



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년05월25일
(11) 등록번호 10-1136843
(24) 등록일자 2012년04월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C11D 3/39 (2006.01) C11D 1/02 (2006.01)
C11D 17/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-7003844
(22) 출원일자(국제) 2003년08월26일
심사청구일자 2008년08월22일
(85) 번역문제출일자 2005년03월04일
(65) 공개번호 10-2005-0053635
(43) 공개일자 2005년06월08일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2003/009409
(87) 국제공개번호 WO 2004/022693
국제공개일자 2004년03월18일
(30) 우선권주장
02405766.3 2002년09월04일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1019880001612 B1*
US06291412 B1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
시바 홀딩 인코포레이티드
스위스연방 4057 바슬 클리벡스트라세 141
(72) 발명자
드레이어, 뎀에르
프랑스 에프 68740 블로텔샤임 뒤드 랄마 4
하이스, 엘케
독일 79730 무르크 토텐빌스트라세 5
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이태희, 백덕열

전체 청구항 수 : 총 39 항

심사관 : 최춘식

(54) 발명의 명칭 수용성 과립을 포함하는 배합물

(57) 요약

본 발명은 프탈로시아닌 화합물의 수용성 비캡슐화 과립을 포함하는 배합물, 그의 제조 방법, 및 세척제 및 세척제 첨가제 배합물에 그를 사용하기 위한 용도에 관한 것이다.

(72) 발명자

일티스, 라우레

프랑스 에프-68360 소울츠 뤼데 블레스 8, 8

크비타, 페트르

스위스 체하-4153 라이나흐 비닝거스트라세 4테

멩게, 올리히

독일 79639 그렌자흐-빌렌 술로스가세 47

특허청구의 범위

청구항 1

과립의 총 중량 기준으로, 하기 성분 a) 내지 e)를 함유하는 적어도 하나의 과립을 포함하는 배합물:

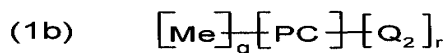
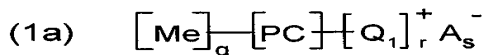
- a) 적어도 하나의 수용성 프탈로시아닌 화합물 2~50 중량%,
- b) 적어도 하나의 음이온성 분산제, 적어도 하나의 수용성 유기 중합체 또는 이들의 혼합물 10~60중량%,
- c) 적어도 하나의 무기 염, 적어도 하나의 유기 산 또는 그 염, 또는 이들의 혼합물 15~75중량%,
- d) 적어도 하나의 추가 첨가제 0~10중량%, 및
- e) 물 3~15중량%.

청구항 2

제 1항에 있어서, 과립이 프탈로시아닌 화합물로서 적어도 하나의 수용성 Zn(II) 또는 Al 프탈로시아닌 화합물을 포함하는 배합물.

청구항 3

제 1항에 있어서, 과립이 적어도 하나의 하기 일반식(1a) 또는 (1b)의 프탈로시아닌 화합물을 포함하는 배합물:



상기 식에서,

PC는 프탈로시아닌 고리 시스템이고;

Me는 Zn 또는 Al-Z₁이고;

Z₁은 할로겐화물 이온, 설페이트 이온, 질산염 이온, 아세테이트 이온 또는 히드록시 이온이고;

q는 0, 1 또는 2이고;

r은 1~4이고;

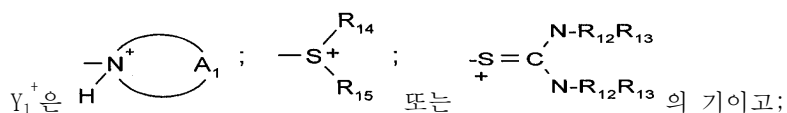
Q₁은 설포 또는 카르복시기이거나; 또는 일반식 $-SO_2X_2-R_6-X_3^+$; $-O-R_6-X_3^+$; 또는 $-(CH_2)_t-Y_1^+$ 이고;

R₆은 측쇄 또는 비측쇄 C₁-C₈ 알킬렌; 또는 1,3- 또는 1,4-페닐렌이고;

X₂는 -NH- 또는 -N-C₁-C₅- 알킬이고;

X_3^+ 은 $\begin{array}{c} R_7 \\ | \\ -N^+-R_8 \\ | \\ R_9 \end{array}$; $\begin{array}{c} R_{10} \\ | \\ -N^+-(CH_2)_u-A_1 \end{array}$; $-COCH_2-N^+-A_1$; 또는 $\begin{array}{c} R_7 \\ | \\ -COCH_2-N^+-R_8 \\ | \\ R_9 \end{array}$ 의 기이고; 그리고

R₆가 C₁-C₈ 알킬렌인 경우, X_3^+ 은 $\begin{array}{c} -N^+-A_1 \\ | \\ H \end{array}$; $\begin{array}{c} -N^+-B_1 \\ | \\ R_{11} \end{array}$; $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ | \quad | \\ N^+ \end{array}$; $\begin{array}{c} N-R_{12}R_{13} \\ | \\ -S^+=C \\ | \\ N-R_{12}R_{13} \end{array}$; 또는 $\begin{array}{c} R_{14} \\ | \\ -S^+ \\ | \\ R_{15} \end{array}$ 의 기이고;



t 는 0 또는 1이고;

R₇ 및 R₈는 서로 독립적으로 C₁-C₆ 알킬이고;

R₉는 C₁-C₆ 알킬; C₅-C₇ 시클로알킬; 또는 NR₁₁R₁₂ 이고;

R₁₀ 및 R₁₁는 서로 독립적으로 C₁-C₅ 알킬이고;

R₁₂ 및 R₁₃는 서로 독립적으로 수소 또는 C₁-C₅ 알킬이고;

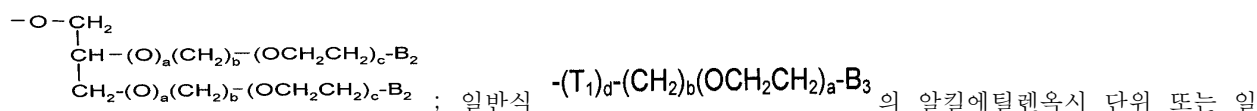
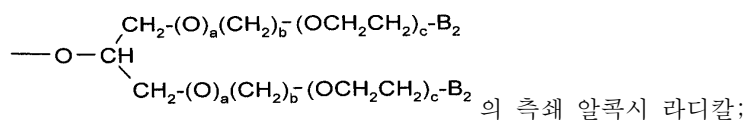
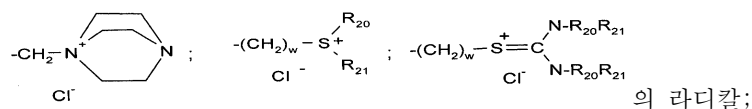
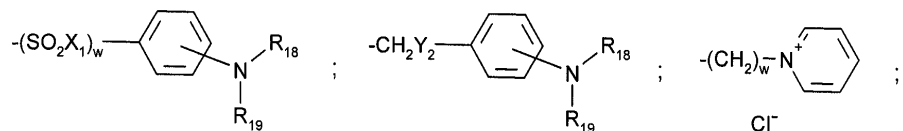
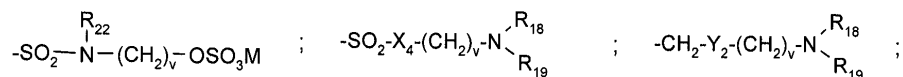
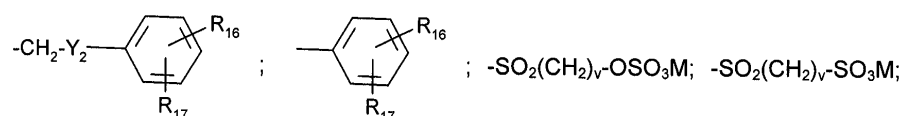
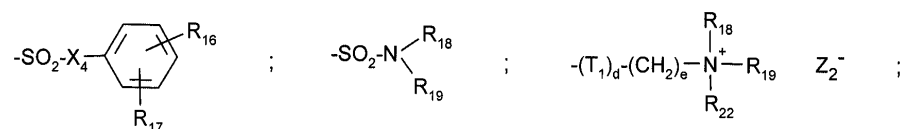
R₁₄ 및 R₁₅는 서로 독립적으로 비치환 또는 히드록시-, 시아노-, 카르복시-, C₁-C₅ 알콕시-카르보닐-, C₁-C₆ 알콕시-, 페닐-, 나프틸- 또는 피리딜-치환 C₁-C₆ 알킬이고;

u는 1 ~ 60이고;

A₁은 고리 구성 원소로서 1 또는 2 이상의 질소 원자를 함유할 수 있는 방향족 5- 내지 7-원 질소 헤테로사이클의 나머지 성분이고;

B₁은 고리 구성 원소로서 1 또는 2의 추가 질소 원자, 산소 원자, 황 원자 또는 이들 원자의 혼합물을 함유할 수 있는 포화 5- 내지 7-원 질소 헤테로사이클의 나머지 성분이고;

Q₂는 히드록시, C₁-C₂₂ 알킬; 측쇄 C₃-C₂₂ 알킬; C₂-C₂₂ 알케닐; 측쇄 C₄-C₂₂ 알케닐 또는 그 혼합물; C₁-C₂₂ 알콕시; 설폰 또는 카르복시 라디칼; 임바식



반식 COOR_{23} 의 에스테르이고;

여기서,

B_2 는 수소; 히드록시; C_1 - C_{30} 알킬; C_1 - C_{30} 알콕시; $-\text{CO}_2\text{H}$; $-\text{CH}_2\text{COOH}$; $-\text{OSO}_3^- \text{M}_1$; $-\text{OSO}_3^- \text{M}_1$; $-\text{PO}_3^{2-} \text{M}_1$; $-\text{OPO}_3^{2-} \text{M}_1$; 또는 이들의 혼합물이고;

B_3 는 수소; 히드록시; $-\text{COOH}$; $-\text{SO}_3^- \text{M}_1$; $-\text{OSO}_3^- \text{M}_1$; 또는 C_1 - C_6 알콕시이고;

M_1 은 수용성 양이온이고;

T_1 은 $-\text{O}-$; 또는 $-\text{NH}-$ 이고;

X_1 및 X_4 는 서로 독립적으로 $-\text{O}-$; $-\text{NH}-$; 또는 $-\text{N}-\text{C}_1-\text{C}_5$ 알킬이고;

R_{16} 및 R_{17} 은 서로 독립적으로 수소; 설포기 또는 그 염; 카르복시 기 또는 그염, 또는 히드록시기이고, 라디칼 R_{16} 및 R_{17} 중 적어도 하나는 설포기, 카르복시기 또는 그 염이고;

Y_2 는 $-\text{O}-$; $-\text{S}-$; $-\text{NH}-$; 또는 $-\text{N}-\text{C}_1-\text{C}_5$ 알킬이고;

R_{18} 및 R_{19} 는 서로 독립적으로 수소; C_1 - C_6 알킬; 히드록시- C_1 - C_6 알킬; 시아노- C_1 - C_6 알킬; 설포- C_1 - C_6 알킬; 카르복시- 또는 할로- C_1 - C_6 알킬; 비치환 또는 할로-, C_1 - C_4 알킬-, C_1 - C_4 알콕시-, 설포- 또는 카르복시-치환 페닐 이고; 또는 R_{18} 및 R_{19} 는 질소 원자와 함께 결합되어 고리 구성 원소로서 질소 원자나 산소 원자를 더 함유할 수 있는 포화 5- 또는 6-원 헤테로사이클 고리이고;

R_{20} 및 R_{21} 은 서로 독립적으로 C_1 - C_6 알킬 또는 아릴- C_1 - C_6 알킬 라디칼이고;

R_{22} 는 수소; 또는 비치환 또는 할로-, 히드록시-, 시아노-, 페닐-, 카르복시-, C_1 - C_6 -알콕시-카르보닐- 또는 $-\text{C}_1$ - C_6 알콕시-치환 C_1 - C_6 알킬이고;

R_{23} 은 C_1 - C_{22} 알킬; 측쇄 C_4 - C_{22} 알킬; C_1 - C_{22} 알케닐 또는 측쇄 C_4 - C_{22} 알케닐; C_3 - C_{22} 글리콜; C_1 - C_{22} 알콕시; 측쇄 C_4 - C_{22} 알콕시; 또는 이들의 혼합물이고;

M 은 수소; 또는 알칼리 금속 이온 또는 암모늄 이온이고;

Z_2^- 은 염소 이온, 브롬 이온, 알킬설페이트 이온 또는 아르알킬설페이트 이온이고;

a 는 0 또는 1이고;

b 는 0~6이고;

c 는 0~100이고;

d 는 0 또는 1이고;

e 는 0~22이고;

v 는 2~12이고;

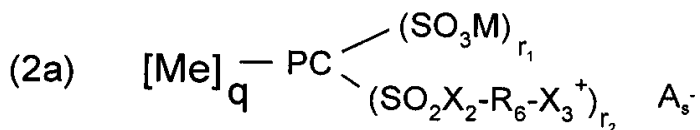
w 는 0 또는 1이고;

A^- 은 유기 또는 무기 음이온이고; 그리고

s 는 일가 음이온 A^- 인 경우에 r 과 동일하고, 다가 음이온인 경우에 r 이하이고, A_s^- 는 양 전하를 상쇄시킬 수 있는 유기 또는 무기 음이온이며, r 이 1이 아닐 때, 라디칼 Q_1 은 같거나 다를 수 있고, 그리고 프탈로시아닌 고리 시스템은 또한 용해도 증가 기를 더 함유할 수 있다.

청구항 4

제 3항에 있어서, 과립이 적어도 하나의 하기 일반식(2a) 또는 하기 일반식(3)의 프탈로시아닌 화합물을 포함하는 배합물:

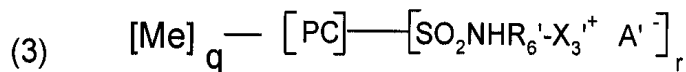


상기 식에서,

Me, q, PC, X₂, X₃ 및 R₆는 일반식(1a)에서 정의한 바와 같고;

M은 수소, 알칼리 금속 이온, 암모늄 이온 또는 아민염 이온이고; r₁ 및 r₂의 합은 1~4이고;

A_s⁻는 분자의 나머지 양전하를 정확히 상쇄하고;

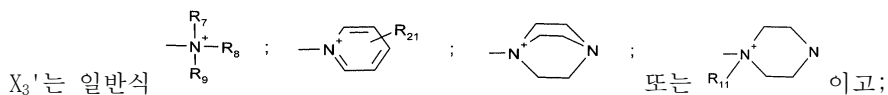


상기 식에서,

Me, q 및 PC는 일반식(1a)에서 정의한 바와 같고;

R'₆는 C₂-C₆ 알킬렌이고;

r은 1~4이고;



상기 식에서,

R₇ 및 R₈는 서로 독립적으로 비치환 또는 히드록시-, 시아노-, 할로- 또는 페닐-치환된 C₁-C₄ 알킬이고;

R₉는 R₇, 시클로헥실 또는 아미노이고;

R₁₁는 C₁-C₄ 알킬이고;

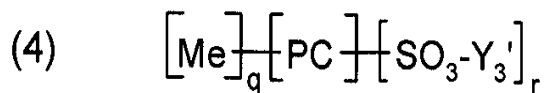
R₂₁은 C₁-C₄ 알킬; C₁-C₄ 알콕시; 할로겐; 카르복시; C₁-C₄ 알콕시-카르보닐 또는 히드록시이고;

A'⁻는 할로겐화물 이온, 알킬설페이트 이온 또는 아릴설페이트 이온이고;

r이 1보다 클 때, 라디칼 $-\text{SO}_2\text{NHR}'_6-\text{X}_3'^+\text{A}'^-$ 는 서로 같거나 다를 수 있다.

청구항 5

제 3항에 있어서, 과립이 적어도 하나의 하기 일반식(4)의 프탈로시아닌 화합물을 포함하는 배합물:



상기 식에서,

PC는 프탈로시아닌 고리 시스템이고;

Me는 Zn 또는 Al-Z₁ 이고;

Z₁은 할로젠화물 이온, 설페이트 이온, 나이트레이트 이온, 아세테이트 이온 또는 히드록시 이온이고;

q는 0, 1 또는 2이고;

Y₃'는 수소, 알칼리 금속 이온 또는 암모늄 이온이고; 그리고

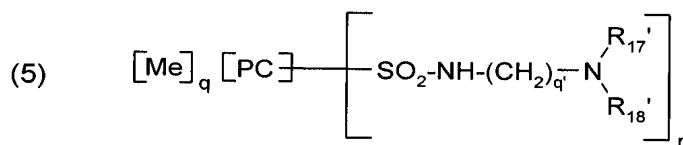
r은 1~4이다.

