

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 959 123 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
24.11.1999 Patentblatt 1999/47

(51) Int Cl.⁶: **C11D 3/00**, C11D 3/39,
C11D 3/395

(21) Anmeldenummer: **99810412.9**

(22) Anmeldetag: **10.05.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **18.05.1998 EP 98810459**

(71) Anmelder: **Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.**
4057 Basel (CH)

(72) Erfinder:
• **Kvita, Petr**
4153 Reinach (CH)
• **Dreyer, Pierre**
68740 Blodelsheim (FR)

(54) **Wasserlösliche Granulate von Phthalocyaninverbindungen**

(57) Es werden wasserlösliche Granulate von Phthalocyaninverbindungen beschrieben. Diese enthalten

- a) 2 bis 50 Gew. % einer wasserlöslichen Phthalocyaninverbindung,
- b) 10 bis 95 Gew. % eines anionischen Dispergators,

c) 0 bis 25 Gew. % eines wasserlöslichen organischen Polymers,

d) 0 bis 10 Gew. % eines weiteren Zusatzes und

e) 3 bis 15 Gew. % Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht des Granulates.

Die Granulate eignen sich vor allem als Zusatz von Waschmitteln für Textilmaterialien.

EP 0 959 123 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft wasserlösliche Granulate von Phthalocyaninverbindungen, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie ihre Verwendung in Waschmittelzubereitungen.

[0002] Wasserlösliche Phthalocyaninfarbstoffe, insbesondere Zink- und Aluminiumphthalocyaninsulfonate, finden häufig Verwendung als Photoaktivatoren in Waschmittelzubereitungen. Wegen der zu langsamen Lösegeschwindigkeit dieser Photoaktivatoren in Wasser treten oftmals Probleme auf, insbesondere bei unzureichender Durchmischung der Waschflotte, weil die farbigen Photoaktivatoren die Wäsche anschmutzen.

[0003] In EP-B-0 333 270 sind bereits feste Mikrokapseln von Phthalocyanin-Photoaktivatoren beschrieben, die mindestens 38 % eines Einkapselungsmaterials enthalten. Auch diese Mikrokapseln vermögen jedoch noch nicht, bezüglich Löseverhalten und Anschmutzung der Wäsche alle Wünsche der Verbraucher zu erfüllen.

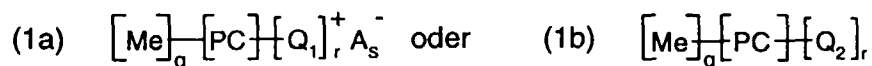
[0004] Es wurde nun gefunden, dass überraschenderweise Granulate, enthaltend eine wasserlösliche Phthalocyaninverbindung, einen anionischen Dispergator und maximal 25 Gew. % eines organischen Polymers, sich durch eine hohe Lösegeschwindigkeit in Wasser auszeichnen, so dass die vorstehend genannten Probleme weitgehend oder vollständig beseitigt sind. Ein weiterer Vorteil dieser Granulate ist, dass auch bei längerem Kontakt mit einem nichtionischen Tensid, die Phthalocyaninverbindung nicht aus dem Granulat herausgelöst und das Waschmittel nicht angefärbt wird.

[0005] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit wasserlösliche Granulate von Phthalocyaninverbindungen, enthaltend

- a) 2 bis 50 Gew. % einer wasserlöslichen Phthalocyaninverbindung,
- b) 10 bis 95 Gew. % eines anionischen Dispergators,
- c) 0 bis 25 Gew. % eines wasserlöslichen organischen Polymers,
- d) 0 bis 10 Gew. % eines weiteren Zusatzes und
- e) 3 bis 15 Gew. % Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht des Granulates.

[0006] Als Phthalocyaninverbindung kommen für die erfindungsgemässen Granulate Phthalocyaninkomplexe mit zwei-, drei- und vierwertigen Metallen (Komplexe mit einer d^0 und d^{10} Konfiguration) als Zentralatom in Betracht. Es handelt sich vor allem um ein wasserlösliches Zn, Fe(II), Ca, Mg, Na, K, Al, Si(IV), P(V), Ti(IV), Ge(IV), Cr(VI), Ga(III), Zr(IV), In(III), Sn(IV) oder Hf(VI) Phthalocyanin, wobei Aluminium- und Zinkphthalocyanine besonders bevorzugt sind.

[0007] Vorteilhafterweise enthält die erfindungsgemässe Zusammensetzung eine Phthalocyaninverbindung der Formel



worin

PC das Phthalocyaninringsystem;

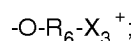
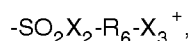
Me Zn, Fe(II), Ca, Mg, Na, K, Al-Z₁, Si(IV), P(V), Ti(IV), Ge(IV), Cr(VI), Ga(III), Zr(IV), In(III), Sn(IV) oder Hf(VI);

Z₁ ein Halogenid-, Sulfat-, Nitrat-, Acetat- oder Hydroxy-Ion;

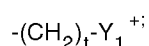
q 0, 1 oder 2;

r 1 bis 4;

Q₁ eine Sulfo- oder Carboxylgruppe; oder einen Rest der Formel



oder

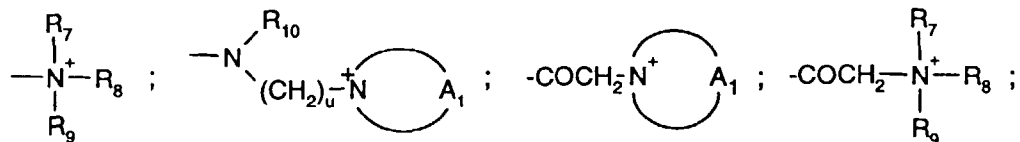


worin

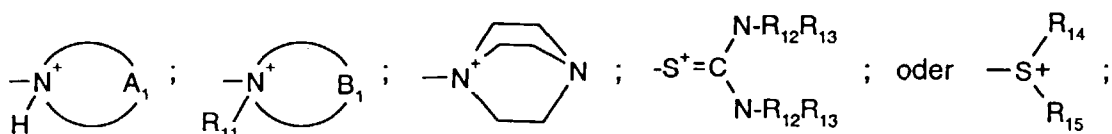
R₆ verzweigtes oder unverzweigtes C₁-C₈-Alkyl; oder 1,3- oder 1,4-Phenyl;

X₂ -NH-; oder -N-C₁-C₅-Alkyl-;

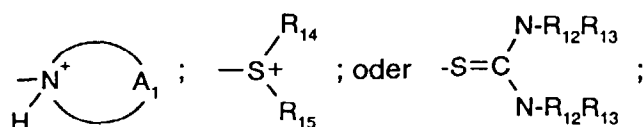
X₃⁺ eine Gruppe der Formel



für den Fall, dass R₆ = C₁-C₈-Alkyl, auch eine Gruppe der Formel



Y₁⁺ eine Gruppe der Formel



t 0 oder 1;

wobei in obigen Formeln

R₇ und R₈ unabhängig voneinander C₁-C₆-Alkyl;

R₉ C₁-C₆-Alkyl; C₅-C₇-Cycloalkyl; oder NR₁₁R₁₂;

R₁₀ und R₁₁ unabhängig voneinander, C₁-C₅-Alkyl;

R₁₂ und R₁₃ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₅-Alkyl;

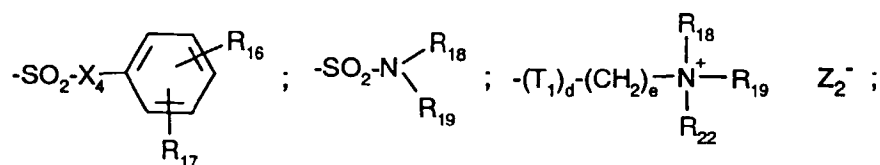
R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander nicht substituiertes oder durch Hydroxy, Cyano, Carboxy, Carb-C₁-C₆-Akoxy, C₁-C₆-Alkoxy, Phenyl, Naphthyl oder Pyridyl substituiertes C₁-C₆-Alkyl;

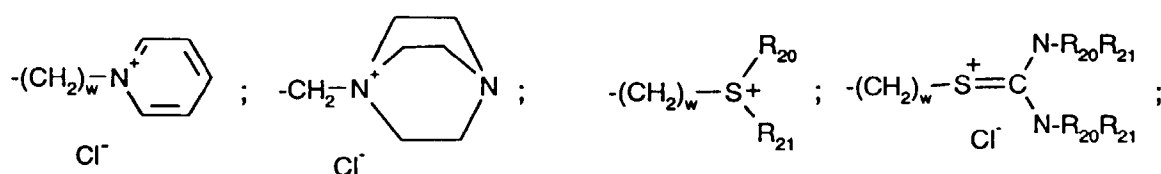
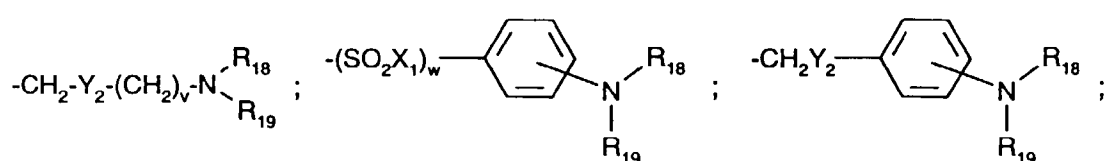
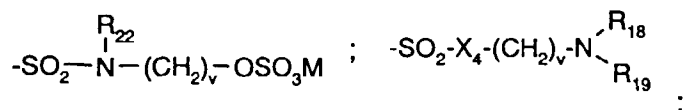
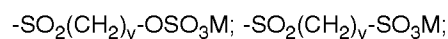
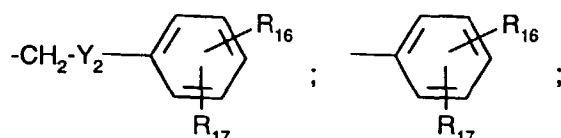
u 1 bis 6;

A₁ die Ergänzung zu einem aromatischen 5- bis 7-gliedrigen Stickstoffheterocyclus, der gegebenenfalls noch ein oder zwei weitere Stickstoffatome als Ringglieder enthalten kann, und

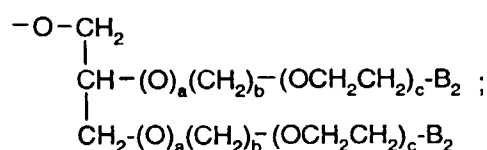
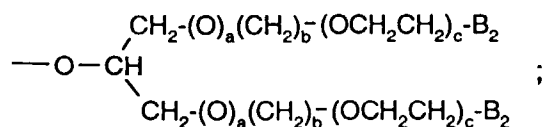
B₁ die Ergänzung zu einem gesättigten 5- bis 7-gliedrigen Stickstoffheterocyclus, der gegebenenfalls noch 1 bis 2 Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome als Ringglieder enthalten kann;

Q₂ Hydroxy; C₁-C₂₂-Alkyl; verzweigtes C₄-C₂₂-Alkyl; C₂-C₂₂-Alkenyl; verzweigtes C₄-C₂₂-Alkenyl und Mischungen davon; C₁-C₂₂-Alkoxy; einen Sulfo- oder Carboxylrest; einen Rest der Formel





einen verzweigten Alkoxyrest der Formel



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

B ₂	Wasserstoff; Hydroxy; C ₁ -C ₃₀ -Alkyl; C ₁ -C ₃₀ -Alkoxy; -CO ₂ H; -CH ₂ COOH; SO ₃ ⁻ M ₁ ⁺ ; -OSO ₃ ⁻ M ₁ ⁺ ; -PO ₃ ²⁻ ; M ₁ ; -OPO ₃ ²⁻ M ₁ ⁺ ; und Mischungen davon;
B ₃	Wasserstoff; Hydroxy; -COOH; -SO ₃ ⁻ M ₁ ⁺ ; -OSO ₃ ⁻ M ₁ ⁺ ; C ₁ -C ₆ -Alkoxy;
M ₁	ein wasserlösliches Kation;
T ₁	-O-; oder -NH-;
X ₁ und X ₄	unabhängig voneinander -O-; -NH-; oder -N-C ₁ -C ₅ -Alkyl;
R ₁₆ und R ₁₇	unabhängig voneinander Wasserstoff, die Sulfogruppe und deren Salze, die Carboxylgruppe und deren Salze oder die Hydroxylgruppe bedeuten, wobei mindestens einer der Reste R ₁₆ und R ₁₇ für eine

