019 B	22-04-1985
		JP 52049208 A	20-04-1977
		NL 7608122 A	25-01-1977
US 4394125 A	19-07-1983	AR 228963 A1	13-05-1983
		AT 8407 T	15-07-1984
		AU 577441 B2	22-09-1988
		AU 5334886 A	17-07-1986
		AU 551809 B2	15-05-1986
		AU 7504481 A	18-03-1982
		BR 8105725 A	26-04-1983
		CA 1166633 A1	01-05-1984
		DE 3164735 D1	16-08-1984
		DK 26186 A ,B,	20-01-1986
		DK 33186 A ,B,	22-01-1986
		DK 396181 A ,B,	10-03-1982
		EG 14687 A	30-08-1990
		EP 0047716 A2	17-03-1982
		ES 8301261 A1	16-02-1983
		ES 8302755 A1	16-04-1983
		ES 8402335 A1	16-04-1984
		GB 2083815 A ,B	31-03-1982
		GB 2136431 A ,B	19-09-1984
		GR 75758 A1	02-08-1984
		HK 90887 A	11-12-1987
		HK 93487 A	18-12-1987
		IE 52527 B1	09-12-1987
		IE 52526 B1	09-12-1987
		IN 155696 A1	23-02-1985

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 03/09409

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4394125 A		IN 160920 A1	15-08-1987
		JP 1745816 C	25-03-1993
		JP 4032075 B	28-05-1992
		JP 57077371 A	14-05-1982
		JP 1689015 C	11-08-1992
		JP 2139477 A	29-05-1990
		JP 3055587 B	23-08-1991
		JP 1760035 C	20-05-1993
		JP 2138204 A	28-05-1990
		JP 4046922 B	31-07-1992
		KE 3751 A	02-10-1987
		KE 3752 A	02-10-1987
		KR 8801612 B1	25-08-1988
		MX 172599 B	03-01-1994
		MX 162833 B	28-06-1991
		MY 77187 A	31-12-1987
		MY 77287 A	31-12-1987
		NZ 198296 A	08-11-1985
		PH 20641 A	18-03-1987
		PT 73632 A ,B	01-10-1981
		SG 66487 G	19-02-1988
		SG 66587 G	19-02-1988
		TR 21190 A	08-12-1983
		US 4456452 A	26-06-1984
		YU 217081 A1	31-12-1983
EP 0899325 A	03-03-1999	EP 0899325 A2	03-03-1999
		AU 747856 B2	23-05-2002
		AU 8000698 A	25-02-1999
		BR 9803753 A	07-12-1999
		DE 59802506 D1	31-01-2002
		ES 2169492 T3	01-07-2002
		JP 11172575 A	29-06-1999
		NZ 331196 A	28-01-2000
		US 6583105 B1	24-06-2003
		ZA 9807302 A	15-02-1999

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	FI	テーマコード（参考）
Ｃ１１Ｄ 3/06	Ｃ１１Ｄ 3/06	
Ｃ１１Ｄ 3/08	Ｃ１１Ｄ 3/08	
Ｃ１１Ｄ 3/10	Ｃ１１Ｄ 3/10	
Ｃ１１Ｄ 3/37	Ｃ１１Ｄ 3/37	
Ｃ１１Ｄ 3/39	Ｃ１１Ｄ 3/39	
Ｃ１１Ｄ 3/395	Ｃ１１Ｄ 3/395	
Ｃ１１Ｄ 3/40	Ｃ１１Ｄ 3/40	

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100104385
弁理士 加藤 勉
(74)代理人 100109690
弁理士 小野塚 薫
(74)代理人 100131266
弁理士 ▲高▼ 昌宏
(74)代理人 100093414
弁理士 村越 祐輔
(74)代理人 100131141
弁理士 小宮 知明
(72)発明者 ドライヤー，ピエール
フランス国，エフ－６８７４０ ブロンデルシャイム，リュ デ ルアルマ ４
(72)発明者 ハイス，エルケ
ドイツ国，７９７３０ ムルグ，トーテンビュールシュトラーセ ５
(72)発明者 イルチス，ロール
フランス国，エフ－６８３６０ ソウルツ，リュ デ ブレ ８，８
(72)発明者 クヴィタ，ペトル
スイス国，ツェーハー－４１５３ ライナッハ，ビニンガーシュトラーセ ４デー
(72)発明者 メンゲ，ウルリッチ
ドイツ国，７９６３９ グレンザッハ－ヴィーレン，ブラスラー シュトラーセ ３１

Ｆターム(参考) 4H003 AB03 AB19 AB31 AC08 BA10 DA01 EA08 EA12 EA15 EA16
EA18 EA25 EA26 EA28 EB07 EB08 EB12 EB22 EB24 EB26
EB30 EB42 EC01 EC02 EC03 EE05 EE06 FA12