청구항 6

삭제

청구항 7

제 3항에 있어서, 과립이 적어도 하나의 하기 일반식(5)의 프탈로시아닌 화합물을 포함하는 배합물:



상기 식에서,

PC, Me 및 q는 일반식(4)에서 정의한 바와 같고;

R₁₇' 및 R₁₈'는 서로 독립적으로, 수소; 페닐; 설포페닐; 카르복시페닐; C₁-C₆ 알킬; 히드록시-C₁-C₆ 알킬; 시아노-C₁-C₆ 알킬; 설포-C₁-C₆ 알킬; 카르복시-C₁-C₆ 알킬 또는 할로-C₁-C₆ 알킬 또는, 질소 원자와 함께 모르폴린 고리를 형성하고;

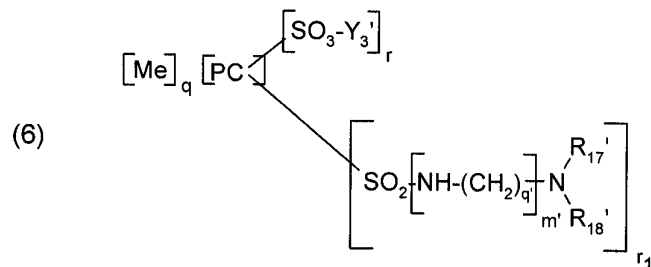
q'는 2~6이고;

r은 1~4이고;

r이 1보다 클 때, 분자 내에 존재하는 라디칼 $-SO_2-NH-(CH_2)_{q'}-N \begin{matrix} R_{17}' \\ R_{18}' \end{matrix}$ 는 서로 같거나 다를 수 있다.

청구항 8

제 3항에 있어서, 과립이 적어도 하나의 하기 일반식(6)의 프탈로시아닌 화합물을 포함하는 배합물:



상기 식에서,

PC, Me 및 q는 일반식(4)에서 정의한 바와 같고;

Y₃'는 수소, 알칼리 금속 이온 또는 암모늄 이온이고;

q'는 2~6이고;

R₁₇' 및 R₁₈'는 서로 독립적으로, 수소; 페닐; 설포페닐; 카르복시페닐; C₁-C₆ 알킬; 히드록시-C₁-C₆ 알킬; 시아노-C₁-C₆ 알킬; 설포-C₁-C₆ 알킬; 카르복시-C₁-C₆ 알킬 또는 할로-C₁-C₆ 알킬 또는, 질소 원자와 함께 모르폴린

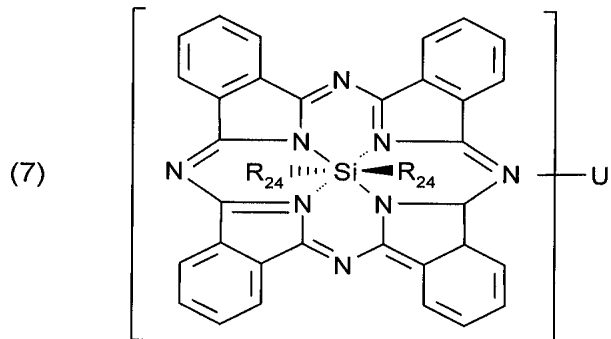
고리를 형성하고;

m'는 0 또는 1이고;

r 및 r₁은 서로 독립적으로 0.5~3.5의 수이고, r+r₁의 합은 최소 1이고 최대 4이다.

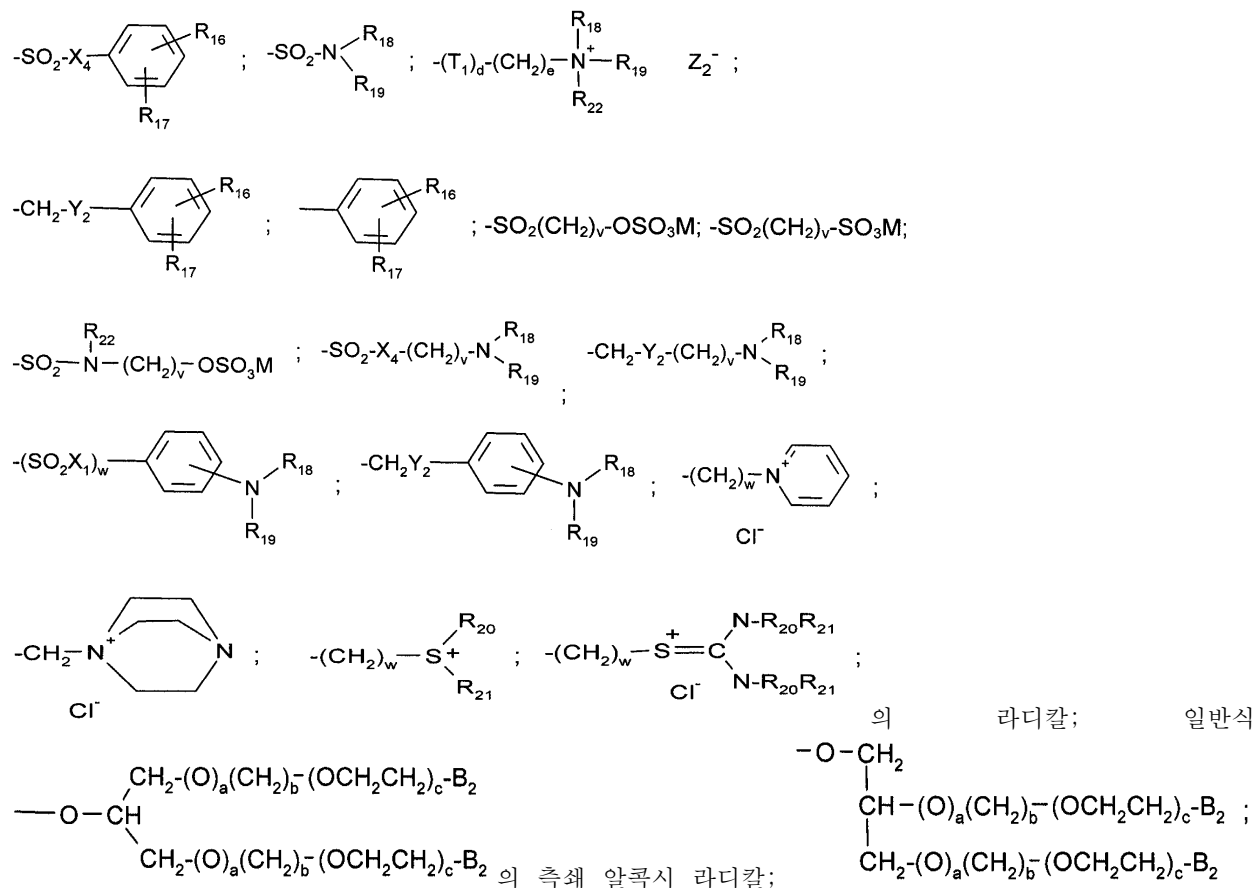
청구항 9

제 3항에 있어서, 과립이 적어도 하나의 하기 일반식(7)의 프탈로시아닌 화합물을 포함하는 배합물:



상기 식에서,

R₂₄는 히드록시, C₁-C₂₂ 알킬; 측쇄 C₄-C₂₂ 알킬; C₁-C₂₂ 알케닐; 측쇄 C₄-C₂₂ 알케닐 또는 이들의 혼합물; C₁-C₂₂ 알콕시; 설포 또는 카르복시 라디칼; 일반식



일반식 $-(\text{T}_1)_d-(\text{CH}_2)_b(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_a-\text{B}_3$ 의 알킬에틸렌옥시 단위 또는 일반식 COOR_{23} 의 에스테르이고;

U는 $[\text{Q}_1]_r^+ \text{A}_s^-$; 또는 Q_2 이고;

R₁₆, R₁₇, R₁₈, R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂, R₂₃, B₂, B₃, M, Q₁, Q₂, A_s, T₁, X₁, X₄, Y₂, Z₂⁻, a, b, c, d, e, r, v 및 w는

일반식(1a) 및 (1b)에서 정의한 바와 같다.

청구항 10

제 1항에 있어서, 과립이 적어도 하나의 프탈로시아닌 화합물 4~30 중량%를 함유하는 배합물.

청구항 11

제 1항에 있어서, 과립이 적어도 하나의 프탈로시아닌 화합물 5~20 중량%를 함유하는 배합물.

청구항 12

제 1항에 있어서, 과립이 적어도 하나의 음이온성 분산제, 적어도 하나의 수용성 유기 중합체 또는 이들의 혼합물 12~60 중량%를 함유하는 배합물.

청구항 13

제 1항에 있어서, 과립이 적어도 하나의 음이온성 분산제, 적어도 하나의 수용성 유기 중합체 또는 이들의 혼합물 12~55 중량%를 함유하는 배합물.

청구항 14

제 1항에 있어서, 과립이 음이온 분산제로서 다음으로부터 선택되는 1 이상의 축합 생성물을 포함하는 배합물: 방향족 설포산과 포름알데히드의 축합 생성물, 비치환 또는 염화 비페닐 또는 비페닐 옥시드와 임의로는 포름알데히드와 방향족 설포산의 축합 생성물, (모노-/디-)알킬나프탈렌설포네이트, 중합된 유기 설포산의 나트륨염, 중합된 알킬나프탈렌설포산의 나트륨염, 중합된 알킬벤젠설포산의 나트륨염, 알킬아릴설포네이트, 알킬 폴리글리콜 에테르 설페이트의 나트륨염, 폴리알킬화 다핵 아릴설포네이트, 아릴설포산과 히드록시아릴설포산의 메틸렌-결합 축합 생성물, 디알킬설포숙신산의 나트륨염, 알킬 디글리콜 에테르 설페이트의 나트륨염, 폴리나프탈렌-메탄설포네이트의 나트륨염, 리그노- 또는 옥시리그노-설포네이트 또는 헥테로사이클 폴리설포산.

청구항 15

제 1항에 있어서, 과립이 음이온 분산제로서 다음으로부터 선택되는 축합 생성물을 포함하는 배합물: 나프탈렌설포산과 포름알데히드의 축합 생성물, 중합된 유기 설포산의 나트륨염, (모노-/디-)알킬나프탈렌설포네이트, 폴리알킬화 다핵 아릴설포네이트, 중합된 알킬벤젠설포산의 나트륨염, 리그노설포네이트, 옥시리그노설포네이트 및 나프탈렌설포산과 폴리클로로메틸비페닐의 축합 생성물.

청구항 16

제 1항에 있어서, 과립이 수용성 중합체(반드시 필름-형성 성질을 가질 필요는 없음)로서, 젤라틴, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트와 메타크릴산(암모늄 염)의 공중합체, 폴리비닐피롤리돈, 비닐피롤리돈, 비닐 아세테이트, 비닐피롤리돈과 장쇄 올레핀과의 공중합체, 폴리(비닐피롤리돈/디메틸아미노에틸 메타크릴레이트), 비닐피롤리돈/디메틸아미노프로필 메타크릴아미드의 공중합체, 비닐피롤리돈/디메틸아미노프로필 아크릴아미드의 공중합체, 비닐피롤리돈과 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트의 4급화 공중합체, 비닐카프로락탐/비닐피롤리돈/디메틸아미노에틸 메타크릴레이트의 삼합체, 비닐피롤리돈과 메타크릴아미도프로필트리메틸암모늄 클로라이드의 공중합체, 카프로락탐/비닐피롤리돈/디메틸아미노에틸 메타크릴레이트의 삼합체, 스티렌과 아크릴산의 공중합체, 폴리카르복시산, 폴리아크릴아미드, 카르복시메틸 셀룰로오스, 히드록시메틸 셀룰로오스, 폴리비닐 알코올, 가수분해 및 비가수분해된 폴리비닐 아세테이트, 말레산과 불포화 탄화수소의 공중합체 및 상기 중합체의 혼합된 중합 생성물, 폴리에틸렌 글리콜 (MW=4,000~20,000), 에틸렌 옥시드와 프로필렌 옥시드의 공중합체(MW > 3,500), 알킬렌 옥시드의 축합 생성물(블록 중합 생성물), 비닐피롤리돈과 비닐아세테이트의 공중합체, 디아민과의 에틸렌 옥시드-프로필렌 옥시드 부가 생성물, 폴리스티렌설포산, 폴리에틸렌-설포산, 아크릴산과 설포화 스티렌의 공중합체, 검 아라빅, 히드록시프로필 메틸셀룰로오스, 나트륨 카르복시메틸 셀룰로오스, 히드록시프로필 메틸셀룰로오스 프탈레이트, 말토덱스트린, 전분, 수크로스, 락토오스, 효소 개량 및 후속 수화 설탕("Isomalt"란 상표로 구입), 케인 슈가, 폴리아스파르트산과 트라가칸트로부터 선택되는 1 이상의 화합물을 포함하는 배합물.

청구항 17

제 1항에 있어서, 과립이 수용성 중합체로서, 카르복시메틸 셀룰로오스, 폴리아크릴아미드, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐피롤리돈, 젤라틴, 가수분해된 폴리비닐 아세테이트, 비닐피롤리돈과 비닐 아세테이트의 공중합체, 말토덱스트린, 폴리아스파르트산 및 폴리아크릴레이트와 폴리메타크릴레이트로부터 선택되는 화합물을 포함하는 배합물.

청구항 18

제 1항에 있어서, 과립이 적어도 하나의 무기염, 적어도 하나의 유기 산 또는 그 염, 또는 이들의 혼합물 20 ~ 75 중량%를 함유하는 배합물.

청구항 19

제 1항에 있어서, 과립이 적어도 하나의 무기염, 적어도 하나의 유기 산 또는 그 염, 또는 이들의 혼합물 25 ~ 70 중량%를 함유하는 배합물.

청구항 20

제 19항에 있어서, 과립이 무기 염, 유기 산 또는 그 염, 또는 이들의 혼합물로서 카보네이트, 탄산수소, 포스페이트, 폴리포스페이트, 설페이트, 실리케이트, 설파이트, 보레이트, 할로겐화물, 피로포스페이트, 비치환 또는 히드록시 또는 아미노, 또는 이들의 혼합물로 치환된 탄소 원자 1~12를 갖는 지방족 카르복시산, 아미노폴리카르복실레이트, 피테이트, 포스포네이트, 아미노폴리포스포네이트, 아미노 알킬렌폴리(알킬렌포스포네이트), 폴리포스포네이트, 폴리카르복실레이트, 수용성 폴리실옥산 및 세척제 또는 세척제 첨가 배합물, 또는 이들의 혼합물에 사용된 수용성 염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물을 포함하는 배합물.

청구항 21

제 20항에 있어서, 과립이 유기 산으로서 지방족 C_2-C_{12} 폴리카르복시산 또는 그 염을 포함하는 배합물.

청구항 22

제 21항에 있어서, 과립이 유기 산으로서 옥살산, 타르타르산, 아세트산, 프로피온산, 숙신산, 말레산, 구연산, 포름산, 글루콘산, p-톨루엔설펜산, 테레프탈산, 벤조산, 프탈산, 아크릴산, 폴리아크릴산 또는 그 염, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 배합물.

청구항 23

제 1항에 있어서, 과립이 적어도 하나의 추가 첨가제 0~5 중량%를 함유하는 배합물.

청구항 24

제 23항에 있어서, 과립이 습윤제, 분산제, 충전제, 비수용성 또는 수용성 염료 또는 안료, 또는 분해 촉진제, 광택제, 제올라이트, 활석, 분말 셀룰로오스, 섬유질 셀룰로오스, 미세결정 셀룰로오스, 카올린, TiO_2 , SiO_2 , 마그네슘 트리실리케이트 또는 이들의 혼합물을 포함하는 배합물.

청구항 25

제 1항에 있어서, 과립이, 과립 총 중량 기준으로, 다음 a) 내지 e)로 이루어진 배합물:

- a) 제 2항에서 규정된 적어도 하나의 수용성 프탈로시아닌 화합물 4~30 중량%,
- b) 제 14항에서 규정된 적어도 하나의 음이온성 분산제, 적어도 하나의 수용성 유기 중합체 또는 이들의 혼합물 12~60 중량%,
- c) 제 20항에서 규정된 적어도 하나의 무기염, 적어도 하나의 유기 산 또는 그 염, 또는 이들의 혼합물 20~75 중량%,
- d) 제 24항에서 규정된 적어도 하나의 추가 첨가제 0~5 중량%, 및

e) 물 3~15 중량%.