		Sulfo- oder Carboxylgruppe oder deren Salze steht,
	Y_2	-O-, -S-, -NH- oder -N-C ₁ -C ₅ -Alkyl;
5	R_{10} und R_{19}	unabhängig voneinander Wasserstoff, C ₁ -C ₆ -Alkyl, Hydroxy-C ₁ -C ₆ -Alkyl, Cyano-C ₁ -C ₆ -Alkyl, Sulfo-C ₁ -C ₆ -Alkyl, Carboxy oder Halogen-C ₁ -C ₆ -Alkyl; nicht substituiertes oder durch Halogen, C ₁ -C ₄ -Alkyl oder C ₁ -C ₄ -Alkoxy, Sulfo oder Carboxy substituiertes Phenyl; oder R_{10} und R_{19} zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gesättigten 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring, der zusätzlich noch ein Stickstoff- oder Sauerstoffatom als Ringglied enthalten kann;
	R_{20} und R_{21}	unabhängig voneinander einen C ₁ -C ₆ -Alkyl- oder Aryl-C ₁ -C ₆ -Alkylrest;
10	R_{22}	Wasserstoff; oder nicht substituiertes oder durch Halogen, Hydroxy, Cyano, Phenyl, Carboxy, Carb-C ₁ -C ₆ -Alkoxy oder C ₁ -C ₆ -Alkoxy substituiertes C ₁ -C ₆ -Alkyl;
	R_{23}	C ₁ -C ₂₂ -Alkyl, verzweigtes C ₄ -C ₂₂ -Alkyl, C ₁ -C ₂₂ -Alkenyl oder verzweigtes C ₄ -C ₂₂ -Alkenyl; C ₃ -C ₂₂ -Glykol; C ₁ -C ₂₂ -Alkoxy; verzweigtes C ₄ -C ₂₂ -Alkoxy; und Mischungen davon;
	M	Wasserstoff; oder ein Alkalimetall- oder Ammoniumion,
15	Z_2	ein Chlor-, Brom, Alkyl- oder Aralkylsulfation;
	a	0 oder 1;
	b	0 bis 6;
	c	0 bis 100;
	d	0; oder 1;
	e	0 bis 22;
20	v	eine ganze Zahl von 2 bis 12;
	w	o oder 1; und
	A	ein organisches oder anorganisches Anion

bedeuten, und

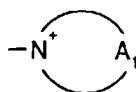
s im Falle einwertiger Anionen A^- gleich r und im Falle mehrwertiger Anionen $\leq r$ ist, wobei A_s^- die positive Ladung kompensieren muss; wobei, wenn $r \neq 1$, die Reste Q_1 gleich oder verschieden sein können,

und wobei das Phthalocyaninringsystem auch noch weitere löslichmachende Gruppen enthalten kann.

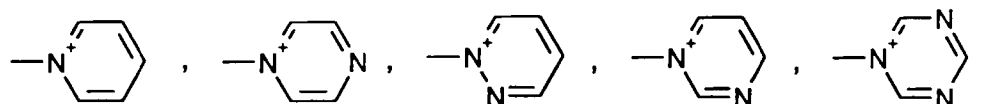
[0008] Die Zahl der Substituenten Q_1 und Q_2 in Formel (1a) bzw. (1b), die gleich oder verschieden sein können, liegt zwischen 1 und 8, wobei sie, wie bei Phthalocyaninen üblich, nicht eine ganze Zahl sein muss (Substitutionsgrad). Sind noch andere, nichtkationische Substituenten anwesend, so liegt die Summe aus letzteren und den kationischen Substituenten zwischen 1 und 4. Wieviele Substituenten im Molekül mindestens vorhanden sein müssen, richtet sich nach der Wasserlöslichkeit des resultierenden Moleküls. Eine ausreichende Wasserlöslichkeit ist dann gegeben, wenn genügend Phthalocyaninverbindung in Lösung geht, um auf der Faser eine photodynamisch katalysierte Oxidation zu bewirken. Es kann bereits eine Löslichkeit von 0,01 mg/l ausreichend sein, im allgemeinen ist eine solche von 0,001 bis 1 g/l zweckmässig.

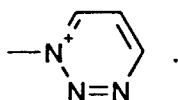
[0009] Halogen bedeutet Fluor, Brom oder insbesondere Chlor.

[0010] Als Gruppen

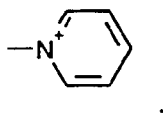


kommen vor allem in Betracht:

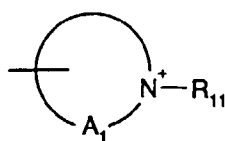




[0011] Bevorzugt ist die Gruppe



[0012] Als heterocyclische Ringe in der Gruppe

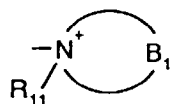


kommen ebenfalls die oben angeführten Gruppen in Betracht, wobei lediglich die Bindung an den Restsubstituenten über ein Kohlenstoffatom erfolgt.

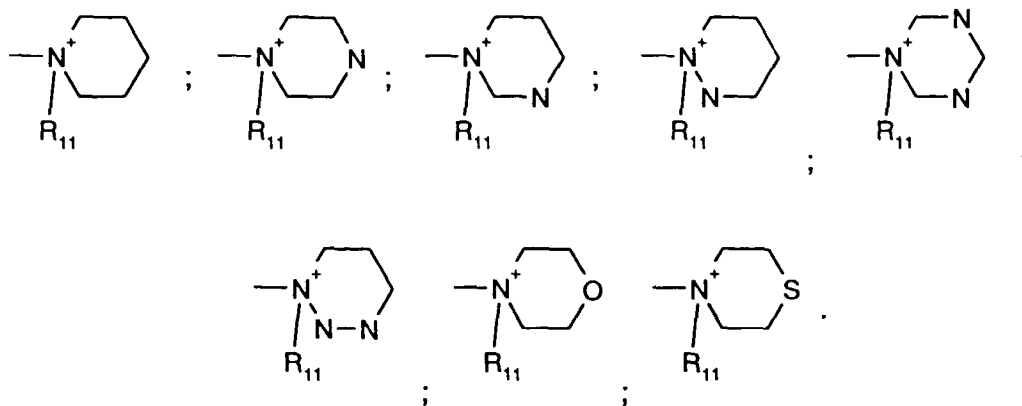
[0013] In allen Substituenten können Phenyl-, Naphthyl- und aromatischen Heteroringe durch einen oder zwei weitere Reste substituiert sein, beispielsweise durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen Carboxy, Carb-C₁-C₆-Alkoxy, Hydroxy, Amino, Cyano, Sulfo, Sulfonamido usw..

[0014] Bevorzugt ist ein Substituent aus der Gruppe C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen, Carboxy, Carb-C₁-C₆-Alkoxy oder Hydroxy.

[0015] Als Gruppe



kommen insbesondere in Frage:



[0016] Alle vorstehend genannten Stickstoffheterocyclen können noch durch Alkylgruppen substituiert sein, entweder an einem Kohlenstoffatom oder an einem weiteren im Ring befindlichen Stickstoffatom. Bevorzugt ist dabei als

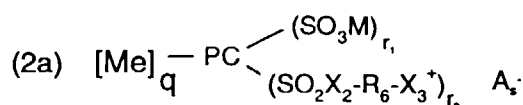
Alkylgruppe die Methylgruppe.

[0017] A_s^- in Formel (1a) bedeutet als Gegenion zur positiven Ladung des Restmoleküls ein beliebiges Anion. Im allgemeinen wird es durch den Herstellungsprozess (Quaternierung) eingeführt. Es bedeutet dann vorzugsweise ein Halogenion, ein Alkylsulfat- oder ein Arylsulfation. Von den Arylsulfationen seien das Phenylsulfonat-, p-Tolylsulfonat- und das p-Chlorphenylsulfonation erwähnt. Als Anion kann aber auch jedes andere Anion fungieren, da die Anionen in bekannter Weise leicht ausgetauscht werden können; A_s^- kann also auch ein Sulfat-, Sulfit-, Carbonat-, Phosphat-, Nitrat-, Acetat-, Oxalat-, Citrat-, Lactation oder ein anderes Anion einer organischen Carbonsäure darstellen. Der Index s ist bei einwertigen Anionen gleich r . Für mehrwertige Anionen nimmt r einen Wert $\leq r$ an, wobei er je nach Bedingungen so beschaffen sein muss, dass er die positive Ladung des Restmoleküls gerade kompensiert.

[0018] C_1 - C_6 -Alkyl und C_1 - C_6 -Alkoxy sind geradkettige oder verzweigte Alkyl- bzw. Alkoxyreste wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek. Butyl, tert. Butyl, Amyl, Isoamyl, tert. Amyl oder Hexyl bzw. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, sek. Butoxy, tert. Butoxy, Amyloxy, Isoamyloxy, tert. Amyloxy oder Hexyloxy.

[0019] C_2 - C_{22} -Alkenyl bedeutet z.B. Allyl, Methallyl, Isopropenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, Isobutenyl, n-Penta-2,4-dienyl, 3-Methyl-but-2-enyl, n-Oct-2-enyl, n-Dodec-2-enyl, iso-Dodecenyl, n-Dodec-2-enyl oder n-Octadec-4-enyl.

[0020] Bevorzugte Phthalocyaninverbindungen der Formel (1a) der erfindungsgemässen Granulate entsprechen der Formel



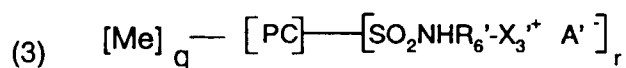
worin

Me, q, PC, X_2 , X_3 und R_6 die unter der Formel (1a) angegebene Bedeutung haben,
M Wasserstoff, ein Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminsalszation;

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

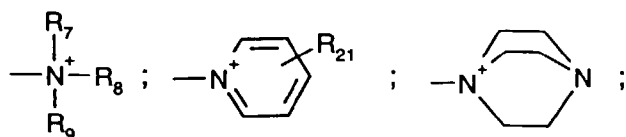
A_s^- die positive Ladung des Restmoleküls genau kompensiert,

und insbesondere der Formel

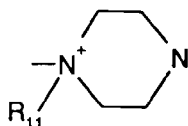


worin

Me, q und PC die unter der Formel (1a) angegebene Bedeutung haben,
 R_6' C_2 - C_6 -Alkylen;
 r_1 eine Zahl von 1 bis 4;
 X_3' eine Gruppe der Formel



oder



bedeuten,
worin

R_7 und R_8 unabhängig voneinander unsubstituiertes oder durch Hydroxy, Cyano, Halogen oder Phenyl substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl;

R_9 R_7 ; Cyclohexyl oder Amino;

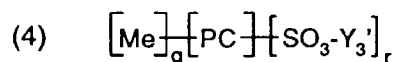
R_{11} C_1 - C_4 -Alkyl;

R_{21} C_1 - C_4 -Alkyl; C_1 - C_4 -Alkoxy; Halogen, Carboxy, Carb- C_1 - C_4 -Alkoxy oder Hydroxy; und

A' ein Halogenid-, Alkylsulfat- oder Arylsulfation;

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

[0021] Weitere erfindungsgemäss einsetzbare Phthalocyaninverbindungen entsprechen der Formel



worin

PC das Phthalocyaninringsystem;

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

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

q 0; 1; oder 2;

Y_3' Wasserstoff; ein Alkalimetall- oder Ammoniumion; und

r eine beliebige Zahl von 1 bis 4;

bedeuten.

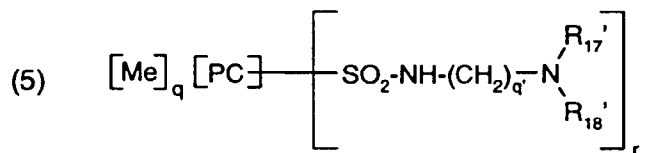
[0022] Ganz besonders bevorzugt sind dabei Phthalocyaninverbindungen der Formel (4), worin

Me Zn oder Al- Z_1 ; und

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

bedeuten.

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



worin

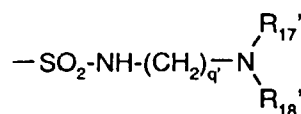
PC, Me und q die in Formel (4) angegebene Bedeutung haben;

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

q' eine ganze Zahl von 2 bis 6; und

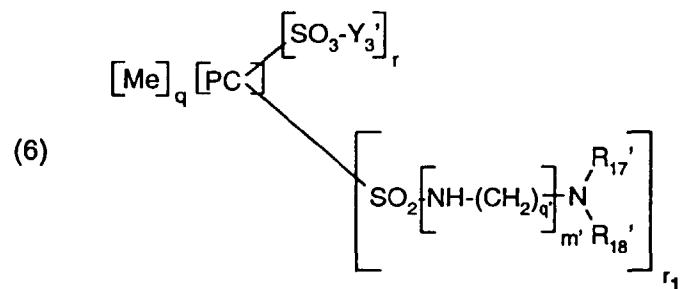
r eine Zahl von 1 bis 4;

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



gleich oder verschieden sein können.

[0024] Weitere interessante erfindungsgemäss einsetzbare Phthalocyaninverbindungen entsprechen der Formel



worin

PC, Me und q die in Formel (4) angegebenen Bedeutung haben,

Y_3' Wasserstoff, ein Alkalimetall- oder Ammoniumion,

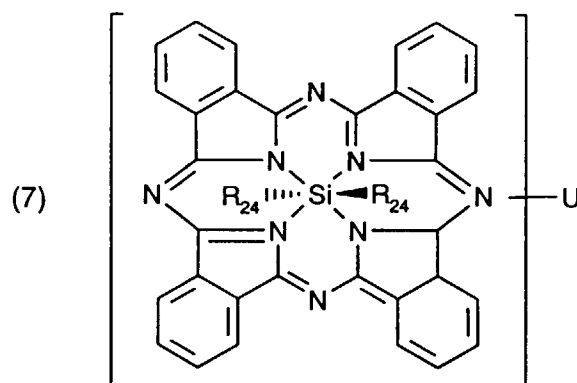
q' eine ganze Zahl von 2 bis 6;

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

m' 0 oder 1; und

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

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

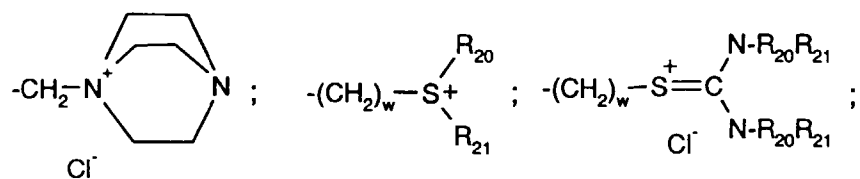
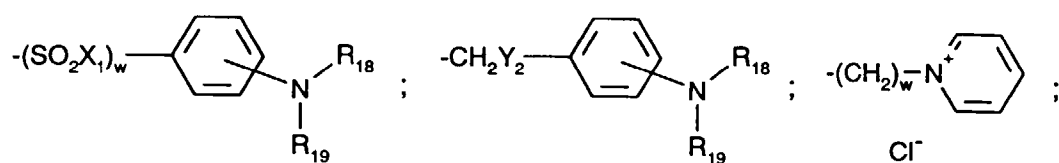
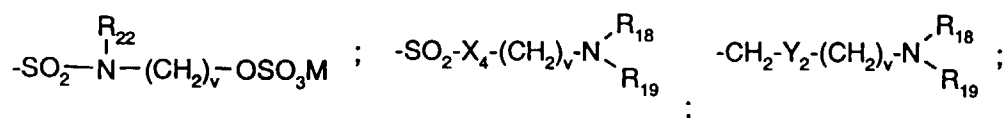
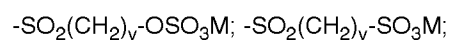
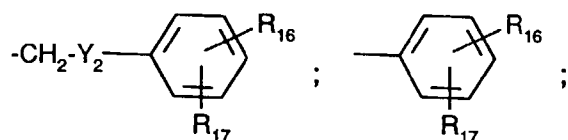
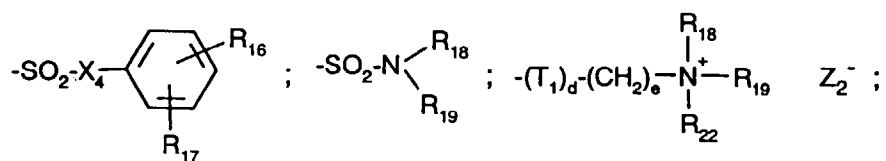


worin

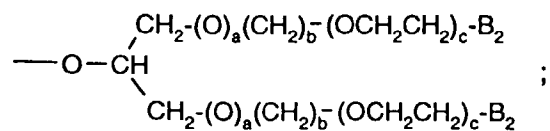
R_{24} Hydroxy; C_1 - C_{22} -Alkyl; verzweigtes C_4 - C_{22} -Alkyl; C_1 - C_{22} -Alkenyl; verzweigtes C_4 - C_{22} -Alkenyl und Mischungen

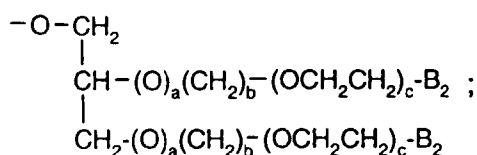
davon; C₁-C₂₂-Alkoxy; einen Sulfo- oder Carboxylrest; einen

Rest der Formel



einen verzweigten Alkoxyrest der Formel





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

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

[0026] R_{16} , R_{17} , R_{18} , R_{19} , R_{20} , R_{21} , R_{22} , R_{23} , B_2 , B_3 , M , M_1 , Q_1 , Q_2 , A_s , T_1 , X_1 , Y_2 , Z_2' , a , b , c , d , e , r , v , w haben dabei die in den Formeln (1a) und (1b) angegebene Bedeutung.

[0027] Besonders bevorzugt als Phthalocyaninverbindung sind solche Verbindungen, wie sie kommerziell erhältlich sind und in Waschmitteln eingesetzt sind. Üblicherweise liegen die anionischen Phthalocyaninverbindungen als Alkalisalze, insbesondere als Natriumsalze vor.

[0028] Bevorzugte Formulierungen der Granulate enthalten 4 bis 30 Gew. %, insbesondere 5 bis 20 Gew. % Phthalocyaninverbindung, bezogen auf das Gesamtgewicht des Granulates.

[0029] Selbstverständlich kann man anstelle einer einzigen, einheitlichen Phthalocyaninverbindung auch Mischungen aus zwei oder mehreren Phthalocyaninverbindungen verwenden.

[0030] Bei den verwendeten anionischen Dispergatoren handelt es sich z. B. um die im Handel erhältlichen wasserlöslichen anionischen Dispergiermittel für Farbstoffe, Pigmente etc. Insbesondere kommen folgende Produkte in Frage: Kondensationsprodukte aus aromatischen Sulfonsäuren und Formaldehyd, Kondensationsprodukte von aromatischen Sulfonsäuren mit ggf. chlorierten Diphenylen oder Diphenyloxiden und ggf. Formaldehyd, (Mono/Di-)Alkylphthalinsulfonate, Na-Salze polymerisierter organischer Sulfosäuren, Na-Salze polymerisierter Alkylphthalinsulfosäuren, Na-Salze polymerisierter Alkylbenzolsulfosäuren, Alkylarylsulfonate, Na-Salze von Alkylpolyglykolethersulfaten, polyalkylierte polynukleare Arylsulfonate, methylenverknüpfte Kondensationsprodukte von Arylsulfosäuren und Hydroxyarylsulfosäuren, Na-Salz von Dialkylsulfonateinsäure, Na-Salze von Alkyldiglykolethersulfaten, Na-Salze von Polynaphthalinmethansulfonaten, Lignin- oder Oxiligninsulfonate oder heterocyclische Polysulfonsäuren.

[0031] Diese Dispergatoren können einzeln oder als Mischungen aus zwei oder mehreren Dispergatoren verwendet werden.

[0032] Besonders geeignete anionische Dispergatoren sind Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfosäuren mit Formaldehyd, Na-Salze polymerisierter organischer Sulfosäuren, (Mono/Di-)Alkylphthalinsulfonate, Polyalkylierte polynukleare Arylsulfonate, Na-Salze von polymerisierten Alkylbenzolsulfosäure, Ligninsulfonate, Oxiligninsulfonate und Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfosäure mit einem Polychlormethyldiphenyl.

[0033] Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemässen Granulate 40 bis 90 Gew. %, insbesondere 50 bis 90 Gew. % anionischen Dispergator.

Zusätzlich zu der wasserlöslichen Phthalocyaninverbindung und dem anionischen Dispergator können die erfindungsgemässen Granulate ein wasserlösliches organisches Polymer enthalten. Diese Polymere können einzeln oder als Mischungen von zwei oder mehreren Polymeren verwendet werden. Vorzugsweise setzt man ein solches Polymer zur Verbesserung der mechanischen Stabilität der Granulate zu und/oder wenn bei der späteren Verwendung der Granulate im Waschmittel das Herauslösen der Phthalocyaninverbindung aus dem Granulat durch ein nichtionisches Tensid unterdrückt werden soll.

[0034] Als wasserlösliche Polymere kommen z. B. Gelatine, Polyacrylate, Polymethacrylate, Copolymere von Ethylacetat, Methylmethacrylat und Methacrylsäure (Ammoniumsalz), Polyvinylpyrrolidone, Vinylpyrrolidone, Vinylacetate, Copolymere von Vinylpyrrolidon mit langkettigen α -Olefinen, Poly(vinylpyrrolidon/dimethylaminoethylmethacrylate), Copolymere von Vinylpyrrolidon/dimethylaminopropylmethacrylamiden, Copolymere von Vinylpyrrolidon/dimethylaminopropylacrylamiden, Quarternisierte Copolymere von Vinylpyrrolidon und Dimethylaminoethylmethacrylaten, Terpolymere von Vinylcaprolactam/Ninylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylaten, Copolymere von Vinylpyrrolidon und Methacrylamidopropyl-Trimethylammoniumchlorid, Terpolymere von Caprolactam/Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylaten, Copolymere aus Styrol und Acrylsäure, Polycarbonsäuren, Polyacrylamide, Carboxymethylcellulose, Hydroxymethylcellulose, Polyvinylalkohole, ggf. verseiftes Polyvinylacetat, Copolymere aus Maleinsäure mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen sowie Mischpolymerisate aus den genannten Polymeren in Frage.

[0035] Unter diesen organischen Polymeren sind Carboxymethylcellulose, Polyacrylamide, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Gelatine, verseifte Polyvinylacetate, Copolymere aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat sowie Polyacrylate und Polymethacrylate besonders bevorzugt.

[0036] Die organischen Polymere werden in einer Menge von 0 bis 25 Gew. %, vorzugsweise 5 bis 20 Gew. % und

insbesondere 8 bis 18 Gew. %, bezogen auf das Gesamtgewicht der Granulate, eingesetzt.

[0037] Die erfindungsgemässen Granulate können weitere Zusätze enthalten, beispielsweise Netzmittel, wasserunlösliche oder wasserlösliche Farbstoffe oder Pigmente sowie Lösungsbeschleuniger und optische Aufheller. Diese Zusätze sind in einer Menge von 0 bis 10 Gew. %, bezogen auf das Gesamtgewicht der Granulate, vorhanden.

[0038] Die Herstellung der erfindungsgemässen Granulate erfolgt z. B. auf folgende Weise: Man stellt zunächst eine wässrige Lösung des Phthalocyaninfarbstoffes her, versetzt diese mit dem anionischen Dispergator und gegebenenfalls weiteren Zusätzen und rührt, gegebenenfalls unter Erwärmen, so lange, bis eine homogene Lösung erhalten wird. Der Feststoffgehalt der Lösung sollte vorzugsweise mindestens 30 Gew. %, vor allem 40 bis 50 Gew. %, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung betragen. Die Viskosität der Lösung liegt bevorzugt unter 200 mPas.

[0039] Der wässrigen Lösung, enthaltend den Phthalocyaninfarbstoff und den anionischen Dispergator, wird dann in einem Trocknungsschritt bis auf eine Restmenge sämtliches Wasser entzogen, wobei gleichzeitig Feststoffpartikel (Granulate) gebildet werden. Zur Herstellung der Granulate aus der wässrigen Lösung sind bekannte Verfahren geeignet. Prinzipiell eignen sich sowohl Verfahren mit einer kontinuierlichen als auch mit einer diskontinuierlichen Prozessführung. Bevorzugt werden kontinuierlich arbeitende Prozesse, insbesondere Sprühtrocknungs- und Wirbelschicht-Granulationsverfahren angewendet.