청구항 26

제 1항에 있어서, 과립이, 과립 총 중량 기준으로, 다음 a) 내지 e)로 이루어진 배합물:

- a) 제 2항에서 규정된 적어도 하나의 수용성 프탈로시아닌 화합물 5~20 중량%,
- b) 제 14항에서 규정된 적어도 하나의 음이온성 분산제, 적어도 하나의 수용성 유기 중합체 또는 이들의 혼합물 12~55 중량%,
- c) 제 20항에서 규정된 적어도 하나의 무기염, 적어도 하나의 유기 산 또는 그 염, 또는 이들의 혼합물 25~70 중량%,
- d) 제 24항에서 규정된 적어도 하나의 추가 첨가제 0~5 중량%, 및
- e) 물 3~15 중량%.

청구항 27

제 1항에 있어서, 과립이, 과립 총 중량 기준으로, 다음 a) 내지 e) 또는 이들의 혼합물로 이루어진 배합물:

- a) 상기에서 정의한 일반식(2a), (3), (4), (5), (6) 또는 (7)의 적어도 하나의 수용성 프탈로시아닌 화합물 또는 이들의 혼합물 2~50 중량%,
- b) 나프탈렌설포산과 포름알데히드의 축합 생성물, 중합된 유기 설포산의 나트륨염, (모노-/디-)알킬나프탈렌설포네이트, 폴리알킬화 다핵 아릴설포네이트, 중합된 알킬벤젠설포산의 나트륨염, 리그노설포네이트, 옥시리그노설포네이트 및 나프탈렌설포산과 폴리클로로메틸비페닐의 축합 생성물로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 음이온성 분산제; 및
- 카르복시메틸 셀룰로오스, 폴리아크릴아미드, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐피롤리돈, 젤라틴, 가수분해된 폴리비닐 아세테이트, 비닐피롤리돈과 비닐 아세테이트의 공중합체, 말토덱스트린, 폴리아스파르트산, 폴리아크릴레이트 및 폴리메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 수용성 유기 중합체 10~60 중량%,
- c) 카보네이트, 탄산수소, 포스페이트, 폴리포스페이트, 설페이트, 실리케이트, 설파이트, 보레이트, 할로젠 화물, 피로포스페이트, 히드록시, 아미노 또는 이들의 혼합물로 치환되거나 비치환된 총 1~12의 탄소 원자를 갖는 지방족 카르복시산, 아미노폴리카르복실레이트, 피테이트, 포스포네이트, 아미노폴리포스포네이트, 아미노알킬렌폴리(알킬렌포스포네이트), 폴리포스포네이트, 폴리카르복실레이트, 수용성 폴리실옥산, 및 세척제 또는 세척제 첨가 배합물에 사용되는 수용성 염으로 이루어진 군으로부터 선택된, 적어도 하나의 무기염, 적어도 하나의 유기 산 또는 그 염, 또는 이들의 혼합물 15~75 중량%,
- d) 습윤제, 분산제, 충전제, 비수용성 또는 수용성 염료 또는 안료, 분해 촉진제, 광택제, 알루미늄 실리케이트, 활석, 카올린, TiO_2 , SiO_2 및 마그네슘 트리실리케이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 추가 첨가제 0~10 중량%, 및
- e) 물 3~15 중량%.

청구항 28

제 1항에 있어서, 과립이 평균 입경 $500\mu m$ 미만을 갖는 배합물.

청구항 29

제 1항에 있어서, 과립이 평균 입경 $40\sim 400\mu m$ 을 갖는 배합물.

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

제 1항에 있어서, 하기 성분 I), II), III), IV), V) 및 VI)으로 이루어진 세척제 배합물:

- I) 세척제 배합물의 총 중량 기준으로, A)적어도 하나의 음이온성 계면활성제, B)적어도 하나의 비이온성 계면활성제 또는 이들의 혼합물 5~70%,
- II) 세척제 배합물의 총 중량 기준으로, C)적어도 하나의 증량제 물질 5~60%,
- III) 세척제 배합물의 총 중량 기준으로, D) 적어도 하나의 과산화물 및 임의적으로는 적어도 하나의 활성화제 0~30%,
- IV) E)제 1항에서 규정된 적어도 하나의 과립 0.001~1%,
- V) F)적어도 하나의 추가 첨가제 0~60 %, 및
- VI) G) 물 0~5%.

청구항 34

제 33항에 있어서, 하기 성분 I), II), III), IV), V) 및 VI)으로 이루어진 세척제 배합물:

- I) A)알킬 라디칼에 탄소 원자 9~15개를 갖는 알킬벤젠설포네이트; 알킬 라디칼에 탄소 원자 6~16개를 갖는 알킬나프탈렌설포네이트; 및 일반식 $R-CO-N(R_1)-CH_2COOM_1$ 의 알칼리 금속 사르코시네이트(여기서 R은 알킬 또는 알케닐 라디칼에 탄소 원자 8~18을 갖는 알킬 또는 알케닐이고, R_1 은 C_1-C_4 알킬이고, M_1 은 알칼리 금속 임)로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 음이온성 계면활성제, 및
- B)에틸렌 옥시드 3~8몰과 탄소 원자 9~15를 갖는 1급 알코올 1몰의 축합 생성물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 비이온성 계면활성제 또는 이들의 혼합물 5~70%,
- II) C)알칼리 금속 포스페이트; 카보네이트, 탄산수소, 실리케이트, 알루미늄 실리케이트; 폴리카르복실레이트; 폴리카르복시산; 유기 포스포네이트 및 아미노알킬렌폴리(알킬렌포스포네이트)로 이루어진 군으로부터 선택된 증량제 물질 5~60%,
- III) D) 유기 모노- 또는 폴리-과산화물; 유기 과산 및 그 염; 과황산염; 과붕산염; 과탄산염 및 과규산염으로 이루어진 군으로부터 선택된 과산화물 0~30%,
- IV) E) 다음 성분 a) 내지 e)를 함유하는 과립 0.001~1%:
 - a) 상기 정의한 일반식(2a), (3), (4), (5), (6) 또는 (7)의 적어도 하나의 수용성 프탈로시아닌 화합물 또는 이들의 혼합물 2~50 중량%,
 - b) 나프탈렌설포닉산과 포름알데히드의 축합 생성물, 중합된 유기 설포닉산의 나트륨염, (모노-/디-)알킬 나프탈렌설포네이트, 폴리알킬화 다핵 아릴설포네이트, 중합된 알킬벤젠설포닉산의 나트륨염, 리그노설포네이트, 옥시리그노설포네이트 및 나프탈렌설포닉산과 폴리클로로메틸비페닐과의 축합 생성물로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 음이온성 분산제; 및
 - 카르복시메틸 셀룰로오스, 폴리아크릴아미드, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐피롤리돈, 젤라틴, 가수분해된 폴리비닐 아세테이트, 비닐피롤리돈과 비닐 아세테이트의 공중합체, 말토덱스트린, 폴리아스파르트산, 폴리아크릴레이트 및 폴리메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 수용성 유기 중합체 또는 이들의 혼합물 10~60 중량%,
 - c) 카보네이트, 탄산수소, 포스페이트, 폴리포스페이트, 설페이트, 실리케이트, 설파이트, 보레이트, 할로겐화물, 피로포스페이트, 히드록시, 아미노 또는 이들의 혼합물로 치환되거나 비치환된 총 1~12의 탄소 원자를 갖는 지방족 카르복시산, 아미노폴리카르복실레이트, 피테이트, 포스포네이트, 아미노폴리포스포네이트, 아미노알킬렌폴리(알킬렌포스포네이트), 폴리포스포네이트, 폴리카르복실레이트, 수용성 폴리실옥산, 및 세척제, 세척제 첨가 배합물 또는 이들의 혼합물에 사용되는 수용성 염으로 이루어진 군으로부터 선택된, 적

어도 하나의 무기염, 적어도 하나의 유기 산 또는 그 염 또는 이들의 혼합물 15~75 중량%,

d) 습윤제, 분산제, 충전제, 비수용성 또는 수용성 염료 또는 안료, 분해 촉진제, 광택제, 알루미늄 실리케이트, 활석, 카올린, TiO_2 , SiO_2 및 마그네슘 트리실리케이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 추가 첨가제 0~10 중량%, 및

e) 물 3~15 중량%,

V) F) 광택제, 먼지용 현탁제, pH 조절제, 거품 조절제, 분무 건조 및 과립화 성질을 조절하는 염, 향료, 대전 방지제, 식물 컨디셔너, 효소, 표백제, 안료, 토닝제, 직물을 세척하는 동안 세척 조건 하에서 식물로부터 방출된 세척액 중의 염료에 의해 야기되는 얼룩을 방지하는 중합체, 및 과불산염 활성화제로 이루어진 군으로부터 선택된 추가 첨가제 0~60 %, 및

VI) G) 물 0~5%.

청구항 35

먼저 프탈로시아닌 화합물의 수용액을 제조하고; 여기에 음이온성 분산제, 음이온성 중합체 또는 중합체 용액, 염 또는 이들의 혼합물 및 필요한 경우, 추가 첨가제를 첨가한 다음; 균일한 용액(또는 현탁액)이 얻어질 때까지 교반한 후; 잔류량을 제외한 모든 물을 건조 단계에서 수용액으로부터 제거하여 고체 입자(과립)이 동시에 형성되는 제 1항에 따른 과립을 제조하는 방법.

청구항 36

제 35항에 있어서, 물의 제거가 분무-건조에 의해 실시되는, 과립의 제조 방법.

청구항 37

제 35항에 있어서, 물의 제거가 고체 물질의 미립자를 분무 영역으로 직접 순환시킴과 동시에 분무-건조에 의해 실시되는, 과립의 제조 방법.

청구항 38

제 35항에 있어서, 물의 제거가 유동 분무-건조기에서 실시되는, 과립의 제조 방법.

청구항 39

제 35항에 있어서, 물의 제거가 유동 상 과립화기에서 실시되는, 과립의 제조 방법.

청구항 40

제 35항에 있어서, 멤브레인 분리 공정에 의해 유기 부생물이 정제된 프탈로시아닌 용액이 사용되는, 과립의 제조 방법.

청구항 41

과립이 에톡실화 스테아릴디페닐옥시에틸디에틸트리아민을 함유하지 않는 제 1항에 규정된 과립.

청구항 42

제 41항에 있어서, 캡슐화되지 않고, 균일한 분포의 성분을 갖는 과립.

청구항 43

제 1항에 따른 배합물을 사용하여 직물을 처리하는 방법.

명세서

기술분야

본 발명은 프탈로시아닌 화합물의 수용성 비캡슐화 과립을 포함하는 배합물, 그의 제조방법, 및 세척제 및 세척제 첨가 배합물에 사용하기 위한 그의 용도에 관한 것이다.

[0002] 본 발명에 따른 배합물은 액체, 고체, 페이스트 형태 또는 겔 형태를 가질 수 있다. 배합물, 특히 세척제 조성물뿐만 아니라 세척제 첨가제 또는 첨가제 농축물, 이를테면 전처리제 및/또는 후처리제, 얼룩 제거 염, 세척 분말 촉진제, 섬유 컨디셔너, 표백제, UV-보호 촉진제 등은 통상의 공지된 형태, 특히 분말, (슈퍼)콤팩트 분말 형태, 단일 또는 다층 정제(탭), 바, 블록, 시트 또는 페이스트 형태, 또는 캡슐이나 주머니에 사용된 페이스트, 겔 또는 액체 형태로 제조될 수 있다.

[0003] 또한, 분말은 적당한 주머니에 사용될 수 있다.

[0004] 수용성 프탈로시아닌 화합물, 특히 아연 및 알루미늄 프탈로시아닌 설프네이트는 세척제 제제에서 광활성화제로서 자주 사용된다.

배 경 기 술

[0005] EP 333 270호에서는 적어도 38%의 캡슐화 물질을 포함하는 프탈로시아닌 광활성화제의 고체 마이크로캡슐에 대해서 기재하고 있다.

[0006] EP 959 123호에서는 수용성 유기 중합체와 관련하여 음이온성 분산제를 기본으로 한 과립에 대해서 기재하고 있다.

[0007] EP 323 407호에서는 활성 성분을 포함하는 캡슐화 과립에 대해서 기재하고 있다.

[0008] EP 124 478호에서는 광활성화제의 원료 용액을 개량된 멤브레인에 통과시킨 후, 그 결과 얻어진 농축된 수용액을 온화한 건조 공정에 도입하는 것을 포함하는 고체 광활성화제 제제의 제조 방법에 대해서 기재하고 있다.

[0009] EP 236 270호에서는 활성 물질을 포함하고 평균 직경이 0.5~1.0 mm인 구조물의 제조 방법 및 스펙클(speckle)로서 그들의 용도에 대해서 기재하고 있다.

[0010] 그러나, 이러한 광활성화제는 물에 너무 느리게 용해함으로 인해, 특히 세정 용액을 부적절하게 혼합할 때 착색된 광활성화제가 세탁물을 얼룩지게 하기 때문에 종종 문제를 일으킨다.

[0011] 프탈로시아닌 화합물의 과립이 물에 용해하는 속도가 신규 조성물에 의해 더욱 개선될 수 있다는 사실을 알아냈다. 이는 적어도 하나의 무기 염 및/또는 적어도 하나의 저분자량 유기 산의 첨가에 의해 달성된다. 이들의 높은 용해 속도에도 불구하고, 사실상 균질인 성분의 이러한 비캡슐화 과립은 비이온성 계면활성제(NIO 계면활성제)에 대한 내구성이 높다.

발명의 상세한 설명

[0012] 따라서, 본 발명은 다음을 함유하는 적어도 하나의 과립을 포함하는 배합물에 관한 것이다:

[0013] a) 과립의 총 중량을 기준으로, 적어도 하나의 수용성 프탈로시아닌 화합물 2~50 중량%,

[0014] b) 과립의 총 중량을 기준으로, 적어도 하나의 음이온성 분산제 및/또는 적어도 하나의 수용성 유기 중합체 10~60 중량%,

[0015] c) 과립의 총 중량을 기준으로, 적어도 하나의 무기염 및/또는 적어도 하나의 저분자량 유기 산 또는 그 염 15~75 중량%,

[0016] d) 과립의 총 중량을 기준으로, 적어도 하나의 추가 첨가제 0~10 중량%,

[0017] e) 과립의 총 중량을 기준으로, 물 3~15 중량%.

[0018] 성분 a)~e)의 중량 % 합은 항상 100%이다.

[0019] 본 발명에 따른 배합물은 또한 서로 다른 조성을 갖는 과립의 혼합물을 포함할 수 있고, 본 발명의 조성물을 갖지않는 과립이 혼합물에 사용될 수 있다.

[0020] 본 발명에 따른 배합물 중의 과립은 캡슐화되지 않고 사실상 균질의 성분 분포를 갖는다.

[0021] 과립용 프탈로시아닌 화합물로서, 중앙 원자로서 2가-, 3가- 또는 4가- 금속과의 프탈로시아닌 복합체(d^0 또는 d^{10} 구조를 갖는 복합체)를 고려한다.

[0022] 이러한 복합체는 특히 수용성 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) 및 Hf(VI) 프탈로시아닌이고, 알루미늄 및 아연 프탈로시아닌이 특히 바람직하다.