[0040] Geeignet sind insbesondere Sprühtrocknungsverfahren, in denen die Wirkstofflösung in eine Kammer mit zirkulierender heisser Luft versprüht wird. Die Atomisierung der Lösung erfolgt mit 1-Stoff- bzw. 2-Stoffdüsen oder durch den Dralleffekt einer schnell rotierenden Scheibe. Das Sprühtrocknungsverfahren kann zur Vergrösserung der Partikelgrösse mit einer zusätzlichen Agglomeration der Flüssigkeitspartikel mit festen Keimen in einem in der Kammer integrierten Wirbelbett kombiniert werden (sog. Fluidized Spray Dryer). Die aus einem konventionellen Sprühtrocknungsverfahren entstandenen Feinpartikel (<100µm) können gegebenenfalls nach dem Abtrennen aus dem Abluftgasstrom ohne weitere Behandlung als Keime direkt in den Sprühkegel des Atomisators des Sprühtrockners zur Agglomeration mit den Flüssigkeitstropfen des Wirkstoffes zugeführt werden.

[0041] Den Lösungen, enthaltend Phthalocyaninverbindung, anionischen Dispergator sowie eventuell organisches Polymer und weitere Zusätze, lässt sich das Wasser während des Granulationsschrittes rasch entziehen und ein Agglomerieren der sich im Sprühkegel bildenden Tropfen, bzw. Tropfen mit Feststoffpartikeln ist ausdrücklich beabsichtigt.

[0042] Falls erforderlich, werden die im Sprühtrockner gebildeten Granulate in einem kontinuierlich arbeitenden Verfahren, z.B. durch einen Siebungsvorgang abgetrennt. Die Feinanteile und das Überkorn werden im Verfahren entweder direkt (ohne Zwischenlösen) rezykliert oder in der flüssigen Wirkstoffformulierung gelöst und anschliessend nochmals granuliert.

[0043] Die erfindungsgemässen Granulate sind abriebfest, staubarm, rieselfähig und gut dosierbar. Sie zeichnen sich insbesondere durch eine sehr schnelle Löslichkeit in Wasser aus. Sie finden Verwendung vor allem in Waschmittelformulierungen. Sie können in der gewünschten Konzentration der Phthalocyaninverbindung direkt einer Waschmittelformulierung zugesetzt werden. Diese Verwendung stellt einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung dar.

[0044] Soll der dunkle Aspekt der Granulate im Waschmittel unterdrückt werden, dann lässt sich dies z. B. durch Einbettung des Granulats in einen Tropfen aus einer weisslichen, schmelzbaren Substanz ("wasserlösliches Wachs") erreichen oder bevorzugt durch Umhüllen des Granulats durch eine Schmelze, bestehend z. B. aus einem wasserlöslichen Wachs, so wie es in der EP-B-0323 407 B1 beschrieben ist, wobei der Schmelze ein weisser Feststoff (z.B. Titandioxyd) zugesetzt wird, um den Maskierungseffekt der Hülle zu verstärken:

[0045] Einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung stellen daher Waschmittelformulierungen dar, enthaltend

I) 5 - 70 % A) eines anionischen Tensids und/oder B) eines nichtionischen Tensids,

II) 5 - 50 % C) einer Buildersubstanz,

III) 1 - 12 % D) eines Peroxids und gegebenenfalls eines Katalysators und

IV) 0,01 - 1 % E) eines erfindungsgemässen Granulates, wobei die Prozentangaben jeweils Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Waschmittels bedeuten.

[0046] Bevorzugt sind Waschmittelformulierungen, enthaltend

I) 5 - 70 % A) eines anionischen Tensids und/oder B) eines nichtionischen Tensids,

II) 5 - 40 % C) einer Buildersubstanz,

III) 1 - 12 % D) eines Peroxids und gegebenenfalls eines Katalysators und

IV) 0,01 - 0,5 % E) eines erfindungsgemässen Granulates, wobei die Prozentangaben jeweils Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Waschmittels bedeuten.

[0047] Das Waschmittel kann in fester oder flüssiger Form vorliegen, beispielsweise als flüssiges, nichtwässriges Waschmittel, enthaltend nicht mehr als 5, vorzugsweise 0 bis 1 Gew. % Wasser, und als Basis eine Suspension einer

Buildersubstanz in einem nichtionischen Tensid haben, z. B. wie in der GB-A-2,158,454 beschrieben.

[0048] Vorzugsweise liegt das Waschmittel jedoch als Pulver oder Granulat vor.

[0049] Dieses kann z. B. hergestellt werden, indem man zunächst ein Ausgangspulver herstellt durch Sprühtrocknen einer wässrigen Anschlammung, enthaltend alle vorstehend aufgeführten Komponenten ausser den Komponenten D) und E), und anschliessend die trockenen Komponenten D) und E) zugibt und alles miteinander vermischt.

[0050] Es ist ausserdem möglich, von einer wässrigen Anschlammung auszugehen, die zwar die Komponenten A) und C), die Komponente B) aber nicht oder nur teilweise enthält. Die Anschlammung wird sprühgetrocknet, dann die Komponente E) mit der Komponente B) vermischt und zugesetzt und anschliessend wird die Komponente D) trocken zugemischt.

[0051] Vorzugsweise werden die Komponenten in solchen Mengen miteinander vermischt, dass man ein festes Kompaktwaschmittel als Granulat erhält mit einem spezifischen Gewicht von mindestens 500 g/l.

[0052] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die Herstellung des Waschmittels in drei Stufen durchgeführt. In der ersten Stufe wird eine Mischung aus anionischem Tensid, (und gegebenenfalls einem kleinen Anteil nichtionischem Tensid) und Buildersubstanz hergestellt. In der zweiten Stufe wird diese Mischung mit der Hauptmenge nichtionischen Tensids besprüht und in der dritten Stufe werden dann Peroxid, gegebenenfalls Katalysator und das erfindungsgemässe Granulat zugegeben. Dieses Verfahren wird üblicherweise in einem Fließbett durchgeführt.

[0053] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden die einzelnen Stufen nicht vollständig getrennt ausgeführt, so dass eine gewisse Überlappung zwischen ihnen auftritt. Dieses Verfahren wird üblicherweise in einem Extruder durchgeführt, um Granulate in Form von "Megaperls" zu erhalten.

[0054] Das anionische Tensid A) kann z. B. ein Sulfat-, Sulfonat- oder Carboxylat-Tensid oder eine Mischung aus diesen sein.

[0055] Bevorzugte Sulfate sind solche mit 12 - 22 C-Atomen im Alkylrest, ggf. in Kombination mit Alkylethoxysulfaten, deren Alkylrest 10 - 20 C-Atome besitzt.

[0056] Bevorzugte Sulfonate sind z. B. Alkylbenzolsulfonate mit 9 - 15 C-Atomen im Alkylrest und/oder Alkylphthalinsulfonate mit 6 bis 16 C-Atomen im jeweiligen Alkylrest.

[0057] Das Kation bei den anionischen Tensiden ist vorzugsweise ein Alkalimetallkation, insbesondere Natrium.

[0058] Bevorzugte Carboxylate sind Alkalimetallsarcosinate der Formel $R-CO-N(R^1)-CH_2COOM^1$, worin R Alkyl oder Alkenyl mit 8-18 C-Atomen im Alkyl- oder Alkenylrest, R^1 C_1-C_4 -alkyl und M^1 ein Alkalimetall bedeutet.

[0059] Das nichtionische Tensid B) kann z. B. ein Kondensationsprodukt von 3 - 8 Mol Ethylenoxid mit 1 Mol primärem Alkohol, der 9 - 15 C-Atome besitzt, sein.

[0060] Als Buildersubstanz C) kommen z. B. Alkalimetallphosphate, insbesondere Tripolyphosphate, Karbonate oder Bikarbonate, insbesondere deren Natriumsalze, Silikate, Aluminiumsilikate, Polycarboxylate, Polycarbonsäuren, organische Phosphonate, Aminoalkylenpoly(alkylenphosphonate) oder Mischungen dieser Verbindungen in Betracht.

[0061] Besonders geeignete Silikate sind Natriumsalze von kristallinen Schichtsilikaten der Formel $NaHSiO_{2t+1}.pH_2O$ oder $Na_2SiO_{2t+1}.pH_2O$, worin t eine Zahl zwischen 1,9 und 4 und p eine Zahl zwischen 0 und 20 ist.

[0062] Von den Aluminiumsilikaten sind die kommerziell unter den Namen Zeolit A, B, X und HS erhältlichen bevorzugt sowie Mischungen, enthaltend zwei oder mehrere dieser Komponenten.

[0063] Bevorzugt unter den Polycarboxylaten sind die Polyhydroxycarboxylate, insbesondere Citrate, und Acrylate sowie deren Copolymere mit Maleinsäureanhydrid.

[0064] Bevorzugte Polycarbonsäuren sind Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure sowie Ethylendiamindisuccinat sowohl in racemischer Form als auch die enantiomerenreine S,S-Form.

[0065] Besonders geeignete Phosphonate oder Aminoalkylenpoly(alkylenphosphonate) sind Alkalimetallsalze der 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Nitrilotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure und Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure.

[0066] Als Peroxidkomponente D) kommen z. B. die in der Literatur bekannten und im Markt erhältlichen organischen und anorganischen Peroxide in Frage, die Textilmaterialien bei üblichen Waschttemperaturen, beispielsweise bei 10 bis 95 °C bleichen.

[0067] Bei den organischen Peroxiden handelt es sich beispielsweise um Mono- oder Polyperoxide, insbesondere um organische Persäuren oder deren Salze, wie Phthalimidoperoxycapronsäure, Peroxybenzoesäure, Diperoxydodecandisäure, Diperoxyonandisäure, Diperoxydecandisäure, Diperoxyphthalsäure oder deren Salze.

[0068] Vorzugsweise verwendet man jedoch anorganische Peroxide, wie z. B. Persulfate, Perborate, Percarbonate und oder Persilikate. Man kann selbstverständlich auch Mischungen aus anorganischen und/oder organischen Peroxiden verwenden. Die Peroxide können in unterschiedlichen Kristallformen und mit unterschiedlichem Wassergehalt vorliegen und sie können auch zusammen mit anderen anorganischen oder organischen Verbindungen eingesetzt werden, um ihre Lagerstabilität zu verbessern.

[0069] Die Zugabe der Peroxide zu dem Waschmittel erfolgt vorzugsweise durch Mischen der Komponenten, z. B. mit Hilfe eines Schneckendosiersystems und/oder eines Fließbettmischers.

[0070] Die Waschmittel können zusätzlich zu der erfindungsgemässen Kombination einen oder mehrere optische

Aufheller enthalten, beispielsweise aus der Klasse Bis-triazinylaminostilben-disulfonsäure, Bis-triazolyl-stilben-disulfonsäure, Bis-styryl-biphenyl oder Bis-benzofuranylbiphenyl, ein Bis-benzoxalylderivat, Bis-benzimidazolylderivat, Cumarinderivat oder ein Pyrazolinderivat.

[0071] Ferner können die Waschmittel Suspendiermittel für Schmutz, z. B. Natriumcarboxymethylcellulose, pH-Regulatoren, z. B. Alkali oder Erdalkalimetallsilikate, Schaumregulatoren, z. B. Seife, Salze zur Regelung der Sprühtrocknung und der Granuliereigenschaften, z. B. Natriumsulfat, Duftstoffe sowie gegebenenfalls, Antistatica und Weichspüler, Enzyme, wie Amylase, Bleichmittel, Pigmente und/oder Nuanciermittel enthalten. Diese Bestandteile müssen selbstverständlich stabil gegenüber dem eingesetzten Bleichmittel sein.

[0072] Weitere bevorzugte Zusätze zu den erfindungsgemässen Waschmitteln sind Polymere, die Anschmutzungen beim Waschen von Textilien durch in der Waschlösung befindliche Farbstoffe, die sich unter Waschbedingungen von den Textilien abgelöst haben, verhindern. Vorzugsweise handelt es sich um Polyvinylpyrrolidone, die gegebenenfalls durch Einbau von anionischen oder kationischen Substituenten modifiziert sind, insbesondere um solche mit einem Molekulargewicht im Bereich von 5000 bis 60000, vor allem von 10000 bis 50000. Diese Polymere werden vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew. %, vor allem 0,2 bis 1,7 Gew. %, bezogen auf das Gesamtgewicht des Waschmittels, eingesetzt.

[0073] Zusätzlich können die erfindungsgemässen Waschmittel noch sog. Perborat-Aktivatoren, wie z. B. TAED oder TAGU enthalten. Bevorzugt ist TAED, das vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew. %, vor allem 0,2 bis 1,7 Gew. %, bezogen auf das Gesamtgewicht des Waschmittels, eingesetzt wird.

[0074] Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung, ohne sie darauf zu beschränken. Teile und Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht, falls nicht anders angegeben.

[0075] Beispiel 1: 725 g einer wässrigen Lösung einer Zinkphthalocyaninverbindung (Na-Salz von Zinkphthalocyanin, enthaltend 3 bis 4 Sulfogruppen) mit einem Feststoffgehalt von 20 Gew. % werden in einem Becherglas vorgelegt. Zu dieser Lösung werden 3010 g einer wässrigen Lösung, enthaltend 40 %Gew eines anionischen Dispergators (Kondensat aus Naphtalinsulfosäure und Formaldehyd) zugefügt. Das Phthalocyanin/Dispergator-Gemisch mit einem Feststoffgehalt von ca. 34 Gew. % wird durch Rühren bei 25 °C während 1 Stunde homogenisiert. Anschliessend wird die Lösung im Sprühtrockner, ausgestattet mit einer 1-Stoffdüse sprühtrocknet. Die Ablufttemperatur beträgt 105 °C bei einer Zulufttemperatur von 195 °C. Man erhält ein fliessfähiges Granulat mit einer mittleren Korngrösse von 50 µm und einem Restwassergehalt von 7 %. Das so hergestellte Granulat enthält 10 % des Zinkphthalocyanins.

[0076] Beispiele 2 bis 7: Nach dem gleichen Verfahren werden Granulate mit folgender Zusammensetzung hergestellt: Die Phthalocyanine in den Beispielen 2 bis 48 enthalten jeweils 3 - 4 Sulfogruppen und liegen als Natriumsalze vor.

Bsp. Nr.	Farbstoff	Gew. %	Anionischer Dispersator	Gew. %	Restfeuchte Granulat
2	Aluminiumphthalocyanin	15	Formaldehyd-Kondensationsprodukt mit Naphthalinsulfosäure	80	5 Gew. %
3	Zinkphthalocyanin	5	Na-Salz polymerisierter Alkyl-naphthalinsulfosäure	86	9 Gew. %
4	Zinkphthalocyanin	20	Oxyligninsulfonat Na-Salz	76	4 Gew. %
5	Aluminiumphthalocyanin	6	Heterozyklische Polysulfonsäure	78	6 Gew. %
6	Zinkphthalocyanin	9	Formaldehyd-Kondensationsprodukt mit Naphthalinsulfosäure	82	9 Gew. %
7	Zinkphthalocyanin	10	Formaldehyd-Kondensationsprodukt mit Naphthalinsulfosäure Alkyl-naphthalinsulfosäure-Na-salz	29 56	5 Gew. %

[0077] Beispiel 8: 880 g einer wässrigen Lösung einer Aluminiumphthalocyaninverbindung (Na-Salz von Aluminiumphthalocyanin, enthaltend 3 bis 4 Sulfogruppen) mit einem Feststoffgehalt von 25 Gew. % werden in einem Becherglas vorgelegt und mit 1460 g deionisiertem Wasser verdünnt. Die Lösung wird auf 45 °C erwärmt und in die erwärmte Lösung wird portionsweise ein trockener pulveriger anionischer Dispergator (Formaldehyd-Kondensationsprodukt mit Naphthalinsulfosäure) eingetragen. Die dispergatorhaltige Phthalocyaninlösung wird bei 45 °C während 2 Stunden weiter gerührt, damit der Dispergator vollständig gelöst wird.

[0078] Die fertige Phthalocyanin/Dispergatorlösung mit einem Feststoffgehalt von 45 % wird warm in einem Bench Fluidized Spray Dryer granuliert. In der ersten Phase dieses Granulationsprozesses werden die Keime im Wirbelbett aufgebaut ($T_{\text{Zuluft}} = 200\text{ °C}$, $T_{\text{Bett}} = 95\text{ °C}$). Sind genug Keime für die Granulation im Wirbelbett vorhanden, dann wird die Betttemperatur auf ca. 50 °C abgesenkt, um den Granulationsprozess einzuleiten. Die Granulation der gesamten Phthalocyaninlösung erfolgte bei einer Wirbelbetttemperatur von 48 - 51 °C. Das Granulat enthält am Austrag des Granulators ca. 14 Gew. % Restfeuchte und wird anschliessend in einem kontinuierlich arbeitenden Fließbett mit 75 °C warmer Luft auf den Sollwert von 9 Gew. % getrocknet.

[0079] Das frei fließende Granulat hat eine mittlerer Korngrösse von 160 µm und enthält 10 Gew. % der Aluminiumphthalocyaninverbindung.

[0080] Beispiele 9 bis 14: Nach dem gleichen Verfahren werden Granulate mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

Bsp. Nr.	Farbstoff Gew. %	Anionischer Dispergator Gew. %	Restfeuchte Granulat
9	Zinkphthalocyanin 14	Dialkylnaphthalinsulfonat Na-Salz 80	6 Gew. %
10	Zinkphthalocyanin 10	Formaldehyd-Kondensationsprodukt mit Naphthalinsulfosäure 85	5 Gew. %
11	Aluminiumphthalocyanin 6	Naphthalinsulfosäure Na-salz kondensiert mit Formaldehyd 86	8 Gew. %
12	Aluminiumphthalocyanin 12	Kondensationsprodukt von sulfoniertem Naphthalin mit einem Polychlormethyldiphenylgemisch 82	4 Gew. %
13	Aluminiumphthalocyanin 18	Di-naphthylmethansulfonsäure, Na-salz 77	5 Gew. %
14	Aluminiumphthalocyanin 14	Natriumlignosulfat 36 Dinaphthylmethansulfonsäure 45	5 Gew. %

[0081] Beispiel 15: Die Zubereitung der Phthalocyaninlösung und die typischen Formulierungen der Phthalocyaningranulate entsprechen den Beispielen 1 bis 7. Im Gegensatz zu Beispiel 1 erfolgt die Granulation in einem Sprühtrockner, bei dem die im Verfahren entstandenen Feinanteile kontinuierlich aus dem Abgasstrom abgetrennt werden und direkt mit einem Gasstrom in den Sprühkegel der Düse geleitet werden. Die entstandenen Granulate haben die gleichen Eigenschaften wie bereits unter Beispiel 1 beschrieben. Ihre mittlere Korngrösse beträgt 112 µm, womit sie wesentlich gröber anfallen als im Beispiel 1. Das Produkt aus diesem Beispiel enthält wesentlich weniger Feinstaub (max. 4,5 % Körner < 20 µm, im Vergleich zu 15 Gew. % im Beispiel 1).

[0082] Beispiel 16: 512 g eines anionischen Dispergators (Formaldehyd-Kondensationsprodukt mit Naphthalinsulfosäure) und 1000 g eines weiteren anionischen Dispergators (methylenverknüpftes Kondensationsprodukt von Arylsulfosäuren und Hydroxyarylsulfosäuren) werden in 1980 g einer 10 %-igen wässrigen Lösung der Zinkphthalocyaninverbindung aus Beispiel 1, die auf 50 °C erwärmt wurde, nacheinander gelöst. Die wässrige Phthalocyaninformulierung wird während 3 Stunden weiter gerührt, damit alle Komponenten vollständig gelöst werden. Danach wird ein Teil der Phthalocyaninlösung während 48 Stunden am Vakuum getrocknet und das trockene Material anschliessend in einer Reibschale zerrieben.

[0083] Das zerriebene Produkt wird in einem Laborwirbelschichtgranulator (STREA-1; Aeromatic AG, Bubendorf, Schweiz) als Granulierkeime vorgelegt. Die Keime werden mit der in den Granulator durch den Siebboden einströmenden warmen Luft (ca. 65 °C) aufgewirbelt. In das Wirbelbett wird nun kontinuierlich die Phthalocyaninlösung mit einer Zweistoffdüse versprüht. Nach ca. 90 min ist die Granulation (Zudosierung der Phthalocyaninlösung) abgeschlossen. Nach Abschluss der Granulation werden die Granulate in der gleichen Anlage mit 80 °C warmer Luft auf den Restwassergehalt von 5 Gew. % getrocknet. Anschliessend werden die Partikel ausgetragen und die Feinanteile abgesiebt. Die mittlere Korngrösse beträgt 380 µm.

[0084] Beispiele 17 bis 22: Nach dem gleichen Verfahren wie im Beispiel 16 werden Granulate mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

Bsp. Nr.	Farbstoff	Gew. %	Anionischer Dispergator	Gew. %	Restfeuchte Granulat
17	Aluminiumphthalocyanin	6	Oxyligninsulfonat Na-Salz	84	10 Gew. %
18	Zinkphthalocyanin	10	Formaldehyd-Kondensationsprodukt mit Naphthalinsulfosäure	85	5 Gew. %
19	Aluminiumphthalocyanin	17	Alkylpolyglykolethersulfat Na-Salz	79	4 Gew. %
20	Aluminiumphthalocyanin	9	Natriumlignosulfat	82	9 Gew. %
21	Zinkphthalocyanin	15	Kondensationsprodukt von sulfoniertem Naphthalin mit einem Polychlormethyldiphenylgemisch	77	8 Gew. %
22	Aluminiumphthalocyanin	10	Ligninsulfonat	85	5 Gew. %

[0085] Beispiel 23: In 1073 g einer wässrigen Lösung der Zinkphthalocyaninverbindung aus Beispiel 1 mit einem Feststoffgehalt von 11 Gew. % werden 826 g eines pulverigen Dispergators (Formaldehyd-Kondensationsprodukt mit Naphthalinsulfosäure) eingerührt und gelöst. Die wässrige Phthalocyaninlösung wird 1 Stunde gerührt, damit der Dispergator vollständig gelöst ist.

[0086] In einem Becherglas werden 177 g eines wasserlöslichen Polyacrylamids (MW=200000) in 700 g deionisiertem Wasser durch Erwärmen der Lösung auf max. 50 °C gelöst. Ist das Polymer vollständig gelöst, wird es unter Rühren der Phthalocyaninlösung zugefügt. Die Zubereitung wird eine Stunde gerührt und anschliessend über einen Filter mit 0,5 µm Porengrösse filtriert.

[0087] Das Filtrat wird in einem Sprühtrockner granuliert, bei dem die im Verfahren entstandenen Feinanteile kontinuierlich aus dem Abgasstrom abgetrennt und direkt mit einem Gasstrom in den Sprühkegel der Düse geleitet werden. Die Granulate sind frei fliessend und haben eine mittlere Korngrösse von 105 µm. Der Feinanteil (Korngrösse <20 µm) beträgt 6,2 %. Die Fraktion <50 µm wird mit einem Luftstrahlsieb vom Gutkom abgetrennt.

[0088] Die Granulate sind innerhalb von weniger als 2 Minuten vollständig in Wasser löslich. Bei Lagerung in einem nichtionischen Tensid wird auch nach mehreren Tagen kein Herauslösen der Phthalocyaninverbindung festgestellt.

[0089] Beispiele 24 bis 34: Die in der folgenden Tabelle aufgelisteten Formulierungen werden analog zu Beispiel 23 hergestellt und ergeben nach der Sprühtrocknung ein Granulat mit den gleichen Eigenschaften bzgl. Korngrösse, Löslichkeit in Wasser und nichtionischen Tensiden wie das Granulat gemäss Beispiel 23.

Bsp. Nr.	Farbstoff	Gew. %	Anion. Dispergator	Gew. %	Wasserlösliches Polymer	Gew. %	Restfeuchte Granulat
24	Aluminiumphthalocyanin	7	Oxyligninsulfonat Na-Salz)	73	niederviskose Na-Carboxymethylcellulose	12	8 Gew. %
25	Zinkphthalocyanin	10	Formaldehyd-Kondensationsprodukt mit Naphthalinsulfosäure	70	wasserlösliches Polyacrylamid mit MW=200000	15	5 Gew. %
26	Aluminium phthalocyanin	12	Alkylpolyglykolethersulfat Na-Salz	71	Polyvinylalkohol	13	4 %Gew
27	Aluminium phthalocyanin	15	Natriumlignin sulfonat	58	Polyvinylpyrrolidon	18	9 Gew. %
28	Zinkphthalocyanin	12	Kondensationsprodukt von sulfoniertem Naphthalin mit einem Polychlormethyldiphenylgemisch	72	Versäuftes Polyvinylacetat	10	6 Gew. %
29	Aluminium phthalocyanin	10	Natriumligninsulfonat	78	Copolymer aus Vinylpyrrolidon mit Vinylacetat	7	5 Gew. %
30	Zinkphthalocyanin	5	Kondensationsprodukt von sulfoniertem Naphthalin mit einem Polychlormethyldiphenylgemisch	78	Gelatine	10	7 Gew. %
31	Zinkphthalocyanin	15	Natriumligninsulfonat	65	Polyvinylalkohol	15000 14	6 Gew. %
32	Zinkphthalocyanin	10	Formaldehyd-Kondensationsprodukt mit Naphthalinsulfosäure	70	Ammoniumsalz eines Copolymers von Ethylacrylat, Methylmethacrylat und Methacrylsäure	14	6 Gew. %
33	Aluminium - phthalocyanin	11	Alkylpolyglykolethersulfat Na-Salz	75			5 %Gew
34	Zinkphthalocyanin	5	Kondensationsprodukt von sulfoniertem Naphthalin mit einem Polychlormethyldiphenylgemisch	78	Ammoniumsalz eines Copolymers von Ethylacrylat, Methylmethacrylat und Methacrylsäure	10	7 Gew. %

[0090] Beispiele 35 bis 53: Die in der folgenden Tabelle aufgelisteten Formulierungen werden erhalten, indem man zunächst wässrige Lösungen der Komponenten herstellt und diese dann in einem Fluidized Spray Dryer granuliert.