[0023] 본 발명에 따른 배합물의 과립은 적어도 하나의 하기 일반식(1a) 또는 (1b)의 프탈로시아닌 화합물을 포함할 수 있다:



[0026] 상기 식에서,

[0027] PC는 프탈로시아닌 고리 시스템이고;

[0028] Me는 Zn; Fe(II); Ca; Mg; Na; K; Al-Z1; Si(IV); P(V); Ti(IV); Ge(IV); Cr(VI); Ga(III); Zr(IV); In(III); Sn(IV) 또는 Hf(VI)이고;

[0029] Z1은 할로겐화물 이온, 설페이트 이온, 질산염 이온, 아세테이트 이온 또는 히드록시 이온이고;

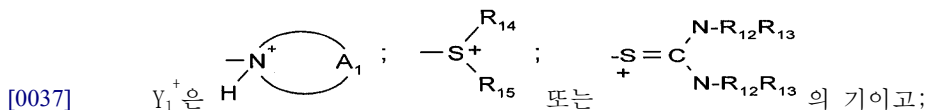
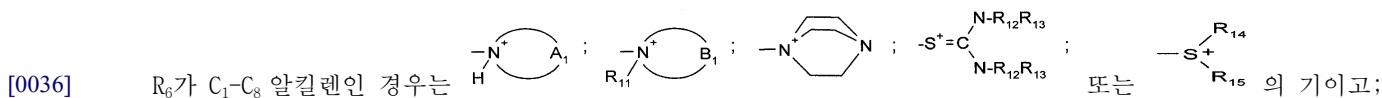
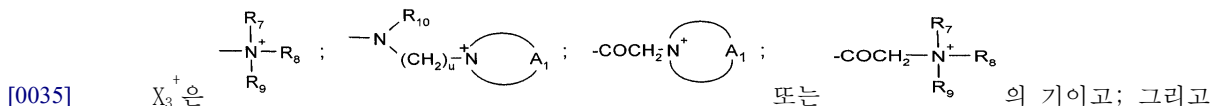
[0030] q는 0, 1 또는 2이고;

[0031] r은 1~4이고;

[0032] Q1은 설포 또는 카르복시기이거나; 또는 일반식 $-\text{SO}_2\text{X}_2-\text{R}_6-\text{X}_3^+$; $-\text{O}-\text{R}_6-\text{X}_3^+$; 또는 $-(\text{CH}_2)_t-\text{Y}_1^+$ 이고;

[0033] R6은 측쇄 또는 비측쇄 C1-C8 알킬렌; 또는 1,3- 또는 1,4-페닐렌이고;

[0034] X2는 -NH- 또는 -N-C1-C5 알킬이고;



[0038] t는 0 또는 1이고;

[0039] R7 및 R8는 서로 독립적으로 C1-C6 알킬이고;

[0040] R9는 C1-C6 알킬; C5-C7 시클로알킬; 또는 NR11R12 이고;

[0041] R10 및 R11는 서로 독립적으로 C1-C5 알킬이고;

[0042] R12 및 R13는 서로 독립적으로 수소 또는 C1-C5 알킬이고;

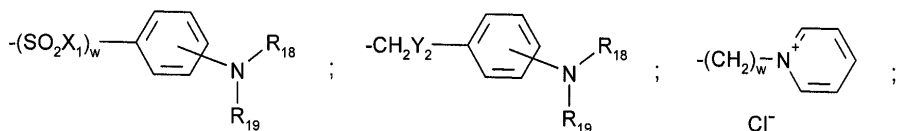
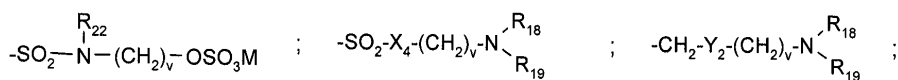
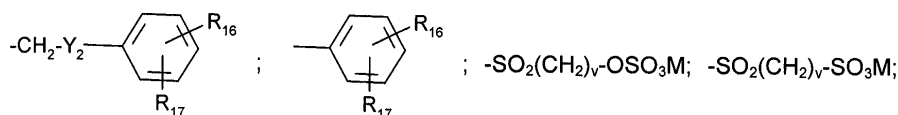
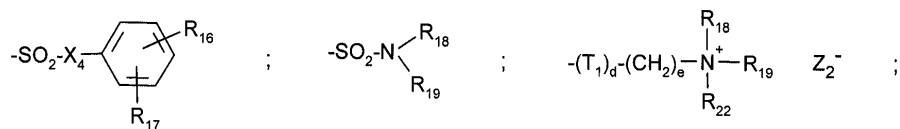
[0043] R14 및 R15는 서로 독립적으로 비치환 또는 히드록시-, 시아노-, 카르복시-, C1-C5 알콕시-카르보닐-, C1-C6 알콕시-, 페닐-, 나프틸- 또는 피리딜-치환 C1-C6 알킬이고;

[0044] u는 1~6이고;

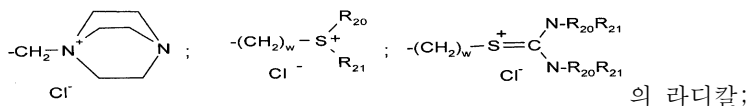
[0045] A₁은 고리 구성 원소로서 1 또는 2 이상의 질소 원자를 함유할 수 있는 방향족 5- 내지 7-원 질소 헤테로사이클의 나머지와;

[0046] B₁은 고리 구성 원소로서 1 또는 2 이상의 질소, 산소 및/또는 황 원자를 함유할 수 있는 포화 5- 내지 7-원 질소 헤테로사이클의 나머지와;

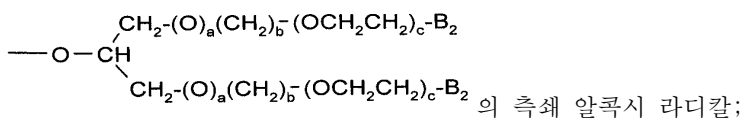
[0047] Q₂는 히드록시, C₁-C₂₂ 알킬; 측쇄 C₃-C₂₂ 알킬; C₂-C₂₂ 알케닐; 측쇄 C₄-C₂₂ 알케닐 또는 그 혼합물; C₁-C₂₂ 알콕시; 설포 또는 카르복시 라디칼; 일반식



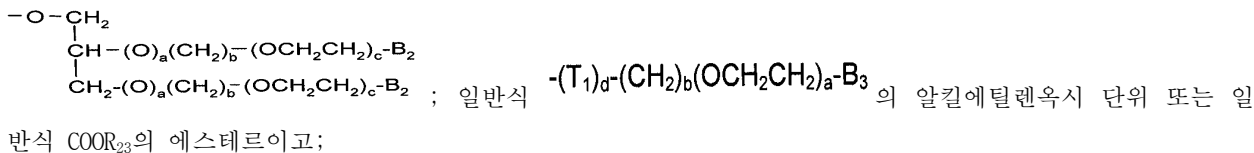
[0048]



[0049]



[0050]



[0051]

[0052]

[0053] B₂는 수소; 히드록시; C₁-C₃₀ 알킬; C₁-C₃₀ 알콕시; -CO₂H; -CH₂COOH; -OSO₃⁻M₁; -OSO₃⁻M₁; -PO₃²⁻M₁; -OPO₃²⁻M₁; 또는 이들의 혼합물이고;

[0054]

[0055]

[0056]

[0057]

[0058] R₁₆ 및 R₁₇은 서로 독립적으로 수소; 설포기 또는 그 염; 카르복시 기 또는 그 염, 또는 히드록시기이고, 라디칼 R₁₆ 및 R₁₇중 적어도 하나는 설포기, 카르복시기 또는 그 염이고;

- [0059] Y_2 는 -O-; -S-; -NH-; 또는 -N-C₁-C₅ 알킬이고;
- [0060] R₁₈ 및 R₁₉는 서로 독립적으로 수소; C₁-C₆ 알킬; 히드록시-C₁-C₆ 알킬; 시아노-C₁-C₆ 알킬; 설포-C₁-C₆ 알킬; 카르복시- 또는 할로-C₁-C₆ 알킬; 비치환 또는 할로-, C₁-C₄ 알킬-, C₁-C₄ 알콕시-, 설포- 또는 카르복시-치환 페닐이고; 또는 R₁₈ 및 R₁₉는 질소 원자와 함께 결합되어 고리 구성 원소로서 질소 원자나 산소 원자를 더 함유할 수 있는 포화 5- 또는 6-원 헤테로사이클 고리이고;
- [0061] R₂₀ 및 R₂₁은 서로 독립적으로 C₁-C₆ 알킬 또는 아릴-C₁-C₆ 알킬 라디칼이고;
- [0062] R₂₂는 수소; 또는 비치환 또는 할로-, 히드록시-, 시아노-, 페닐-, 카르복시-, C₁-C₆-알콕시-카르보닐- 또는 -C₁-C₆ 알콕시-치환 C₁-C₆ 알킬이고;
- [0063] R₂₃은 C₁-C₂₂ 알킬; 측쇄 C₄-C₂₂ 알킬; C₁-C₂₂ 알케닐 또는 측쇄 C₄-C₂₂ 알케닐; C₃-C₂₂ 글리콜; C₁-C₂₂ 알콕시; 측쇄 C₄-C₂₂ 알콕시; 또는 이들의 혼합물이고;
- [0064] M은 수소; 또는 알칼리 금속 이온 또는 암모늄 이온이고;
- [0065] Z₂⁻은 염소 이온, 브롬 이온, 알킬설페이트 이온 또는 아르알킬설페이트 이온이고;
- [0066] a는 0 또는 1이고;
- [0067] b는 0~6이고;
- [0068] c는 0~100이고;
- [0069] d는 0 또는 1이고;
- [0070] e는 0~22이고;
- [0071] v는 2~12이고;
- [0072] w는 0 또는 1이고;
- [0073] A⁻은 유기 또는 무기 음이온이고; 그리고
- [0074] s는 일가 음이온 A⁻인 경우에 r과 동일하고, 다가 음이온인 경우에 r 이하이고, A_s⁻는 양 전하를 상쇄시킬 필요가 있으며, r이 1이 아닐 때, 라디칼 Q₁은 같거나 다를 수 있고, 그리고 프탈로시아닌 고리 시스템은 또한 용해도 증가 기를 더 함유할 수 있다.
- [0075] 일반식(1a) 및 (1b)에 나타나 있고, 같거나 다를 수 있는 치환체 Q₁ 및 Q₂의 수는 1~8이고, 프탈로시아닌과 일반적으로 결합되어 있는 바와같이 그 수는 전체 수(치환도)일 필요는 없다. 그렇지 않으면, 비 양 이온성 치환체가 또한 존재하고, 이 비치환된 치환체와 양 이온성 치환체의 합은 1~4이다. 분자 내에 존재할 필요가 있는 치환체의 최소 수는 형성된 분자의 수용성에 의해 지배를 받는다. 적당한 용해도는 용해하는 프탈로시아닌 화합물의 양이 섬유 상에 광역학적으로 촉매화된 산화를 야기하는 데 충분할 때 얻어진다. 0.01 mg/l 정도로 낮은 용해도가 충분하지만, 일반적으로 0.001~1 g/l의 용해도가 적당하다.
- [0076] 할로젠은 불소, 브롬 또는 특히 염소이다.

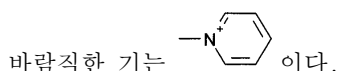


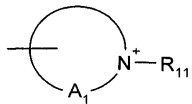
- [0077] 기로서, 특히 다음과 같은 것을 고려할 수 있다:



- [0078]

- [0079]

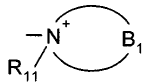




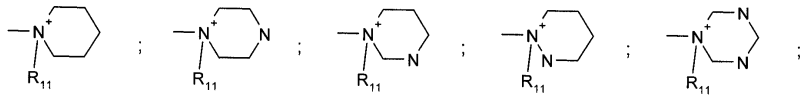
[0080] 기 내의 헤테로사이클 고리로서는 마찬가지로 상기 언급한 기들을 고려할 수 있으나, 나머지 치환체에 대한 결합은 탄소 원자에 의해 이루어진다.

[0081] 모든 치환체에서, 페닐, 나프틸 및 방향족 헤테로 고리는 1 또는 2 이상의 라디칼, 예를 들면 C₁-C₆ 알킬, C₁-C₆ 알콕시, 할로젠, 카르복시, C₁-C₆ 알콕시-카르보닐, 히드록시, 아미노, 시아노, 설폰, 설폰아미도 등에 의해 치환될 수 있다.

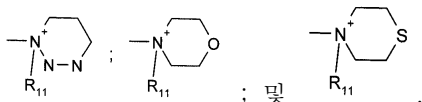
[0082] 바람직한 치환체는 C₁-C₆ 알킬, C₁-C₆ 알콕시, 할로젠, 카르복시, C₁-C₆ 알콕시-카르보닐 및 히드록시이다.



[0083] 기로서는, 특히 다음과 같은 것을 고려할 수 있다:



[0084]



[0085]

[0086] 여기서 R₁₁은 상기에서 정의한 바와 같으며, 특히 CH₃ 또는 CH₂CH₃이다.

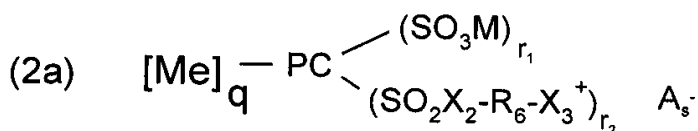
[0087] 또한, 상술한 모든 질소 헤테로사이클은 고리 내에 있는 탄소 원자나 또 다른 질소 원자에서 알킬기로 치환될 수 있고, 바람직한 것은 알킬기로서 메틸기이다.

[0088] 일반식(1a)에서 A_s⁻는 분자의 나머지 양전하에 대한 반대 이온으로서 어떠한 원하는 음이온이 될 수 있다. 그것은 제조 공정(4급화)에 일반적으로 도입되며, 이 경우에 할로젠 이온, 알킬설페이트 이온 또는 아릴설페이트 이온이 바람직하다. 아릴설페이트 이온 중에서 페닐설포네이트, p-톨일설포네이트 및 p-클로로페닐설포네이트 이온으로 이루어져야 한다. 그러나, 음이온은 공지의 방법으로 쉽게 교환될 수 있기 때문에, 또한 어떠한 다른 음이온도 음이온으로서 작용할 수 있다. 따라서, A_s⁻는 설페이트, 설파이트, 카보네이트, 포스페이트, 나이트레이트, 아세테이트, 옥살레이트, 시트레이트 또는 락테이트 이온이나 유기 카르복시산의 또 다른 음이온일 수 있다. 일가 음이온인 경우에, 지수 s는 r과 동일하다. 다가 음이온인 경우에, s는 r이하이지만, 조건에 따라서는 분자의 나머지 양전하를 정확히 상쇄하여야 한다.

[0089] C₁-C₆ 알킬 및 C₁-C₆ 알콕시는 각각 직쇄 또는 측쇄 알킬 및 알콕시 라디칼, 예를 들면 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 2차 부틸, 3차 부틸, 아밀, 이소아밀, 3차 아밀 또는 헥실, 및 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, 2차 부톡시, 3차 부톡시, 아밀옥시, 이소아밀옥시, 3차 아밀옥시 또는 헥실옥시이다.

[0090] C₂-C₂₂ 알케닐은 이를테면 알릴, 메탈릴, 이소프로페닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 이소부테닐, n-펜타-2,4-디에닐, 3-메틸-부트-2-에닐, n-옥트-2-에닐, n-도데스-2-에닐, 이소도데세닐, n-도데세스-2-에닐 또는 n-옥타데스-4-에닐을 의미한다.

[0091] 과립 중 일반식(1a)의 바람직한 프탈로시아닌 화합물은 다음 일반식(2a)에 해당한다:



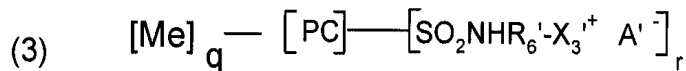
[0092]

[0093] 상기 식에서,

[0094] Me, q, PC, X₂, X₃ 및 R₆는 일반식(1a)에서 정의한 바와 같고;

[0095] M은 수소, 알칼리 금속 이온, 암모늄 이온 또는 아민염 이온이고; r₁ 및 r₂의 합은 1~4이고;

[0096] A_s⁻는 분자의 나머지 양전하를 정확히 상쇄하고, 특히 하기 일반식(3)에 해당하고:



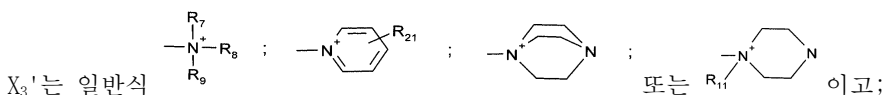
[0097]

상기 식에서,

[0099] Me, q 및 PC는 일반식(1a)에서 정의한 바와 같고;

[0100] R₆'는 C₂-C₆ 알킬렌이고;

[0101] r은 1~4이고;



[0103] 상기 식에서,

[0104] R₇ 및 R₈는 서로 독립적으로 비치환 또는 히드록시-, 시아노-, 할로- 또는 페닐-치환된 C₁-C₄ 알킬이고;

[0105] R₉는 R₇, 시클로헥실 또는 아미노이고;

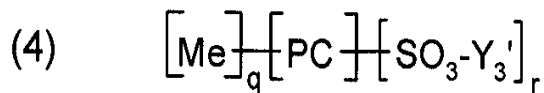
[0106] R₁₁는 C₁-C₄ 알킬이고;

[0107] R₂₁은 C₁-C₄ 알킬; C₁-C₄ 알콕시; 할로젠; 카르복시; C₁-C₄ 알콕시-카르보닐 또는 히드록시이고;

[0108] A'⁻는 할로겐화물 이온, 알킬설페이트 이온 또는 아릴설페이트 이온이고;

[0109] 라디칼 $-\text{SO}_2\text{NHR}'_6 - \text{X}_3'^+ \text{A}'^-$ 는 같거나 다를 수 있다.

[0110] 본 발명에 따른 배합물의 과립에 사용될 수 있는 또 다른 프탈로시아닌 화합물은 다음 일반식(4)에 해당된다:



[0111]

상기 식에서,

[0113] PC는 프탈로시아닌 고리 시스템이고;

[0114] Me는 Zn; Fe(II); Ca; Mg; Na; K; Al-Z₁; Si(IV); P(V); Ti(IV); Ge(IV); Cr(VI); Ga(III); Zr(IV); In(III); Sn(IV) 또는 Hf(VI)이고;

[0115] Z₁은 할로겐화물 이온, 설페이트 이온, 나이트레이트 이온, 아세테이트 이온 또는 히드록시 이온이고;

[0116] q는 0, 1 또는 2이고;

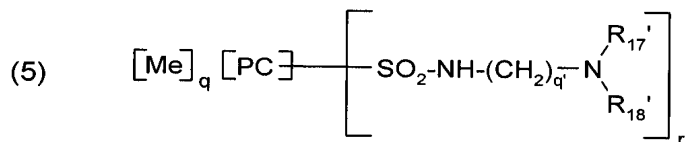
[0117] Y₃'는 수소, 알칼리 금속 이온 또는 암모늄 이온이고; 그리고

[0118] r은 1~4이다.

[0119] 이들 중에서, 특히 바람직한 것은 Me가 Zn 또는 Al-Z₁이고; Z₁이 할로겐화물 이온, 설페이트 이온, 질산염 이온, 아세테이트 이온 또는 히드록시 이온인 일반식(4)의 프탈로시아닌 화합물이다.

[0120] 본 발명에 따른 배합물의 과립에 사용될 수 있는 관심있는 또 다른 프탈로시아닌 화합물은 다음 일반식(5)에

해당된다:



상기 식에서,

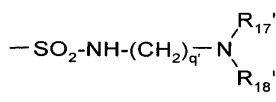
PC, Me 및 q는 일반식(4)에서 정의한 바와 같고;

R₁₇' 및 R₁₈'는 서로 독립적으로, 수소; 페닐; 설포페닐; 카르복시페닐; C₁-C₆ 알킬; 히드록시-C₁-C₆ 알킬; 시아노-C₁-C₆ 알킬; 설포-C₁-C₆ 알킬; 카르복시-C₁-C₆ 알킬 또는 할로-C₁-C₆ 알킬 또는, 질소 원자와 함께 모르폴린 고리를 형성하고;

q'는 2~6이고;

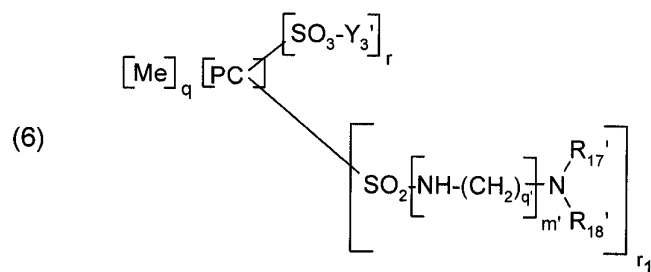
r은 1~4이고;

r이 1보다 클 때, 분자 내에 존재하는 라디칼



는 같거나 다를 수 있다.

본 발명에 따른 배합물의 과립에 사용될 수 있는 관심있는 또 다른 프탈로시아닌 화합물은 다음 일반식(6)에 해당된다:



상기 식에서,

PC, Me 및 q는 일반식(4)에서 정의한 바와 같고;

Y₃'는 수소, 알칼리 금속 이온 또는 암모늄 이온이고;

q'는 2~6이고;

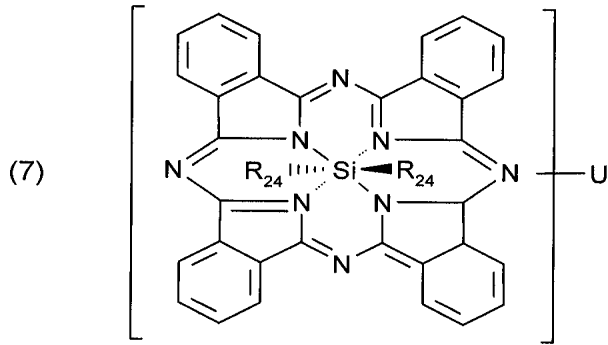
R₁₇' 및 R₁₈'는 서로 독립적으로, 수소; 페닐; 설포페닐; 카르복시페닐; C₁-C₆ 알킬; 히드록시-C₁-C₆ 알킬; 시아노-C₁-C₆ 알킬; 설포-C₁-C₆ 알킬; 카르복시-C₁-C₆ 알킬 또는 할로-C₁-C₆ 알킬 또는, 질소 원자와 함께 모르폴린 고리를 형성하고;

m'는 0 또는 1이고;

r 및 r₁은 서로 독립적으로 0.5~3.5의 수이고, r+r₁의 합은 최소 1이고 최대 4이다.

프탈로시아닌 고리 내의 중심 원자 Me가 Si(IV)인 경우에, 본 발명에 따른 배합물의 과립에 사용된 프탈로시아닌은 또한 프탈로시아닌 고리의 페닐 핵 상의 치환체 외에 축 치환체(=R₂₄)를 함유할 수 있다.

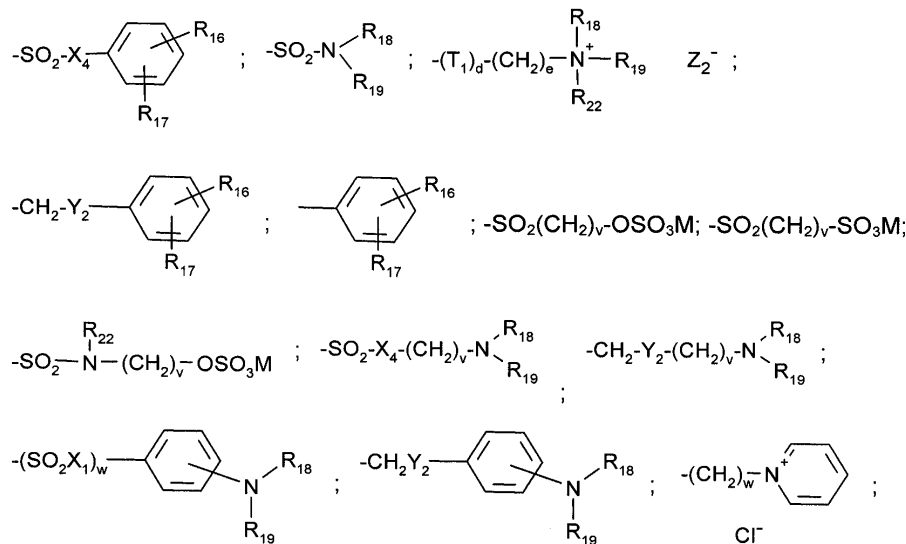
[0138] 이러한 프탈로시아닌은, 이를 테면 하기 일반식(7)에 해당한다:



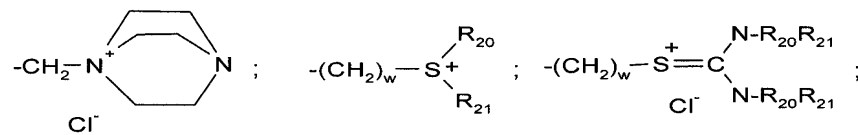
[0139]

[0140] 상기 식에서,

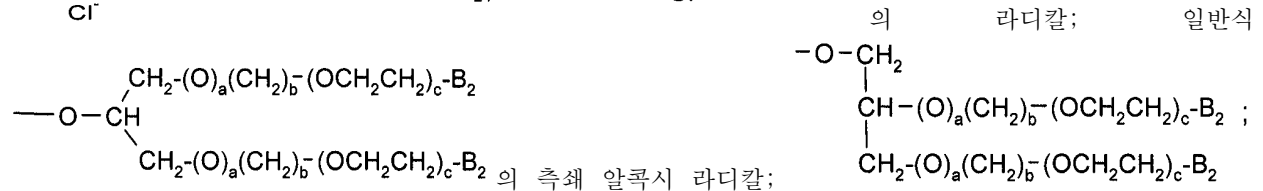
[0141] R₂₄는 히드록시, C₁-C₂₂ 알킬; 측쇄 C₄-C₂₂ 알킬; C₁-C₂₂ 알케닐; 측쇄 C₄-C₂₂ 알케닐 또는 이들의 혼합물; C₁-C₂₂ 알콕시; 설포 또는 카르복시 라디칼; 일반식



[0142]



[0143]



일반식 $-(\text{T}_1)_d-(\text{CH}_2)_b(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_a-\text{B}_3$ 의 알킬에틸렌옥시 단위 또는 일반식 COOR_{23} 의 에스테르이고;

[0144] U는 $[\text{Q}_1]_r \text{A}_s^+$ 또는 Q_2 이다.

[0145]

R₁₆, R₁₇, R₁₈, R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂, R₂₃, B₂, B₃, M, Q₁, Q₂, A_s, T₁, X₁, X₄, Y₂, Z₂, a, b, c, d, e, r, v 및 w는 일반식(1a) 및 (1b)에서 정의한 바와 같다.

[0146]

특히 바람직한 프탈로시아닌 화합물은 시중에서 구입할 수 있고 세척제 조성물에 사용되는 화합물이다. 통상, 음이온성 프탈로시아닌 화합물은 알칼리 금속염, 특히 나트륨염의 형태이다.

[0147]

본 발명에 따른 배합물 중 과립은 과립의 총 중량 기준으로, 적어도 하나의 프탈로시아닌 화합물 2~50 중량%, 바람직하게는 4~30 중량%, 특히 바람직하게는 5~20 중량%를 함유한다.

- [0148] 본 발명에 따른 배합물 중 과립은 과립의 총 중량 기준으로, 적어도 하나의 음이온성 분산제 및/또는 적어도 하나의 수용성 유기 중합체 10~60 중량%, 바람직하게는 12~60 중량%, 특히 바람직하게는 12~55 중량%를 함유한다.
- [0149] 분산성을 가질 수 있는 수용성 유기 중합체와 음이온성 분산제는 하기와 같다.
- [0150] 음이온성 분산제:
- [0151] 사용된 음이온성 분산제는 이를테면 시중에서 구입할 수 있는, 염료, 안료 용 등의 수용성 음이온성 분산제이다.
- [0152] 다음 생성물들을 특히 고려할 수 있다: 방향족 설폰산과 포름알데히드의 축합 생성물, 비치환 또는 염화 비페닐 또는 비페닐 옥시드와 임의로는 포름알데히드와 방향족 설폰산의 축합 생성물, (모노-/디-)알킬나프탈렌설포네이트, 중합된 유기 설폰산의 나트륨염, 중합된 알킬나프탈렌설폰산의 나트륨염, 중합된 알킬벤젠설폰산의 나트륨염, 알킬아릴설포네이트, 알킬 폴리글리콜 에테르 설페이트의 나트륨염, 폴리알킬화 다핵 아릴설포네이트, 아릴설폰산과 히드록시아릴설폰산의 메틸렌-결합 축합 생성물, 디알킬설포숙신산의 나트륨염, 알킬 디글리콜 에테르 설페이트의 나트륨염, 폴리나프탈렌-메탄설포네이트의 나트륨염, 리그노- 또는 옥시리그노-설포네이트 또는 헤테로사이클 폴리설폰산.
- [0153] 특히 적당한 음이온성 분산제는 나프탈렌설폰산과 포름알데히드의 축합 생성물, 중합된 유기 설폰산의 나트륨염, (모노-/디-)알킬나프탈렌설포네이트, 폴리알킬화 다핵 아릴설포네이트, 중합된 알킬벤젠설폰산의 나트륨염, 리그노설포네이트, 옥시리그노설포네이트 및 나프탈렌설폰산과 폴리클로로메틸비페닐의 축합 생성물이다.
- [0154] 본 발명에 따른 과립은, 분산제 이외에 또는 그 대신에, 분산성을 가질 수 있는 수용성 유기 중합체를 포함할 수 있다. 이러한 중합체는 단독으로 사용되거나 2 이상의 중합체 혼합물로서 사용될 수 있다. 수용성 중합체 (필름 형성 성질을 가질 수 있으나 반드시 그럴 필요는 없음)로서는, 예를 들면 다음과 같은 것들을 고려할 수 있다: 젤라틴, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트 및 메타크릴산(암모늄 염)의 공중합체, 폴리비닐피롤리돈, 비닐피롤리돈, 비닐 아세테이트, 비닐피롤리돈과 장쇄 올레핀과의 공중합체, 폴리(비닐피롤리돈/디메틸아미노에틸 메타크릴레이트), 비닐피롤리돈/디메틸아미노프로필 메타크릴아미드의 공중합체, 비닐피롤리돈/디메틸아미노프로필 아크릴아미드의 공중합체, 비닐피롤리돈과 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트의 4급화 공중합체, 비닐카프로락탐/비닐피롤리돈/디메틸아미노에틸 메타크릴레이트의 삼합체, 비닐피롤리돈과 메타크릴아미도프로필트리메틸암모늄 클로라이드의 공중합체, 카프로락탐/비닐피롤리돈/디메틸아미노에틸 메타크릴레이트의 삼합체, 스티렌과 아크릴산의 공중합체, 폴리카르복시산, 폴리아크릴아미드, 카르복시메틸 셀룰로오스, 히드록시메틸 셀룰로오스, 폴리비닐 알코올, 가수분해 및 비가수분해된 폴리비닐 아세테이트, 말레산과 불포화 탄화수소의 공중합체 및 상기 중합체의 혼합된 중합 생성물. 더욱 적합한 물질은 다음과 같다: 폴리에틸렌 글리콜(MW=4,000~20,000), 에틸렌 옥시드와 프로필렌 옥시드의 공중합체(MW > 3,500), 알킬렌 옥시드, 특히 프로필렌 옥시드의 축합 생성물(블록 중합 생성물), 비닐피롤리돈과 비닐아세테이트의 공중합체, 디아민, 특히 에틸렌디아민과의 에틸렌 옥시드-프로필렌 옥시드 부가 생성물, 폴리스티렌설폰산, 폴리에틸렌-설폰산, 아크릴산과 설폰화 스티렌의 공중합체, 검 아라빅, 히드록시프로필 메틸셀룰로오스, 나트륨 카르복시메틸 셀룰로오스, 히드록시프로필 메틸셀룰로오스 프탈레이트, 말토덱스트린, 전분, 수크로스, 락토오스, 효소 개량 및 후속 수화 설탕("Isomalt"란 상표로 구입), 케인 슈가, 폴리아스파르트산과 트라가칸트.
- [0155] 이러한 수용성 유기 중합체 중에서, 특히 바람직한 것은 카르복시메틸 셀룰로오스, 폴리아크릴아미드, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐피롤리돈, 젤라틴, 가수분해된 폴리비닐 아세테이트, 비닐피롤리돈과 비닐 아세테이트의 공중합체, 말토덱스트린, 폴리아스파르트산 및 폴리아크릴레이트와 폴리메타크릴레이트이다.
- [0156] 본 발명에 따른 배합물에서 과립은 적어도 하나의 무기염 및/또는 적어도 하나의 저분자량 유기 산 및/또는 그 염 15~75 중량%, 바람직하게는 20~75 중량%, 특히 바람직하게는 25~70 중량%를 함유한다.
- [0157] 이하, 상기 성분들을 상세히 설명한다.
- [0158] 무기 염:
- [0159] 무기 염으로서 사용하기 위해, 카보네이트, 탄산수소, 포스페이트, 폴리포스페이트, 설페이트, 실리케이트, 설파이트, 보레이트, 할로젠화물 및 피로포스페이트, 바람직하게는 알칼리 금속염 형태의 염을 고려할 수 있다. 바람직한 것은 수용성염, 이를 테면, 알칼리 금속 염화물, 알칼리 포스페이트, 알칼리 카르보네이트, 알

칼리 폴리포스페이트, 알칼리카보네이트, 알칼리포스페이트 및 알칼리 설페이트 및 세척제 및/또는 세척제 첨가 배합물에 사용된 수용성 염이다.