[0091] Wie bereits im Beispiel 8 beschrieben, wird in der ersten Phase dieses Granulationsprozesses die Anlage als ein Sprühtrockner betrieben, um die für die Granulation erforderlichen Keime im Wirbelbett herzustellen ($T_{\text{Zuluft}}=210^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Bett}}=115^{\circ}\text{C}$). Sind genug Keime für die Granulation im Wirbelbett vorhanden, wird die Betttemperatur auf ca. 65°C abgesenkt, um den Granulationsprozess einzuleiten. Die Granulation der Phthalocyaninlösungen erfolgt bei einer Wirbelbettemperatur von $60 - 68^{\circ}\text{C}$. Das Granulat enthält am Austrag des Granulators ca. 12 Gew. % Restfeuchte und wird anschliessend in einem kontinuierlich arbeitenden Fließbett, dem 85°C warme Luft zugeführt wird, auf den formulierungsspezifischen Sollwert (siehe nachstehende Tabelle) nachgetrocknet. Das Granulat ist unabhängig von der jeweiligen Formulierung frei fließend, lässt sich rasch in Wasser lösen und ist visuell während Tagen unlöslich in nichtionischen Tensiden.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Bsp. Nr.	Farbstoff	Gew. %	Anionischer Dispergator	Gew. %	Wasserlösliches Polymer	Gew. %	Restfeuchte Granulat	
35	Zinkphthalocyanin	10	Oxyligninsulfonat Na-Salz	75	niederviskose Carboxymethylcellulose	10	5 Gew. %	
36	Aluminiumphthalocyanin	7	Formaldehyd-Kondensationsprodukt mit Naphthalinsulfosäure	71	wasserlösliches Polyacrylamid mit MW=200000	15	7 Gew. %	
37	Zinkphthalocyanin	8	Dinaphthylmethansulfonsäure Na-Salz	74	Natriumpolyacrylat	13	5 Gew. %	
38	Zinkphthalocyanin	11	Di-naphthylmethansulfosäure, Na-salz	73	Natriumpolymethacrylat	10	6 Gew. %	
39	Zinkphthalocyanin	10	Formaldehyd-Kondensationsprodukt mit Naphthalinsulfosäure	69	Polyvinylalkohol 15000	12	9 % Gew	
40	Aluminiumphthalocyanin	12	Dialkylsulfobemsteinsäure Na-Salz	75	Polyvinylalkohol 9		4 Gew. %	
41	Aluminiumphthalocyanin	15	Heterozyklische Polysulfonsäure	62	Polyvinylpyrrolidon	14	9 Gew. %	
42	Zinkphthalocyanin	9	Formaldehyd-Kondensationsprodukt mit Naphthalinsulfosäure	53	Verseiftes Polyvinylacetat	12	6 Gew. %	
43	Aluminiumphthalocyanin	8	Natriumligninsulfonat Dinaphthylmethansulfosäure Na-Salz	39 40	Copolymer aus Vinylpyrrolidon mit Vinylacetat	9	4 Gew. %	
44	Zinkphthalocyanin	10	Kondensationsprodukt von sulfoniertem Naphthalin mit einem Polychlormethyldiphenylgemisch)	76	Gelatine	8	6 Gew. %	
45	Aluminiumphthalocyanin	15	Dinaphthylmethansulfosäure	61	Natriumpolyacrylat	15	9 Gew. %	
46	Aluminiumphthalocyanin	6	Di-naphthylmethansulfosäure, Na-salz	79	Natriumpolymethacrylat	10	5 Gew. %	
47	Zinkphthalocyanin	15	Formaldehyd-Kondensationsprodukt mit Naphthalinsulfosäure	43 Na-Ligninsulfonat	25	Polyvinylalkohol 15000	10	7 Gew. %
48	Zinkphthalocyanin	11	Alkyl-naphthalinsulfonsaeure Na-salz	66	Na-Salz eines Copolymeren von Malein säure und einem ungesättigten Kohlenwasserstoff	15	8 Gew. %	
49	Aluminiumphthalocyanin	10	Dinaphthylmethansulfosäure, Na-salz	75	Copolymer von Polyvinylalkohol und Polyvinylacetat	10	5 Gew. %	

(continued)

Bsp. Nr.	Farbstoff	Gew. %	Anionischer Dispergator	Gew. %	Wasserlösliches Polymer	Gew. %	Restfeuchte Granulat
50	Zinkphthalocyanin	10	Dinaphthylmethansulfosäure, Na-salz Kondensationsprodukt von sulfoniertem Naphthalin mit einem Polychlormethyl/diphenylgemisch	48 24	Polycaprolacton	10	8 Gew. %
51	Zinkphthalocyanin	10	Formaldehyd-Kondensationsprodukt mit Naphthalinsulfosäure	70	wasserlösliches Polyacrylamid mit MW=200000	15	5 Gew.
52	Zinkphthalocyanin	12	Alkyl-naphthalinsulfonsäure Na-salz	66	Ammoniumsalz eines Copolymers von Ethylacrylat, Methylmethacrylat und Methacrylsäure	14	8 Gew. %
53	Zinkphthalocyanin	7	Di-naphthylmethansulfosäure, Na-salz	77	Ammoniumsalz eines Copolymers von Ethylacrylat, Methylmethacrylat und Methacrylsäure	8	8 Gew. %

[0092] Beispiel 54: Die in den Beispielen 45 bis 51 aufgelisteten Formulierungen werden anstatt im Fluidized Spray Dryer in einem Wirbelschichtgranulator (STREA-1, Aeromatic AG) granuliert. Hierzu wird, wie im Beispiel 16 dargestellt, ein Teil der Phthalocyaninlösung separat getrocknet und zerrieben und beim Granulierungsprozess als Keime eingesetzt.

[0093] Die aus der Wirbelschichtgranulation erhaltenen Granulate haben eine mittlere Korngrösse zwischen 250 und 480 µm. Die mittlere Korngrösse variiert in diesem Bereich mit der Zusammensetzung der Formulierung.

Patentansprüche

1. Wasserlösliche Granulate von Phthalocyaninverbindungen, enthaltend

- a) 2 bis 50 Gew. % einer wasserlöslichen Phthalocyaninverbindung,
- b) 10 bis 95 Gew. % eines anionischen Dispergators,
- c) 0 bis 25 Gew. % eines wasserlöslichen organischen Polymers,
- d) 0 bis 10 Gew. % eines weiteren Zusatzes und
- e) 3 bis 15 Gew. % Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht des Granulates.

2. Granulate gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie 4 bis 30 Gew. % Phthalocyaninverbindung enthalten.

3. Granulate gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie 5 bis 20 Gew. % Phthalocyaninverbindung enthalten.

4. Granulate gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie 40 bis 90 Gew. % anionischen Dispergator enthalten.

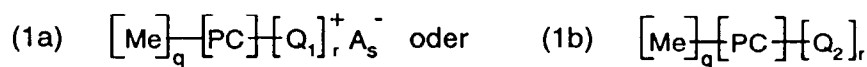
5. Granulate gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie 50 bis 90 Gew. % anionischen Dispergator enthalten.

6. Granulate gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie 5 bis 20 Gew. % organisches Polymer enthalten

7. Granulate gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie 8 bis 18 Gew. % organisches Polymer enthalten

8. Granulate gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Phthalocyaninverbindung eine wasserlösliche Zn, Fe(II), Ca, Mg, Na, K, Al, Si(IV), P(V), Ti(IV), Ge(IV), Cr(VI), Ga(III), Zr(IV), In(III), Sn(IV) oder Hf(VI) Phthalocyaninverbindung enthalten.

9. Granulate gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Phthalocyaninverbindung der Formel



enthalten, worin

PC das Phthalocyaninringsystem;

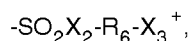
Me Zn, Fe(II), Ca, Mg, Na, K, Al-Z₁, Si(IV), P(V), Ti(IV), Ge(IV), Cr(VI), Ga(III), Zr(IV), In(III), Sn(IV) oder Hf(VI);

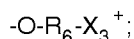
Z₁ ein Halogenid-, Sulfat-, Nitrat-, Acetat- oder Hydroxy-Ion;

q 0, 1 oder 2;

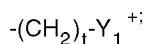
r 1 bis 4;

Q₁ eine Sulfo- oder Carboxylgruppe; oder einen Rest der Formel





oder

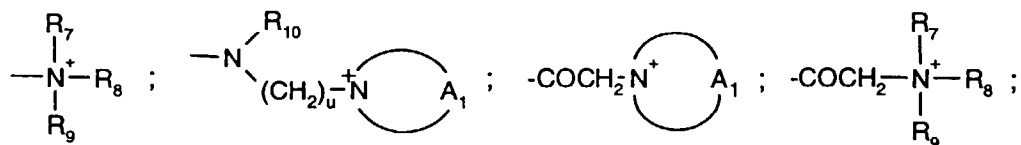


worin

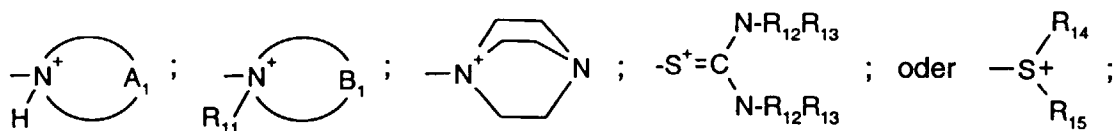
R_6 verzweigtes oder unverzweigtes C_1 - C_8 -Alkylen; oder 1,3- oder 1,4-Phenylen;

X_2 -NH-; oder -N- C_1 - C_5 -Alkyl-;

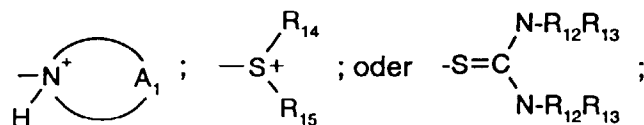
X_3^+ eine Gruppe der Formel



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



Y_1^+ eine Gruppe der Formel



t 0 oder 1;

wobei in obigen Formeln

R_7 und R_8 unabhängig voneinander C_1 - C_6 -Alkyl;

R_9 C_1 - C_6 -Alkyl; C_5 - C_7 -Cycloalkyl; oder $NR_{11}R_{12}$;

R_{10} und R_{11} unabhängig voneinander, C_1 - C_5 -Alkyl;

R_{12} und R_{13} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_5 -Alkyl;

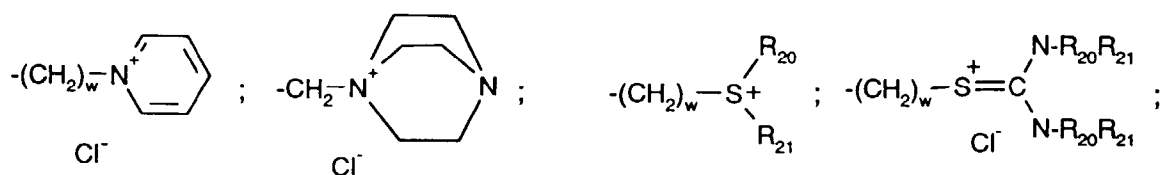
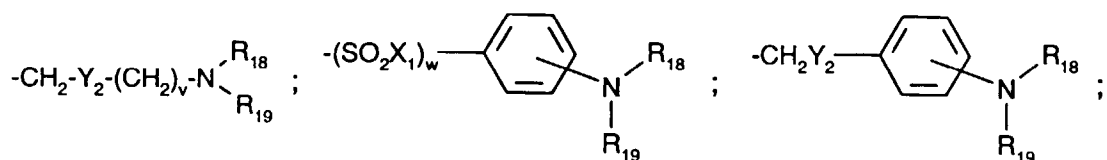
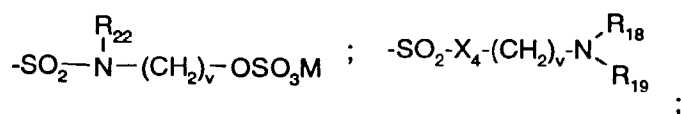
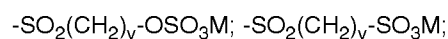
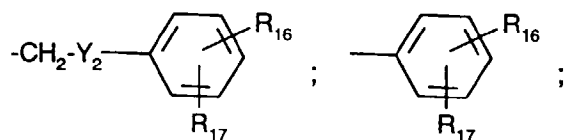
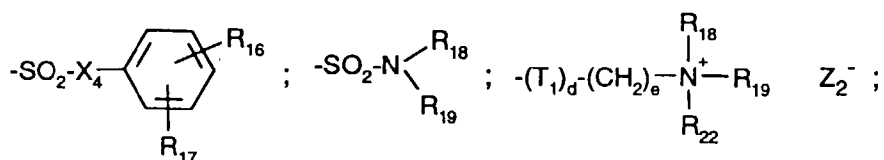
R_{14} und R_{15} unabhängig voneinander nicht substituiertes oder durch Hydroxy, Cyano, Carboxy, Carb- C_1 - C_6 -Akoxo, C_1 - C_6 -Alkoxy, Phenyl, Naphthyl oder Pyridyl substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl;

u 1 bis 6;

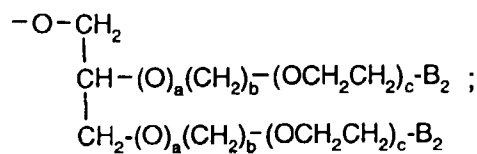
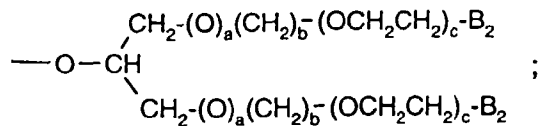
A_1 die Ergänzung zu einem aromatischen 5- bis 7-gliedrigen Stickstoffheterocyclus, der gegebenenfalls noch ein oder zwei weitere Stickstoffatome als Ringglieder enthalten kann, und

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

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



einen verzweigten Alkoxyrest der Formel



eine Alkylethylenoxyeinheit der Formel

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

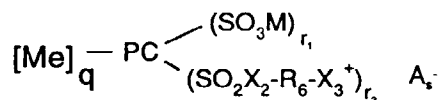
B ₂	Wasserstoff; Hydroxy; C ₁ -C ₃₀ -Alkyl; C ₁ -C ₃₀ -Alkoxy; -CO ₂ H; -CH ₂ COOH; SO ₃ ⁻ M ₁ ⁺ ; -OSO ₃ ⁻ M ₁ ⁺ ; -PO ₃ ²⁻ ; M ₁ ; -OPO ₃ ²⁻ M ₁ ; und Mischungen davon;
B ₃	Wasserstoff; Hydroxy; -COOH; -SO ₃ ⁻ M ₁ ⁺ ; -OSO ₃ ⁻ M ₁ ⁺ ; C ₁ -C ₆ -Alkoxy;
M ₁	ein wasserlösliches Kation;
T ₁	-O-; oder -NH-;
X ₁ und X ₄	unabhängig voneinander -O-; -NH-; oder -N-C ₁ -C ₅ -Alkyl;
R ₁₆ und R ₁₇	unabhängig voneinander Wasserstoff, die Sulfogruppe und deren Salze, die Carboxylgruppe und deren Salze oder die Hydroxylgruppe bedeuten, wobei mindestens einer der Reste R ₁₆ und R ₁₇ für eine Sulfo- oder Carboxylgruppe oder deren Salze steht,
Y ₂	-O-, -S-, -NH- oder -N-C ₁ -C ₅ -Alkyl;
R ₁₀ und R ₁₉	unabhängig voneinander Wasserstoff, C ₁ -C ₆ -Alkyl, Hydroxy-C ₁ -C ₆ -Alkyl, Cyano-C ₁ -C ₆ -Alkyl, Sulfo-C ₁ -C ₆ -Alkyl, Carboxy oder Halogen-C ₁ -C ₆ -Alkyl; nicht substituiertes oder durch Halogen, C ₁ -C ₄ -Alkyl oder C ₁ -C ₄ -Alkoxy, Sulfo oder Carboxy substituiertes Phenyl; oder R ₁₈ und R ₁₉ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gesättigten 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring, der zusätzlich noch ein Stickstoff- oder Sauerstoffatom als Ringglied enthalten kann;
R ₂₀ und R ₂₁	unabhängig voneinander einen C ₁ -C ₆ -Alkyl- oder Aryl-C ₁ -C ₆ -Alkylrest;
R ₂₂	Wasserstoff; oder nicht substituiertes oder durch Halogen, Hydroxy, Cyano, Phenyl, Carboxy, Carb-C ₁ -C ₆ -Alkoxy oder C ₁ -C ₆ -Alkoxy substituiertes C ₁ -C ₆ -Alkyl;
R ₂₃	C ₁ -C ₂₂ -Alkyl, verzweigtes C ₄ -C ₂₂ -Alkyl, C ₁ -C ₂₂ -Alkenyl oder verzweigtes C ₄ -C ₂₂ -Alkenyl; C ₃ -C ₂₂ -Glykol; C ₁ -C ₂₂ -Alkoxy; verzweigtes C ₄ -C ₂₂ -Alkoxy; und Mischungen davon;
M	Wasserstoff; oder ein Alkalimetall- oder Ammoniumion,
Z ₂	ein Chlor-, Brom, Alkyl- oder Aralkylsulfation;
a	0 oder 1;
b	0 bis 6;
c	0 bis 100;
d	0; oder 1;
e	0 bis 22;
v	eine ganze Zahl von 2 bis 12;
w	0 oder 1; und
A	ein organisches oder anorganisches Anion

bedeuten, und

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

und wobei das Phthalocyaninringsystem auch noch weitere löslichmachende Gruppen enthalten kann.

10. Granulate gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Phthalocyaninverbindung der Formel (2a)



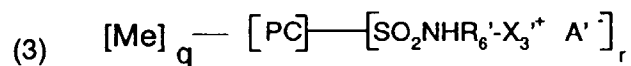
enthalten, worin

Me, q, PC, X₂, X₃ und R₆ die unter der Formel (1a) angegebene Bedeutung haben,
M Wasserstoff, ein Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminsäure;

bedeutet, und die Summe der Zahlen r₁ und r₂ von 1 bis 4 reicht und

A_s⁻ die positive Ladung des Restmoleküls genau kompensiert,

oder der Formel



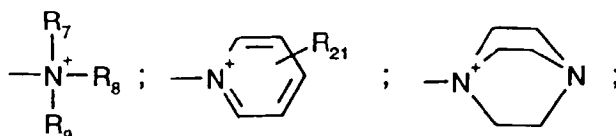
enthalten, worin

Me, q und PC die unter der Formel (1a) angegebene Bedeutung haben,

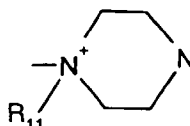
R'_6 $\text{C}_2\text{-C}_6$ -Alkylen;

r_1 eine Zahl von 1 bis 4;

X_3' eine Gruppe der Formel



oder



bedeuten,

worin

R_7 und R_8 unabhängig voneinander unsubstituiertes oder durch Hydroxy, Cyano, Halogen oder Phenyl substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl;

R_9 R_7 , Cyclohexyl oder Amino;

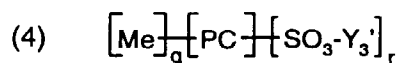
R_{11} $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl;

R_{21} $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl; $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy; Halogen, Carboxy, Carb- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy oder Hydroxy; und

A' ein Halogenid-, Alkylsulfat- oder Arylsulfat-Gruppe;

bedeuten, wobei die Reste $-\text{SO}_2\text{NHR}'_6 - \text{X}_3'^+ \text{A}'$ gleich oder verschieden sein können.

11. Granulate gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Phthalocyaninverbindung der Formel



enthalten, worin

PC das Phthalocyaninringsystem;

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

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

q 1; oder 2;

Y_3' Wasserstoff; ein Alkalimetall- oder Ammoniumion; und

r eine beliebige Zahl von 1 bis 4;

bedeuten.

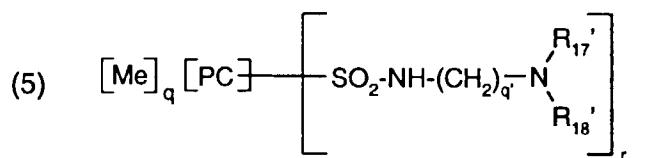
12. Granulate gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Phthalocyaninverbindung der Formel (4) enthalten, worin

Me Zn oder Al-Z₁; und

Z₁ ein Halogenid-, Sulfat-, Nitrat-, Acetat- oder Hydroxy-Ion;

bedeuten.

13. Granulate gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Phthalocyaninverbindung der Formel



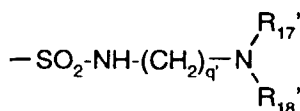
enthalten, worin

PC, Me und q die in Formel (4) angegebene Bedeutung haben;
 R₁₇' und R₁₈' unabhängig voneinander Wasserstoff, Phenyl, Sulfophenyl, Carboxyphenyl, C₁-C₆-Alkyl, Hydroxy C₁-C₆-Alkyl, Cyano C₁-C₆-Alkyl, Sulfo C₁-C₆-Alkyl, Carboxy C₁-C₆-Alkyl oder Halogen C₁-C₆-Alkyl oder zusammen mit dem Stickstoffatom den Morpholinring;

q' eine ganze Zahl von 2 bis 6; und

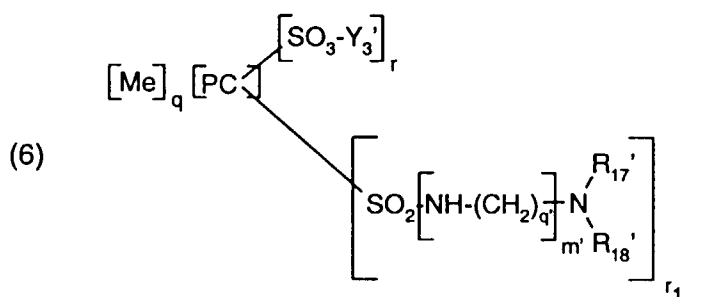
r eine Zahl von 1 bis 4;

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



gleich oder verschieden sein können.

14. Granulate gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Phthalocyaninverbindung der Formel



enthalten, worin

PC, Me und q die in Formel (4) angegebenen Bedeutung haben,

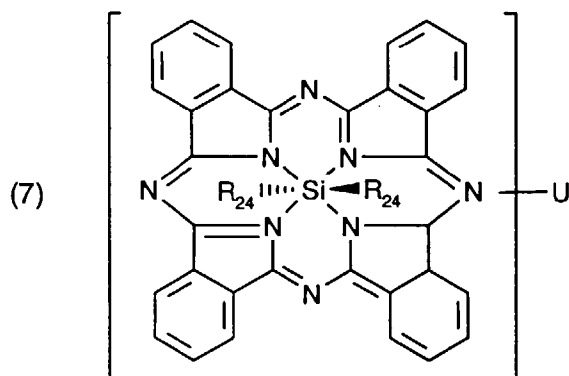
Y₃' Wasserstoff, ein Alkalimetall- oder Ammoniumion,

q' eine ganze Zahl von 2 bis 6;

R₁₇' und R₁₈' unabhängig voneinander Wasserstoff, Phenyl, Sulfophenyl, Carboxyphenyl, C₁-C₆-Alkyl, Hydroxy C₁-C₆-Alkyl, Cyano C₁-C₆-Alkyl, Sulfo C₁-C₆-Alkyl, Carboxy C₁-C₆-Alkyl oder Halogen C₁-C₆-Alkyl oder zusammen mit dem Stickstoffatom den Morpholinring,

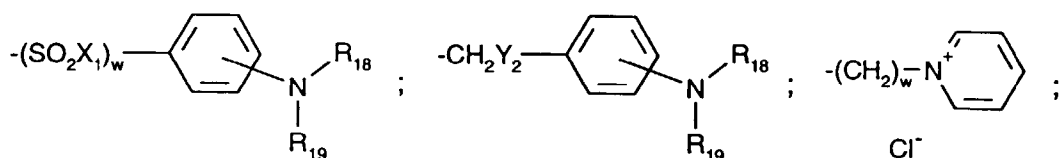
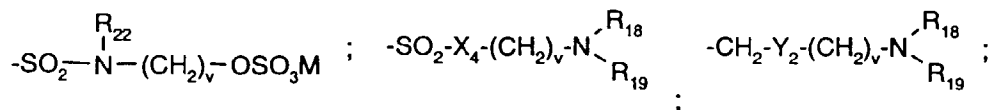
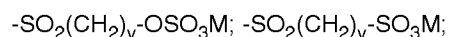
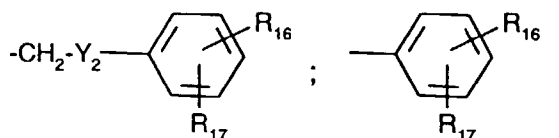
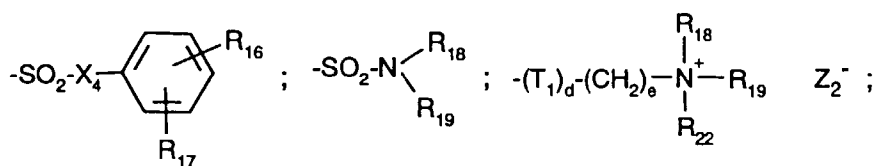
m' 0 oder 1; und
 r und r_1 unabhängig voneinander eine beliebige Zahl von 0,5 bis 3,5 bedeuten, wobei die Summe $r + r_1$ mindestens 1, jedoch höchstens 4 beträgt.