- [0160] 저분자량 유기산 및 그 염:
- [0161] 저분자량 산으로서는, 이를테면 모노- 또는 폴리-카르복시산을 고려할 수 있다. 특히 관심있는 것은 지방족 카르복시산, 특히 총 1~12의 탄소 원자를 갖는 것이다. 바람직한 산은 지방족 C_1 - C_{12} -모노- 또는 -폴리-카르복시산이고, 모노카르복시산은 적어도 총 3의 탄소원자를 갖는 것이 특히 바람직하다. 카르복시산의 치환체로서는 히드록시 및 아미노, 특히 히드록시를 고려할 수 있다. 특히 바람직한 것은, 지방족 C_2 - C_{12} 폴리카르복시산, 특히 지방족 C_2 - C_6 폴리카르복시산이다. 더욱 특히 바람직한 것은 히드록시-치환 지방족 C_2 - C_6 폴리카르복시산이다. 이들 화합물은 유리 산 또는 염, 특히 알칼리 염의 형태로 사용될 수 있다.
- [0162] 또한, 아미노폴리카르복실레이트(예, 나트륨 에틸렌디아민테트라아세테이트), 피테이트, 포스포네이트, 아미노폴리포스포네이트(예, 나트륨 에틸렌디아민테트라포스포네이트), 아미노알킬렌폴리(알킬렌포스포네이트), 폴리포스포네이트, 폴리카르복실레이트 또는 수용성 폴리실옥산이 사용될 수 있다.
- [0163] 저분자량 유기 산과 그 염의 예로서는 옥살산, 타르타르산, 아세트산, 프로피온산, 숙신산, 말레산, 구연산, 포름산, 글루콘산, p-톨루엔설폰산, 테레프탈산, 벤조산, 프탈산, 아크릴산 및 폴리아크릴산이 있다.
- [0164] 본 발명에 따른 배합물중 과립은 추가 성분, 예를 들면, 습윤제, 분말 또는 섬유질 셀룰로오스, 미세결정 셀룰로오스와 같은 분해제, 텍스트린, 충전제, 비수용성 또는 수용성 염료 또는 안료, 분해 촉진제 및 광택제를 포함할 수 있다. 제올라이트와 같은 알루미늄 실리케이트, 및 활석, 카올린, TiO_2 , SiO_2 또는 마그네슘 트리실리케이트와 같은 화합물도 소량으로 사용될 수 있다. 이러한 첨가제는 과립 총 중량 기준으로 0~10 중량%, 바람직하게는 0~5 중량%의 양으로 존재한다.
- [0165] 특히 바람직한 첨가제로서, 특별히 강조되는 것은 분말 또는 섬유질 셀룰로오스 및 알루미늄 실리케이트이다. 이들은 과립 총 중량 기준으로 0~10 중량%, 바람직하게는 0~5 중량%의 양으로 존재한다.
- [0166] 본 발명에 따른 배합물 중 과립은 과립 총 중량 기준으로 3~15 중량%의 물을 함유할 수 있다.
- [0167] 본 발명에 따른 양호한 배합물은, 과립 총 중량 기준으로, 다음으로 이루어진 적어도 하나의 과립을 포함한다:
- [0168] a) 적어도 하나의 수용성 프탈로시아닌 화합물 4~30 중량%,
- [0169] b) 적어도 하나의 음이온성 분산제 및/또는 적어도 하나의 수용성 유기 중합체 12~60 중량%,
- [0170] c) 적어도 하나의 무기염 및/또는 적어도 하나의 저분자량 유기 산 또는 그 염 20~75 중량%,
- [0171] d) 적어도 하나의 추가 첨가제 0~5 중량% 및
- [0172] e) 물 3~15 중량%.
- [0173] 본 발명에 따른 보다 양호한 배합물은, 과립 총 중량 기준으로, 다음으로 이루어진 적어도 하나의 과립을 포함한다:
- [0174] a) 적어도 하나의 수용성 프탈로시아닌 화합물 5~20 중량%,
- [0175] b) 적어도 하나의 음이온성 분산제 및/또는 적어도 하나의 수용성 유기 중합체 12~55 중량%,
- [0176] c) 적어도 하나의 무기염 및/또는 적어도 하나의 저분자량 유기 산 또는 그 염 25~70 중량%,
- [0177] d) 적어도 하나의 제올라이트 화합물 및 필요한 경우 추가 첨가제 0~5 중량%, 및
- [0178] e) 물 3~15 중량%.
- [0179] 마찬가지로, 본 발명에 따른 바람직한 배합물은, 과립 총 중량 기준으로, 다음으로 이루어진 적어도 하나의 과립을 포함한다:
- [0180] a) 상기에서 정의한 일반식(2a), (3), (4), (5), (6) 및/또는 (7)의 적어도 하나의 수용성 프탈로시아닌 화합물 2~50 중량%,
- [0181] b) 나프탈렌설폰산과 포름알데히드의 축합 생성물, 중합된 유기 설폰산의 나트륨염, (모노-/디-)알킬나프탈렌

설포네이트, 폴리알킬화 다핵 아릴설포네이트, 중합된 알킬벤젠설폰산의 나트륨염, 리그노설폰네이트, 옥시리그노설폰네이트 및 나프탈렌설폰산과 폴리클로로메틸비페닐의 축합 생성물로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 음이온성 분산제; 및/또는

- [0182] 카르복시메틸 셀룰로오스, 폴리아크릴아미드, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐피롤리돈, 젤라틴, 가수분해된 폴리비닐 아세테이트, 비닐피롤리돈과 비닐 아세테이트의 공중합체, 말토덱스트린, 폴리아스파르트산, 폴리아크릴레이트 및 폴리메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 수용성 유기 중합체 10~60 중량%,
- [0183] c) 카보네이트, 탄산수소, 포스페이트, 폴리포스페이트, 설페이트, 실리케이트, 설파이트, 보레이트, 할로겐 화물, 피로포스페이트, 히드록시 및/또는 아미노로 치환되거나 비치환된 총 1~12의 탄소 원자를 갖는 지방족 카르복시산, 아미노폴리카르복실레이트, 피테이트, 포스포네이트, 아미노폴리포스포네이트, 아미노알킬렌폴리(알킬렌포스포네이트), 폴리포스포네이트, 폴리카르복실레이트, 수용성 폴리실옥산, 및 세척제 및/또는 세척제 첨가 배합물에 사용되는 수용성 염으로 이루어진 군으로부터 선택된, 적어도 하나의 무기염 및/또는 적어도 하나의 저분자량 유기 산 또는 그 염 15~75 중량%,
- [0184] d) 습윤제, 분산제, 충전제, 비수용성 또는 수용성 염료 또는 안료, 및 분해 촉진제, 광택제, 알루미늄 실리케이트, 활석, 카올린, TiO_2 , SiO_2 및 마그네슘 트리실리케이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 추가 첨가제 0~10 중량%, 및
- [0185] e) 물 3~15 중량%.
- [0186] 본 발명에 따른 배합물 중 과립은 평균 입경 $500\mu m$ 이하를 갖는 것이 바람직하다. 더욱 바람직한 것은 $40\sim 400\mu m$ 의 입경을 갖는 것이다.
- [0187] 본 발명의 과립 조성물에 따라 달라지는 본 발명에 따른 배합물은 또 다른 배합물이나 기타 배합물과 함께 첨가제로서 사용될 수 있다. 바람직한 것은 세척제 조성물 또는 세척제 첨가제, 예를 들면 전처리제 및/또는 후처리제, 얼룩 제거염, 세척 분말 촉진제, 직물 컨디셔너, 표백제 또는 UV-보호 촉진제에 본 발명의 배합물을 사용하는 것이다.
- [0188] 본 발명에 따른 배합물은 특히 세척제 배합물에 첨가제로서 사용된다. 이러한 세척제 배합물은, 고체, 액체, 겔형 또는 페이스트 형, 예를 들면 GB-A-2 158 454에 기재된 바와 같이 비이온성 계면활성제 중에 증량제 물질의 현탁액을 기본으로 물 5 중량% 이하, 바람직하게는 0~1 중량%를 함유하는 액체, 비수성 세척제 조성물에 존재할 수 있다.
- [0189] 본 발명에 따른 배합물은 분말 또는 (슈퍼-) 콤팩트 분말 형태, 단일 또는 다층 정제(tabs), 세척제 바, 세척제 블록, 세척제 시트, 세척제 페이스트 또는 세척제 겔 형태, 또는 캡슐 또는 주머니에 사용된 분말, 페이스트, 겔 또는 액체 형태로 존재할 수 있다.
- [0190] 그러나, 세척제 조성물은 비수성 배합물, 분말, 정제 또는 과립 형태가 바람직하다.
- [0191] 따라서, 본 발명은, 세척제 배합물의 총 중량 기준으로, 하기 성분 I), II), III), IV), V) 및 VI)을 함유하는 세척제 배합물에 관한 것이다:
- [0192] I) A)적어도 하나의 음이온성 계면활성제 및/또는 B)적어도 하나의 비이온성 계면활성제 5~70%,
- [0193] II) C)적어도 하나의 증량제 물질 5~60%,
- [0194] III) D) 적어도 하나의 과산화물 및 임의적으로는 적어도 하나의 활성화제 0~30%,
- [0195] IV) E)과립의 총 중량을 기준으로, 다음 성분 a) 내지 e)를 함유하는 적어도 하나의 과립 0.001~1%:
- [0196] a) 적어도 하나의 수용성 프탈로시아닌 화합물 2~50 중량%,
- [0197] b) 적어도 하나의 음이온성 분산제 및/또는 적어도 하나의 수용성 유기 중합체 10~60 중량%,
- [0198] c) 적어도 하나의 무기염 및/또는 적어도 하나의 저분자량 유기 산 또는 그 염 15~75 중량%,
- [0199] d) 적어도 하나의 추가 첨가제 0~10 중량%, 및
- [0200] e) 물 3~15 중량%,
- [0201] V) F)적어도 하나의 추가 첨가제 0~60%, 및

- [0202] VI) G) 물 0~5%.
- [0203] 배합물 중 성분 I)~VI)의 중량% 합은 항상 100%이다.
- [0204] 상기에서 언급한 모든 바람직한 것은 과립 E)에 적용된다.
- [0205] 음이온성 계면활성제 A)의 예로는 설페이트, 설포네이트 또는 카르복실레이트 계면활성제 또는 이들 계면 활성제의 혼합물이 있다. 바람직한 설페이트는 알킬 라디칼에 탄소 원자 12~22를 갖는 것, 필요한 경우 알킬 라디칼에 탄소 원자 10~20을 갖는 알킬 에톡시설페이트와 조합된 것이다. 바람직한 설포네이트의 예로는 알킬 라디칼에 탄소 원자 9~15를 갖는 알킬벤젠설포네이트 및/또는 알킬 라디칼에 탄소 원자 9~16을 갖는 알킬나프탈렌설포네이트가 있다. 음이온성 계면활성제 중 양이온은 알칼리 금속 양이온, 특히 나트륨이 바람직하다. 바람직한 카르복실레이트는 일반식 $R-CO-N(R^1)-CH_2COOM^1$ 의 알칼리 금속 사르코시네이트이고, 여기서 R은 알킬 또는 알케닐 라디칼에 탄소 원자 8~18을 갖는 알킬 또는 알케닐이고, R^1 은 C_1-C_4 알킬이고, M^1 은 알칼리 금속이다.
- [0206] 비이온성 계면활성제 B)의 예로는 에틸렌 옥시드 3~8몰과 탄소 원자 9~15를 갖는 1급 알코올 1몰과의 축합 생성물이 있다.
- [0207] 중량제 물질 C)의 예로서는 다음과 같은 것들을 들 수 있다: 알칼리 금속 포스페이트, 특히 트리폴리포스페이트, 카보네이트 또는 탄산수소, 특히 나트륨염, 실리케이트, 알루미늄 실리케이트, 폴리카르복실레이트, 폴리 카르복시산, 유기 포스포네이트, 아미노알킬렌 폴리(알킬렌 포스포네이트) 또는 이들 화합물의 혼합물이 있다. 특히 적당한 실리케이트는 일반식 $NaHSi_tO_{2t+1} \cdot pH_2O$ 또는 $Na_2HSi_tO_{2t+1} \cdot pH_2O$ (여기서 t는 1.9~4이고, p는 0~20임)의 적층 구조를 갖는 결정질 실리케이트의 나트륨염이다. 알루미늄 실리케이트 중에 바람직한 것은, 제올라이트 A, B, X 및 HS란 상표로 시판되는 것들과 이들 성분을 2 이상 포함하는 혼합물이다.
- [0208] 폴리카르복실레이트 중에서, 바람직한 것은 폴리히드록시카르복실레이트, 특히 구연산염, 및 아크릴레이트 및 그들과 말레인 무수물과의 공중합체이다. 바람직한 폴리카르복시산은 라세미 형태 또는 에난티오머 순수 S,S 형태의 니트릴로트리아세트산, 에틸렌디아민테트라아세트산 및 에틸렌디아민 디숙시네이트이다. 특히 적합한 포스포네이트와 아미노알킬렌 폴리(알킬렌포스포네이트)는 1-히드록시에탄-1,1-디포스포산, 니트릴로트리스(메틸렌 포스포산), 에틸렌디아민테트라메틸렌포스포산 및 디에틸렌트리아민 펜타메틸렌포스포산의 알칼리 금속 염이다.
- [0209] 과산화물 성분 D)의 예로서는 종래의 세척 온도, 예를 들면 10~95 °C에서 직물을 표백시키는 문헌에 공지되고 시판되는 유기 및 무기 과산화물이 있다. 유기 과산화물의 예로는 모노- 또는 폴리-과산화물, 특히 유기 과산 또는 그염, 이를테면 프탈이미도퍼옥시카프로산, 퍼옥시벤조산, 디퍼옥시도데카노 이산, 디퍼옥시노나노 이산, 디퍼옥시데카노 이산, 디퍼옥시프탈산 또는 그 염이 있다. 그러나, 바람직하게는, 이를테면 퍼설페이트, 퍼보레이트, 퍼카보네이트 및/또는 퍼실리케이트와 같은 무기 과산화물이 사용된다. 무기 및/또는 유기 과산화물의 혼합물이 사용될 수 있음을 이해하여야 한다. 과산화물은 여러 미세 결정 형태로 존재하고 서로 다른 물 함량을 가질 수 있으며, 또한 저장 안정성을 개선하기 위해서 기타 무기 또는 유기 화합물과 함께 사용될 수 있다. 과산화물은 바람직하게는 스크루 미터링 시스템 및/또는 유동상 혼합기를 사용하여 성분들을 혼합함으로써 세척제 조성물에 첨가된다.
- [0210] 세척제 조성물은 본 발명의 조합물 이외에, 예를 들면 비스-트리아진일아미노스틸벤디설포산, 비스-트리아졸일 스틸벤디설포산, 비스-스티릴비페닐 및 비스-벤조푸라닐비페닐, 비스-벤즈옥사졸일 유도체, 비스-벤즈이미다 졸일 유도체, 쿠마린 유도체 또는 피라졸린 유도체로부터 선택된 1 이상의 광택제를 포함할 수 있다.
- [0211] 세척제 조성물은 먼지용 현탁제, 이를테면 나트륨 카르복시메틸 셀룰로오스, pH 조절제, 이를테면 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 실리케이트, 거품 조절제, 이를테면 비누, 분무 건조 및 과립화 성질을 조절하는 염, 이를테면 황산나트륨, 향료 및 임의적으로는 대전 방지제 및 직물 컨디셔너, 효소, 이를테면 아밀라제, 표백제, 안료 및/또는 토닝제를 포함할 수 있다. 이러한 성분들은 사용된 표백제에 대하여 안정하여야 한다는 것을 이해하여야 한다.
- [0212] 본 발명에 따른 세척제 조성물에 첨가되는 바람직한 추가 첨가제는 직물을 세척하는 과정에서 세척 조건 하에서 직물로부터 방출된 세척액에 염료로 인해 야기되는 얼룩을 방지하는 중합체이다. 이러한 중합체의 바람직한 것은 필요한 경우 음이온성 또는 양이온성 치환체의 혼입에 의해 개량된 폴리비닐피롤리돈, 특히 분자량

5,000~60,000, 바람직하게는 10,000~50,000을 갖는 폴리비닐피롤리돈이다. 이러한 중합체는 세척제 조성물의 총 중량 기준으로 0.05~5 중량%, 특히 0.02~1.7 중량%의 양으로 사용되는 것이 바람직하다.

[0213] 또한, 본 발명에 따른 세척제 조성물은 소위 퍼보레이트 활성화제, 이를테면 TAED 또는 TAGU를 포함할 수 있다. 바람직한 것은 TAED인데, 이는 세척제 조성물의 총 중량 기준으로 0.05~5 중량%, 특히 0.2~1.7 중량%의 양으로 사용되는 것이 바람직하다.

[0214] 하기 세척제 배합물에서 성분 I)~VI)의 퍼센트는 모든 경우에 세척제 배합물의 총 중량을 기준으로 한다.

[0215] 본 발명의 바람직한 세척제 배합물은, 세척제 배합물의 총 중량 기준으로, 하기 성분 I), II), III), IV), V) 및 VI)으로 이루어져 있다:

[0216] I) A)알킬 라디칼에 탄소 원자 9~15개를 갖는 알킬벤젠설포네이트; 알킬 라디칼에 탄소 원자 6~16개를 갖는 알킬나프탈렌설포네이트; 및 일반식 $R-CO-N(R_1)-CH_2COOM_1$ 의 알칼리 금속 사르코시네이트(여기서 R은 알킬 또는 알케닐 라디칼에 탄소 원자 8~18을 갖는 알킬 또는 알케닐이고, R_1 은 C_1-C_4 알킬이고, M_1 은 알칼리 금속임)로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 음이온성 계면활성제 및/또는

[0217] B)에틸렌 옥시드 3~8몰과 탄소 원자 9~15를 갖는 1급 알코올 1몰의 축합 생성물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 비이온성 계면활성제 5~70%,

[0218] II) C)알칼리 금속 포스페이트; 카보네이트, 탄산수소, 실리케이트, 알루미늄 실리케이트; 폴리카르복실레이트; 폴리카르복시산; 유기 포스포네이트 및 아미노알킬렌폴리(알킬렌포스포네이트)로 이루어진 군으로부터 선택된 중량제 물질 5~60%,

[0219] III) D) 유기 모노- 또는 폴리-과산화물; 유기 과산 및 그 염; 과황산염; 과붕산염; 과탄산염 및 과규산염으로 이루어진 군으로부터 선택된 과산화물 0~30%,

[0220] IV) E)과립의 총 중량을 기준으로, 다음 성분 a) 내지 e)를 함유하는 과립 0.001~1%:

[0221] a) 상기 정의한 일반식(2a), (3), (4), (5), (6) 및/또는 (7)의 적어도 하나의 수용성 프탈로시아닌 화합물 2~50 중량%,

[0222] b) 나프탈렌설포산과 포름알데히드의 축합 생성물, 중합된 유기 설포산의 나트륨염, (모노-/디-)알킬 나프탈렌설포네이트, 폴리알킬화 다핵 아릴설포네이트, 중합된 알킬벤젠설포산의 나트륨염, 리그노설포네이트, 옥시리그노설포네이트 및 나프탈렌설포산과 폴리클로로메틸비페닐과의 축합 생성물로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 음이온성 분산제; 및/또는

[0223] 카르복시메틸 셀룰로오스, 폴리아크릴아미드, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐피롤리돈, 젤라틴, 가수분해된 폴리비닐 아세테이트, 비닐피롤리돈과 비닐 아세테이트의 공중합체, 말토덱스트린, 폴리아스파르트산, 폴리아크릴레이트 및 폴리메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 수용성 유기 중합체 10~60 중량%,

[0224] c) 카보네이트, 탄산수소, 포스페이트, 폴리포스페이트, 설페이트, 실리케이트, 설파이트, 보레이트, 할로젠화물, 피로포스페이트, 히드록시 및/또는 아미노로 치환되거나 비치환된 총 1~12의 탄소 원자를 갖는 지방족 카르복시산, 아미노폴리카르복실레이트, 피테이트, 포스포네이트, 아미노폴리포스포네이트, 아미노알킬렌폴리(알킬렌포스포네이트), 폴리포스포네이트, 폴리카르복실레이트, 수용성 폴리실옥산, 및 세척제 및/또는 세척제 첨가 배합물에 사용되는 수용성 염으로 이루어진 군으로부터 선택된, 적어도 하나의 무기염 및/또는 적어도 하나의 저분자량 유기 산 또는 그 염 15~75 중량%,

[0225] d) 습윤제, 분산제, 충전제, 비수용성 또는 수용성 염료 또는 안료, 분해 촉진제, 광택제, 알루미늄 실리케이트, 활석, 카올린, TiO_2 , SiO_2 및 마그네슘 트리실리케이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 추가 첨가제 0~10 중량% 및

[0226] e) 물 3~15 중량%,

[0227] V) F)광택제, 먼지용 현탁제, pH 조절제, 거품 조절제, 분무 건조 및 과립화 성질을 조절하는 염, 향료, 대전 방지제, 식물 컨디셔너, 효소, 표백제, 안료, 토닝제, 직물을 세척하는 동안 세척 조건 하에서 식물로부터 방출된 세척액 중의 염료에 의해 야기되는 얼룩을 방지하는 중합체, 및 과붕산염 활성화제로 이루어진 군으로부터 선택된 추가 첨가제 0~60 %, 및

- [0228] VI) G) 물 0~5%.
- [0229] 과립 E)는 이를테면 다음 방법으로 제조된다.
- [0230] 먼저, 프탈로시아닌 화합물의 수용액을 제조하고; 여기에 적어도 하나의 분산제 및/또는 적어도 하나의 중합체 및 적어도 하나의 무기 염 및/또는 적어도 하나의 저분자량 유기 산 또는 그염과 필요한 경우, 추가 첨가제를 첨가한 다음; 균일한 용액(또는 비수용성 첨가제가 사용되는 경우 묽은 현탁액)이 얻어질 때까지 교반하고, 이 때 필요하다면 가열과 함께 교반한다. 얻어진 용액중 고체 함량은 혼합물의 총 중량 기준으로 적어도 15 중량%, 특히 20~45 중량%가 되어야 바람직하다. 용액의 점도는 600 mPas 이하가 바람직하다. 프탈로시아닌은 용해된 상태로 슬러리에 존재하는 것이 바람직하다.
- [0231] 그 다음, 프탈로시아닌 화합물의 수용액(또는 현탁액)을 건조 단계에 도입하고, 이 때 잔류량을 제외한 모든 물이 제거되고 고체 입자(과립)가 동시에 형성된다. 수용액으로부터 과립을 제조하는 데는 공지의 방법이 적당하다. 원칙적으로, 연속적인 방법과 비연속적인 방법 모두가 적당하다. 연속적 방법, 특히 분무-건조 및 유동 상(fluidised bed) 과립화 공정이 바람직하다.
- [0232] 특히 적당한 것은 뜨거운 공기를 순환시키면서 활성 성분 용액을 챔버로 분무시키는 분무-건조 공정이다. 용액의 분무는 단일 이중 노즐을 사용하여 실시되거나 급속 회전 디스크의 스핀 효과로 인해 실시된다. 입자 크기를 증가시키기 위해서, 분무-건조 공정은 챔버의 일체 부분(소위 유동화 분무)을 형성하는 유동 상에서 고체 핵체(nuclei)와 액체 입자와의 추가 응집화와 함께 실시될 수 있다. 종래의 분무-건조 공정에 의해 얻어진 미립자(100 μm 미만)는, 필요한 경우 배기 가스 흐름으로부터 분리된 후, 활성 성분의 액적(liquid droplets)과의 응집을 위해 추가 처리하지 않고 분무-건조기의 분무기의 분무 콘에 직접 핵체로서 공급될 수 있다. 과립화 단계 공정 동안, 프탈로시아닌 화합물, 분산제 및/또는 유기 중합체, 염 및 필요한 경우 추가 첨가제를 포함하는 용액으로부터 물을 급속히 제거할 수 있으며, 분무 콘에 형성되는 액적의 응집, 즉 고체 입자와 액적의 응집이 일어난다는 것을 표면적으로 의도한 것이다. 이러한 공정은 과립이 세척제 배합물과 더 좋은 상용성(compatibility)을 갖도록 더 큰 벌크 중량을 통상 가져오기 때문에 본 발명에 따른 과립을 형성하기 위해 응집 공정을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0233] 본 발명의 또 다른 실시예는 과립을 제조하기 위해서 멤브레인 분리 공정에 의해 정제된 프탈로시아닌 용액을 사용하는 것을 포함한다.
- [0234] 필요한 경우, 분무-건조기에 형성된 과립은 연속 공정, 이를 테면 체질(sieving) 공정에 의해 제거된다. 미립자 및 과대 입자는 재용해 없이 공정에 직접 재순환되거나 또는 액체 활성 성분 배합물에 용해된 후 다시 과립화된다.
- [0235] 과립 E)의 잔류 함수량은 3~15 중량%일 수 있다.
- [0236] 과립은 내마모성이 있고, 먼지가 적으며, 유동성이 자유로우며 쉽게 측정될 수 있다. 이들은 특히 물에 매우 빠른 용해 속도가 있는 특징이 있다. 과립 E)는 500~900 g/l의 밀도를 갖고, 물에 쉽게 용해하며 세척제 용액의 표면에 뜨지 않는 것이 바람직하다. 이들은 세척제 배합물에 직접 프탈로시아닌 화합물의 소량의 농도로 첨가할 수 있다.
- [0237] 본 발명에 따른 배합물에서 본 발명의 과립 E)의 함량은 0.001~1 중량%, 바람직하기로는 0.001~0.05 중량%, 더욱 바람직하게는 0.005~0.03 중량%이다.
- [0238] 본 발명에 따른 세척제 배합물은 일반적으로 공지의 방법으로 제조될 수 있다. 분말 형태의 배합물은 예를 들면 성분 D) 및 E)를 제외한 상기 모든 성분을 포함하는 수성 슬러리를 분무-건조함으로써 초기 분말을 먼저 제조한 다음, 건조 성분 D) 및 E)를 첨가한 후, 이들 모두를 함께 혼합함으로써 제조될 수 있다. 성분 A) 및 C)를 포함할지라도 성분 B)를 포함하지 않거나 성분 B)의 일부만을 포함하는 수성 슬러리로부터 출발할 수 있다. 슬러리는 분무-건조되고, 성분 E)는 성분B)와 혼합된 후, 첨가된 다음, 성분 D)는 건조 혼합된다. 성분들은 500 g/l의 비중을 갖는 과립 형태의 고체 콤팩트 세척제가 얻어지는 양으로 서로 혼합되는 것이 바람직하다.
- [0239] 본 발명의 또 다른 실시예에서, 세척제 조성물의 제조는 3 단계로 실시된다. 제1 단계에서 음이온성 계면활성제(필요한 경우, 소량의 비이온성 계면활성제)와 증량제 물질의 혼합물을 제조한다. 제2 단계에서 혼합물이 대부분의 비이온성 계면활성제와 함께 분무된 다음, 제3 단계에서, 과산화물 및 필요한 경우 촉매, 및 본 발명의 과립이 첨가된다. 이 방법은 통상 유동 상으로 실시된다. 또 다른 바람직한 실시예에서, 그들 사이에서

특정량의 중복이 있도록 완전 별개로 개별 단계가 실시되지 않는다. 이러한 방법은 소위 “거대 진주”(megapearls) 형태의 과립을 얻기 위해서 통상 압출기에서 실시된다.

- [0240] 대안적인 공정으로서, 본 발명에 따른 과립은 포스트-도우징(post-dosing) 단계에서 세척제와 혼합을 위해 기타 세척제 성분, 이를테면 포스페이트, 제올라이트, 광택제 또는 효소와 함께 혼합될 수 있다.
- [0241] 과립을 포스트-도우징하기 위한 이러한 종류의 혼합물은 혼합물 중 본 발명에 따른 과립의 균일한 분포를 갖는 것이 특징이며, 이를 테면 5~50% 과립 및 95~50% 나트륨 트리폴리포스페이트로 이루어질 수 있다. 세척제 조성물에서 과립의 어두운 모양을 없애는 경우에, 예를 들면 백색의 용융성 물질("물-용해성 왁스")의 소적에 과립을 매립하거나, 또는 바람직하기로는 과립을, 이를테면 EP-B-0 323 407 B1에 기재된 수용성 왁스로 이루어진 용융물 중에 과립을 캡슐화하고, 캡슐의 마스킹 효과를 보강하기 위해서 백색 고체(예, 이산화티탄)를 용융물에 첨가함으로써 달성될 수 있다.
- [0242] 본 발명의 또 다른 요지는 과립의 총 중량 기준으로, 하기 성분 a) 내지 e)를 함유하는 신규 과립에 관한 것이다:
- [0243] a)적어도 하나의 수용성 프탈로시아닌 화합물 2~50 중량%,
- [0244] b)적어도 하나의 음이온성 분산제 및/또는 적어도 하나의 수용성 유기 중합체 10~60중량%,
- [0245] c)적어도 하나의 무기 염 및/또는 적어도 하나의 저분자량 유기 산 또는 그염 15~75중량%,
- [0246] d)적어도 하나의 추가 첨가제 0~10중량%, 및
- [0247] e)물 3~15중량%,
- [0248] 단, 이들은 에톡실화 스테아릴디페닐옥시에틸디에틸트리아민을 함유하지 않는다.
- [0249] 상술한 모든 바람직한 예는 본 발명에 따른 신규 과립 E)에 적용된다.
- [0250] 본 발명의 또 다른 요지는 과립의 총 중량 기준으로, 하기 성분 a) 내지 e)를 함유하는 신규의 바람직한 과립 E)에 관한 것이다:
- [0251] a)적어도 하나의 수용성 프탈로시아닌 화합물 4~30중량%,
- [0252] b)적어도 하나의 음이온성 분산제 및/또는 적어도 하나의 수용성 유기 중합체 12~60중량%,
- [0253] c)적어도 하나의 무기 염 및/또는 적어도 하나의 저분자량 유기 산 또는 그염 20~75중량%,
- [0254] d)적어도 하나의 추가 첨가제 0~5중량%, 및
- [0255] e)물 3~15중량%,
- [0256] 단, 이들은 에톡실화 스테아릴디페닐옥시에틸디에틸트리아민을 함유하지 않는다.
- [0257] 본 발명의 또 다른 요지는 과립의 총 중량 기준으로, 하기 성분 a) 내지 e)를 함유하는 신규의 특히 바람직한 과립 E)에 관한 것이다:
- [0258] a)적어도 하나의 수용성 프탈로시아닌 화합물 5~20중량%,
- [0259] b)적어도 하나의 음이온성 분산제 및/또는 적어도 하나의 수용성 유기 중합체 12~55중량%,
- [0260] c)적어도 하나의 무기 염 및/또는 적어도 하나의 저분자량 유기 산 또는 그염 25~70중량%,
- [0261] d)적어도 하나의 제올라이트 화합물 및, 필요한 경우 추가 첨가제 0~5중량%, 및
- [0262] e)물 3~15중량%,
- [0263] 단, 이들은 에톡실화 스테아릴디페닐옥시에틸디에틸트리아민을 함유하지 않는다.
- [0264] 본 발명의 또 다른 요지는 과립의 총 중량 기준으로, 하기 성분 a) 내지 e)를 함유하는 신규의 더욱 특히 바람직한 과립 E)에 관한 것이다:
- [0265] a) 상기 정의한 일반식(2a), (3), (4), (5), (6) 및/또는 (7)의 적어도 하나의 수용성 프탈로시아닌 화합물 2~50 중량%,
- [0266] b) 나프탈렌설폰산과 포름알데히드의 축합 생성물, 중합된 유기 설폰산의 나트륨염, (모노-/디-)알킬나프탈렌

설포네이트, 폴리알킬화 다핵 아릴설포네이트, 중합된 알킬벤젠설폰산의 나트륨염, 리그노설포네이트, 옥시리그노설포네이트 및 나프탈렌설폰산과 폴리클로로메틸비페닐의 축합 생성물로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 음이온성 분산제; 및/또는

- [0267] 카르복시메틸 셀룰로오스, 폴리아크릴아미드, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐피롤리돈, 젤라틴, 가수분해된 폴리비닐 아세테이트, 비닐피롤리돈과 비닐 아세테이트의 공중합체, 말토덱스트린, 폴리아스파르트산, 폴리아크릴레이트 및 폴리메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 수용성 유기 중합체 10~60 중량%,
- [0268] c) 카보네이트, 탄산수소, 포스페이트, 폴리포스페이트, 셀레이트, 실리케이트, 설파이트, 보레이트, 할로겐 화물, 피로포스페이트, 히드록시 및/또는 아미노로 치환되거나 비치환된 총 1~12의 탄소 원자를 갖는 지방족 카르복시산, 아미노폴리카르복실레이트, 피테이트, 포스포네이트, 아미노폴리포스포네이트, 아미노알킬렌폴리(알킬렌포스포네이트), 폴리리포스포네이트, 폴리카르복실레이트, 수용성 폴리실옥산, 및 세척제 및/또는 세척제 첨가 배합물에 사용되는 수용성 염으로 이루어진 군으로부터 선택된, 적어도 하나의 무기염 및/또는 적어도 하나의 저분자량 유기 산 또는 그 염 15~75 중량%,
- [0269] d) 습윤제, 분산제, 충전제, 비수용성 또는 수용성 염료 또는 안료, 분해 촉진제, 광택제, 알루미늄 실리케이트, 활석, 카올린, TiO_2 , SiO_2 및 마그네슘 트리실리케이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 추가 첨가제 0~10 중량%, 및
- [0270] e) 물 3~15 중량%,
- [0271] 단, 이들은 에톡실화 스테아릴디페닐옥시에틸디에틸트리아민을 함유하지 않는다.
- [0272] 바람직한 과립은 상기 정의한 바와 같으며, 단 이들은 캡슐화되지 않으며 사실상 균일한 분포의 성분을 갖는다.
- [0273] 본 발명에 따른 세척제 배합물에서 과립 E)에 대해 상술한 모든 양호한 예는 본 발명에 따른 신규 과립의 성분 a) 내지 e)에 적용된다.

실시예

- [0274] 다음 실시예는 본 발명의 제한없이 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 이러한 목적을 위해서, 한편으로는 프탈로시아닌 화합물을 포함하는 용액의 조성과 제법이 기술되고, 다른 한편으로는 서로 다른 기술을 이용하여 상기 용액이 본 발명에 따른 과립을 제조하기 위해서 어떻게 더 처리되는 가를 설명한다. 별도 언급이 없는 한, 부와 퍼센트는 중량을 기준으로 한 것이다. 별도 언급이 없는 한 온도는 섭씨이다.

[0275] 프탈로시아닌 화합물의 조성물, 제조방법 및 용액

[0276] 실시예 1

- [0277] 멤브레인 분리 공정에 의해 유기 부생물이 정제되고 고형분이 19.5 중량%인 알루미늄 프탈로시아닌 화합물의 수용액 564g을 유리 비이커에 도입한다. 이 용액에 음이온 분산제 (나프탈렌설폰산 및 포르말데히드의 축합 생성물) 541g과 황산나트륨 270g을 함유하는 수용액 1857g을 첨가한다. 수용액을 25℃에서 1시간 동안 교반함으로써 균질화한다. 고형분이 38%인 용액이 얻어지며, 용해된 물질의 성분 비는 프탈로시아닌 화합물 12 중량%, 분산제/중합체 59중량% 및 염 29 중량%이다.

[0278] 실시예 2-11

- [0279] 프탈로시아닌 화합물의 다음 용액은 동일한 방법으로 제조된다. 사용된 프탈로시아닌 용액은 멤브레인 분리 공정에 의해 유기 부생물이 정제된다. 첨가제로서 제올라이트나 셀룰로오스가 사용되는 경우에, 이들은 프탈로시아닌 화합물, 분산제/중합체 및 염의 수용액에 현탁될 수 있다. 표 1은 용해된 고체 내에 각 성분의 고형분과 백분율을 나타낸다.

표 1: 실시예 2-11

실시예	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<i>a) 프탈로시아닌 화합물</i>										
알루미늄 프탈로시아닌	11		10	5	3	5	8	11		7
아연 프탈로시아닌		12	8	2.4	12	10	8		10	3
<i>b) 분산제/중합체</i>										
중합된 알킬나프탈렌설포산의 나트륨 염			25							
포름알데히드와 나프탈렌 설포산과의 축합 생성물	13				52			16	39	
옥시리그노설포네이트, 나트륨 염										
알킬나프탈렌설포산, 나트륨 염				31						
디나프틸메탄설포산, 나트륨 염										
나트륨 리그노설포네이트			23	31						
아릴설포산과 히드록시아릴설포산과의 메틸렌-결합 축합 생성물		9	2			17	13	12		51
말토덱스트린	14	4				6				
<i>c) 염/산</i>										
황산 나트륨	49	45		30	32	36	71	61	45	39
탄산 나트륨			11							
구연산 나트륨		30				18				
인산 나트륨			12			8				
폴리포스페이트, 나트륨 염	13				1				6	
염화 나트륨			9							
<i>d) 첨가제</i>										
섬유질 셀룰로오스				0.6						
용액중 고형분 함량 (중량 %)	28	24	30	33	32	31	23	25	27	33

실시예 12

멤브레인 분리 공정에 의해 유기 부생물이 정제되고 고형분이 12.5 중량%인 아연 프탈로시아닌 화합물의 수용액 560g을 유리 비이커에 도입한 다음 40℃까지 가열한다. 물 1613g에 용해된 건조 분말 음이온 분산제(나프탈렌설포산 및 포름알데히드의 축합 생성물) 160g과 말토덱스트린 50g으로 된 용액을 상기 가열된 용액에 첨가한다. 그 다음, 황산나트륨 300g, 구연산 나트륨 160g과 나트륨 트리폴리포스페이트 100g을 용액에 조금씩 첨가하고, 마지막으로 미리 제조된 수성 폴리아스파르트산 용액(고형분:20 중량%) 200g을 첨가한다. 얻어진 용액은 고형분이 28%이고 고체가 완전 용해될 때까지 40℃에서 더 교반한다. 프탈로시아닌 화합물, 분산제/중합체 및 염의 비율은 각각 8 중량%, 28 중량% 및 64 중량%이다.

실시예 13-22

다음 조성을 갖는 용액은 실시예 12에서와 동일한 방법으로 제조된다. 사용된 프탈로시아닌 용액은 멤브레인 분리 공정에 의해 유기 부생물이 정제된다. 첨가제로서 제올라이트나 셀룰로오스가 사용되는 경우에, 이들은 프탈로시아닌 화합물, 분산제/중합체 및 염의 수용액에 현탁될 수 있다. 표 2는 고형분 중 각 성분의 백분율(중량%)을 나타낸다.

표 2: 실시예 13-22

실시예	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
<i>a) 프탈로시아닌 화합물</i>										
알루미늄 프탈로시아닌	11	6	4		13	5	6	4	5	2
아연 프탈로시아닌	10	3	14	15		6		5	4.2	9
<i>b) 분산제/중합제</i>										
중합된 알킬나프탈렌설폰산의 나트륨 염							16			
포름알데히드와 나프탈렌 설폰산과의 축합 생성물		50			14		27		50	
옥시리그노설포네이트, 나트륨 염								16		
알킬나프탈렌설폰산, 나트륨 염								12		7.4
나트륨 리그노설포네이트	23									
디나프틸메탄설폰산, 나트륨 염						1		5		
아릴설폰산과 히드록시아릴설폰산과의 메틸렌-결합 축합 생성물	25			14		10			8.8	30
말토덱스트린				9	10		11			
폴리아스파르트산			12	2		4				
폴리비닐 알코올								3		
비닐피롤리돈/비닐아세테이트 공중합체							1			
카르복시메틸 셀룰로오스					2					
폴리아크릴레이트	3									
폴리아크릴아미드								1		
젤라틴							2			
<i>c)염/산</i>										
황산 나트륨	18	37	70	36	35	74	19	15	29	45
구연산 나트륨	6			16	16			20		5.5
인산 나트륨		4					8			
폴리포스페이트, 나트륨 염	1			8	10			4		
염화 나트륨	3						10	15		
<i>d) 첨가제</i>										
제올라이트									3	1.1
용액중 고형분 함량 (중량%)	35	32	22	24	25	23	30	24	28	26

[0287]

[0288] 실시예 23-70

[0289] 실시예 1-22의 용액으로부터 과립의 제조

[0290] 과립의 제조는 상술한 바와 같이 건조 단계에 의해 상기 제조된 용액으로부터 잔류 수분을 제외한 모든 물을 제거함으로써 실시된다. 진공 캐비넷에서 용액을 단순히 제거하고, 혼합기에서 상기 얻어진 고체를 분쇄한 다음, 체로 걸러냄(sieving)으로써 매우 양호한 용해 특성을 갖는 입자를 얻을 수 있다. 바람직한 과립화 방법은 분무-건조기, 디스크 타워, 벤치 유동화 분무-건조기 또는 유동상 과립화기에서 건조 및 동시 과립화로 이루어진다. 다음 실시예들은 본 발명을 제한하지 않고 본 발명을 예증한다.

[0291] 실시예 23

[0292] 프탈로시아닌 화합물, 염 및 분산제로 이루어진, 실시예 1에서 제조된 용액을 단일 노즐이 달린 분무-건조기에서 분무 건조한다. 입구의 공기 온도는 190℃이고 배기 공기 온도는 105℃이다. 얻어진 생성물은 평균 입경 70μm, 벌크 밀도 520g/l, 및 잔류수 함량 6 중량%를 갖는 유동성이 자유로운 과립이다. 이렇게 제조된 과립은 알루미늄 프탈로시아닌 화합물 11 중량%, 분산제 56 중량% 및 염 27 중량%이다.

[0293] 실시예 24-33

[0294] 실시예 23에서와 동일한 방법을 이용하여, 표3에 나타난 과립의 조성물을 분무 건조함으로써 실시예 2~22에 기재된 용액의 일부로부터 과립을 제조한다. 과립은 평균 입경 50~80μm과 벌크 밀도 500~550g/l를 갖는 유동성이 자유로운 과립이다.

[0295] 표 3: 실시예 24-33

실시예	실시예로부터 의 용액	a) 프탈로시아 닌, 중량%	b) 분산제/중 합체, 중량%	c) 염/산, 중량%	d) 첨가제, 중량%	물, 중 량%
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

[0297] 실시예 34

[0298] 과립의 제조는 실시예 1~22에 기재된 용액을 분무 건조함으로써 실시된다. 실시예 23~33의 방법과는 달리, 건조 공정에서 생성된 미립자를 배기 유체로부터 연속적으로 분리해내고 가스 유체의 수단에 의해 노즐 탑의 분무 콘으로 직접 통과시킨다. 이렇게 제조된 과립은 훨씬 더 거칠고 실시예 22~33의 것들보다 더 밀도가 높고 훨씬 감소된 미립자 함량(입자 5% 미만이 20 μ m 이하임)을 갖는다. 평균 입경은 110 μ m이고, 벌크 밀도는 540~580g/l이다.

[0299] 실시예 35

[0300] 프탈로시아닌 화합물, 중합체, 염 및 분산제로 이루어진, 실시예 3에서 제조된 용액을 디스크 분무기가 달린 건조 탑에서 분무 건조한다. 입구의 공기 온도는 205 $^{\circ}$ C이고 배기 공기 온도는 102 $^{\circ}$ C이다. 얻어진 생성물은 평균 입경 65 μ m, 벌크 밀도 510g/l, 및 잔류수 함량 7 중량%를 갖는 유동성이 자유로운 과립이다. 이렇게 제조된 과립은 분산제/중합체 12 중량%, 염 70 중량% 및 아연 프탈로시아닌 화합물 11 중량%이다.

[0301] 실시예 36-43

[0302] 실시예 35에서와 동일한 방법을 이용하여 디스크 타워에서 분무 건조함으로써 실시예 1~22에 기재된 용액의 일부로부터 과립을 제조한다. 과립은 평균 입경 70 μ m과 벌크 밀도 520~540g/l를 갖는 유동성이 자유로운 과립이다. 그 조성은 표 4에 나타냈다.

[0303] 표 4: 실시예 36-43

실시예	실시예로부터 의 용액	a) 프탈로시아 닌, 중량%	b) 분산제/중 합체, 중량%	c) 염/산, 중량%	d) 첨가제, 중량%	물, 중량%
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

[0305] 실시예 44

[0306] 실시예 1에서 제조된 용액을 벤치 유동화 분무-건조기에서 과립화 한다. 과립화 공정의 제1 상에서, 액체는 유동화 상에 증대된다(입구 공기 온도 200 $^{\circ}$ C, 상 온도 95 $^{\circ}$ C). 충분한 액체가 상에 최적되면, 상 온도는 약 48 $^{\circ}$ C로 낮아져서 과립화를 개시한다. 용액 전체의 과립화는 47~50 $^{\circ}$ C의 상 온도에서 실시된다. 얻어진 과립은 과립화기로부터 출구에서 9%의 잔류수 함량을 가지며 따뜻한 공기로 유동 상을 연속적으로 조작함으로써 소망의 값인 6%까지 건조된다. 얻어진 생성물은 평균 입경 130 μ m, 벌크 밀도 610g/l, 고체 물질 중 프탈로시아닌 화합물 함량 9 중량%, 분산제/중합체 함량 48 중량% 및 염 37 중량%를 갖는 유동성이 자유로운 과립이다.

[0307] 실시예 45-57

[0308] 실시예 44에서와 동일한 방법을 이용하여 벤치 유동화 분무-건조기에서 과립화하고, 필요한 경우 연속적으로 작동된 유동 상에서 후속적으로 건조함으로써 실시예 1~22의 용액으로부터 과립을 제조한다. 얻어진 과립은

평균 입경 120 ~ 150 μ m을 갖고, 활성 성분 함유 용액의 조성과 과립화 파라미터에 따라 벌크 밀도 500 ~ 800g/l를 갖는 유동성이 자유로운 과립이다. 그 조성은 표 5에 나타냈다.

표 5: 실시예 45-57

실시예	실시예로부터의 용액	a)프탈로시아닌, 중량%	b) 분산제/중합제, 중량%	c) 염/산, 중량%	d)첨가제, 중량%	물, 중량%
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

실시예 58

프탈로시아닌 화합물, 염, 분산제 및 제올라이트로 이루어진, 실시예 22에서 제조된 용액의 일부를 24시간 동안 진공 건조하고, 얻어진 고체를 실험실 규모의 혼합기에세 분쇄한다. 얻어진 생성물을 과립화 핵체로서 실험실 규모의 유동상 과립화기(STREA-1, Aeromatic AG, Bubendorf, 스위스)으로 옮긴 다음 천공된 트레이를 통해 흐르는 따뜻한 공기(약 65℃)로 유동화한다. 실시예6의 용액은 2중 노즐을 사용하여 유동상으로 연속적으로 분부된다. 약 120분 후 그리고 약 4,000g의 용액을 도입한 후, 용액의 도입을 중단함으로써 과립화를 종료한다. 얻어진 과립을 80℃의 따뜻한 공기를 이용하여 동일한 장치에서 8 중량%의 잔류 함수량이 될 때까지 건조한다. 생성물을 배출한 후, 시빙(sieving)에 의해 과립으로부터 미립자를 제거한다. 평균 입경 310 μ m과 벌크 밀도 680g/l를 갖는 자유 유동성 과립을 얻는다. 고체 물질 중 성분 비는 프탈로시아닌 화합물 10 중량%, 분산제 34 중량%, 염 47 중량% 및 제올라이트 1 중량%이다.

실시예 59-70

실시예 58에서와 동일한 방법을 이용하여 실시예 1~21의 용액으로부터 과립을 제조한다. 이들 과립은 평균 입경 220 ~ 350 μ m과 벌크 밀도 600 ~ 750g/l를 갖는 유동성이 자유로운 과립이다. 과립의 조성은 표 6에 나타냈다.

표 6: 실시예 59-70

실시예	실시예로부터의 용액	a) 프탈로시아닌, 중량%	b) 분산제/중합제, 중량%	c) 염/산, 중량%	d)첨가제, 중량%	물, 중량%
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

본 발명에 따른 과립을 포함하는 세척제 제조

실시예 71~88은 세척제 제조에서 본 발명에 따른 과립을 사용하는 것을 나타내는 데, 실시예가 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

[0319] 표 7: 실시예 71-80

실시예	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80
성분 (중량%)										
A)										
라우릴 벤젠-설폰산의 나트륨 염	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
나트륨 라우릴 에테르 설페이트 (AES)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
B)										
Neodol 23-6.5E (알코올 에톡실레이트)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
C)										
제올라이트 A (나트륨 알루미늄 실리케이트)	25	20	22	35	10	25		32	25	
나트륨 트리폴리포스페이트		10			30		35		5	32
D)										
과탄산 나트륨	20	20	20	5		20				
과불산 나트륨							20		20	20
NOBS (p-노나노일-옥시벤젠설포네이트)						3	3		3	
E)										
과립, 실시예 23-70	0.03	0.01	0.01	0.02	0.02	0.005	0.02	0.005	0.01	0.02
F)										
항료	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
셀룰라아제	1.5		1.5	1.5	1.5					
프로테아제		1.5				1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
폴리카르복실레이트		4				4	4	4	4	4
카르복시메틸 셀룰로오스	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
황산 나트륨	15	13	18	25	22	20	9	25	8	10
탄산 나트륨	10	7	10	7	7		5	13	8	6
TAED (테트라아세틸-에틸렌디아민)	3	3	3	1						3

[0320]

[0321] 소량의 추가 첨가제(발포 억제제 등)와 세척제 배합물중 잔류 함수량으로 조성비가 100%로 되도록 보충한다.

[0322] 표 8: 실시예 81-88

실시예	81	82	83	84	85	86	87	88
라우릴 벤젠-설폰산의 나트륨 염	8%	8%	8%	8%	8%	8%	8%	8%
나트륨 라우릴 에테르 설페이트 (AES)	3%	3%	3%	3%	3%	3%	3%	3%
Neodol 23-6.5E (비이온성 알코올 에톡실레이트)	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%
제올라이트 A	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%
폴리카르복실레이트 (공 중량제)	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%
탄산 나트륨	18%	18%	18%	18%	18%	18%	18%	18%
규산 나트륨	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%
황산 나트륨	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%
히드록시에탄디포스폰산 (복합제)	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%
셀룰라아제	1.5%	1.5%		1.5%	1.5%		1.5%	1.5%
프로테아제			1.5%			1.5%		
카르복시메틸 셀룰로오스	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%
과불산 나트륨 일수화물	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%
TAED	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%
비누	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%
과립 E)	0.03	0.005	0.02	0.008	0.01	0.03	0.02	0.02

[0323]

[0324] 소량의 추가 첨가제와 세척제 배합물중 잔류 함수량으로 조성비가 100%로 되도록 보충한다.