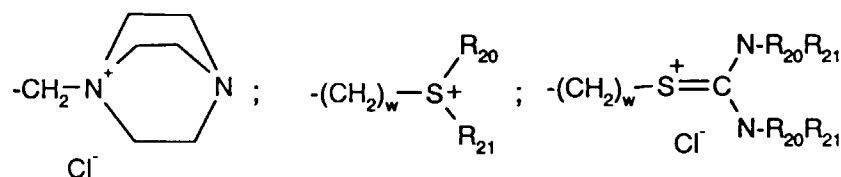
15. Granulate gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Phthalocyaninverbindung der Formel



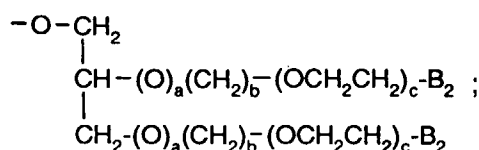
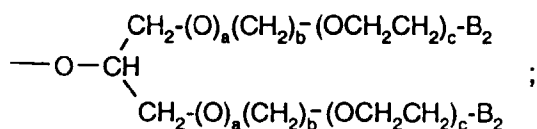
enthalten, worin

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





einen verzweigten Alkoxyrest der Formel



eine Alkylethylenoxyeinheit der Formel

---(T₁)_d---(CH₂)_b---(OCH₂CH₂)_a---B₃ oder einen Ester der Formel COOR₂₃; und

U [Q₁]_r⁺A_s⁻; oder Q₂; bedeuten, wobei R₁₆, R₁₇, R₁₈, R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂, R₂₃, B₂, B₃, M, M₁, Q₁, Q₂, A_s, T₁, X₁, Y₂, Z₂'a, b, c, d, e, r, v und w dabei die in den Formeln (1a) und (1b) angegebenen Bedeutungen haben.

16. Granulate gemäss einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass sie als anionischen Dispergator ein Kondensationsprodukt aus der folgenden Gruppe enthalten: Kondensationsprodukte aus aromatischen Sulfonsäuren und Formaldehyd, Kondensationsprodukte von aromatischen Sulfonsäuren mit ggf. chlorierten Diphenylen oder Diphenyloxiden und ggf. Formaldehyd, (Mono/Di-)Alkyl-naphthalinsulfonate, Na-Salze polymerisierter organischer Sulfosäuren, Na-Salze polymerisierter Alkyl-naphthalinsulfosäure, Na-Salze polymerisierter Alkylbenzolsulfosäure, Alkylarylsulfonate, Na-Salze von Alkylpolyglykolethersulfaten, polyalkylierte polynukleare Arylsulfonate, methylenverknüpfte Kondensationsprodukte von Arylsulfosäuren und Hydroxyarylsulfosäuren Na-Salz von Dialkylsulfobereinsteinsäure, Na-Salze von Alkyldiglykolethersulfaten, Na-Salze von Polynaphthalinmethansulfonaten, Lignin- oder Oxiligninsulfonate oder heterocyclische Polysulfonsäuren.

17. Granulate gemäss Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass sie als anionischen Dispergator ein Kondensationsprodukt aus der folgenden Gruppe enthalten: Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfosäuren mit Formaldehyd, Na-Salze polymerisierter organischer Sulfosäuren, (Mono/Di-)Alkyl-naphthalinsulfonate, Polyalkylierte polynukleare Arylsulfonate, Na-Salze von polymerisierten Alkylbenzolsulfosäure, Ligninsulfonate, Oxiligninsulfonate und Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfosäure mit einem Polychlormethyldiphenyl.

18. Granulate gemäss einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass sie als wasserlösliches Polymer eine Verbindung aus der folgenden Gruppe enthalten; Gelatine, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyvinylpyrrolidone, Vinylpyrrolidone, Vinylacetate, Copolymere von Vinylpyrrolidon mit langkettigen α-Olefinen, Poly(vinylpyrrolidon/dimethylaminoethylmethacrylate), Copolymere von Vinylpyrrolidon/dimethylaminopropylmethacrylamiden, Copolymere von Vinylpyrrolidon/dimethylaminopropylacrylamiden, Quarternisierte Copolymere von Vinylpyrrolidon und Dimethylaminoethylmethacrylaten, Terpolymere von Vinylcaprolactam/Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylaten, Copolymere von Vinylpyrrolidon und Methacrylamidopropyl-Trimethylammoniumchlorid, Terpolymere von Caprolactam/Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylaten, Copolymere aus Styrol und Acrylsäure, Polycarbonsäuren, Polyacrylamide, Carboxymethylcellulose, Hydroxymethylcellulose, Polyvinylalkohole, ggf. verseiftes Polyvinylacetat, Copolymere aus Maleinsäure mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen sowie Mischpolymerisate aus den genannten Polymeren in Frage.

19. Granulate gemäss Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass sie als wasserlösliches Polymer eine Verbindung

aus der folgenden Gruppe enthalten: Carboxymethylcellulose, Polyacrylamide, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Gelatine, verseifte Polyvinylacetate, Copolymere aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat sowie Polyacrylate und Polymethacrylate.

5 **20.** Verfahren zur Herstellung der Granulate gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man zunächst eine wässrige Lösung des Phthalocyaninfarbstoffes herstellt, diese mit dem anionischen Dispergator und gegebenenfalls weiteren Zusätzen versetzt und rührt, bis eine homogene Lösung erhalten wird, und dann der wässrigen Lösung in einem Trocknungsschritt bis auf eine Restmenge sämtliches Wasser entzieht, wobei gleichzeitig Feststoffpartikel (Granulate) gebildet werden.

10 **21.** Verfahren gemäss Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass der Wasserentzug durch Sprühtrocknung erfolgt.

15 **22.** Verfahren gemäss Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass der Wasserentzug durch Sprühtrocknung mit direkter Rückführung der Feinpartikel des Feststoffes in die Sprühzone erfolgt.

20 **23.** Verfahren gemäss Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass der Wasserentzug in einem Fluidized Bed Dryer erfolgt.

25 **24.** Verfahren gemäss Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass der Wasserentzug in einem Wirbelschichtgranulator erfolgt.

30 **25.** Waschmittelformulierungen, enthaltend

35 I) 5 - 70 % A) eines anionischen Tensids und/oder B) eines nichtionischen Tensids,
II) 5 - 50 % C) einer Buildersubstanz,
III) 1 - 12 % D) eines Peroxids und gegebenenfalls eines Katalysators und
IV) 0,01 - 1 % E) eines Granulates gemäss Anspruch 1, wobei die Prozentangaben jeweils Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Waschmittels bedeuten.

40 **26.** Waschmittelformulierungen gemäss Anspruch 25, enthaltend

45 I) 5 - 70 % A) eines anionischen Tensids und/oder B) eines nichtionischen Tensids,
II) 5 - 40 % C) einer Buildersubstanz,
III) 1 - 12 % D) eines Peroxids und gegebenenfalls eines Katalysators und
40 IV) 0,01 - 0,5 % E) eines Granulates gemäss Anspruch 1, wobei die Prozentangaben jeweils Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Waschmittels bedeuten.

50

55

60

65



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 81 0412

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	CH 659 082 A (CIBA GEIGY AG) 31. Dezember 1986 (1986-12-31) * Ansprüche 1-10 * * Beispiele 1-6 * ---	1-12, 20, 25, 26	C11D3/00 C11D3/39 C11D3/395
A	EP 0 047 716 A (CIBA GEIGY AG) 17. März 1982 (1982-03-17) * Seite 13, Zeile 19 - Zeile 31 * * Ansprüche 1-32 * ---	1-12, 20, 25, 26	
A	EP 0 153 278 A (CIBA GEIGY AG) 28. August 1985 (1985-08-28) * Beispiel 10 * * Ansprüche 1-23 * ---	1-11, 13-15, 20, 25, 26	
A	WO 97 05202 A (PROCTER & GAMBLE) 13. Februar 1997 (1997-02-13) * Beispiel 45 * * Ansprüche 1-10 * ---	1-11, 13-15, 18, 20, 25, 26	
A	WO 96 06906 A (PROCTER & GAMBLE) 7. März 1996 (1996-03-07) * Seite 31, Zeile 26 - Zeile 32 * * Beispiel 1 * * Ansprüche 1-10 * ---	1-12, 20, 21, 25, 26	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C11D
P,A	EP 0 899 325 A (CIBA GEIGY AG) 3. März 1999 (1999-03-03) * Ansprüche 1-7 * ---	1-15	
P,A	US 5 847 114 A (GREGORY PETER ET AL) 8. Dezember 1998 (1998-12-08) * Ansprüche 1-8 * -----	1-14	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 11. August 1999	Prüfer Richards, M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 82 (P4C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 81 0412

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

11-08-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CH 659082 A	31-12-1986	KEINE	
EP 0047716 A	17-03-1982	AR 228963 A	13-05-1983
		AT 8407 T	15-07-1984
		AU 577441 B	22-09-1988
		AU 5334886 A	17-07-1986
		AU 551809 B	15-05-1986
		AU 7504481 A	18-03-1982
		BR 8105725 A	26-04-1983
		CA 1166633 A	01-05-1984
		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
		GB 2083815 A,B	31-03-1982
		GB 2136431 A,B	19-09-1984
		GR 75758 A	02-08-1984
		HK 90887 A	11-12-1987
		HK 93487 A	18-12-1987
		IE 52527 B	09-12-1987
		IE 52526 B	09-12-1987
		IN 155696 A	23-02-1985
		IN 160920 A	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
		MX 172599 B	03-01-1994
		MY 77187 A	31-12-1987
		MY 77287 A	31-12-1987
		PH 20641 A	18-03-1987
		PT 73632 A,B	01-10-1981
		US 4394125 A	19-07-1983
		US 4456452 A	26-06-1984
		YU 217081 A	31-12-1983
		ZA 8106217 A	25-04-1984
		IN 160418 A	11-07-1987
		TR 21190 A	08-12-1983

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 81 0412

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

11-08-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0153278 A	28-08-1985	CH 657864 A	30-09-1986
		DE 3563211 A	14-07-1988
		HK 107790 A	28-12-1990
		JP 60199890 A	09-10-1985
		US 4648992 A	10-03-1987
WO 9705202 A	13-02-1997	AU 6500196 A	26-02-1997
		BR 9609706 A	23-03-1999
		CA 2227749 A	13-02-1997
		CN 1197470 A	28-10-1998
		CZ 9800093 A	17-06-1998
		EP 0851898 A	08-07-1998
		HU 9802362 A	01-02-1999
		US 5916481 A	29-06-1999
WO 9606906 A	07-03-1996	CZ 9700600 A	16-07-1997
		EP 0778879 A	18-06-1997
		HU 77246 A	02-03-1998
		JP 10505114 T	19-05-1998
		TR 960143 A	21-06-1996
		ZA 9507228 A	01-04-1996
EP 0899325 A	03-03-1999	AU 8000698 A	25-02-1999
US 5847114 A	08-12-1998	US 5486274 A	23-01-1996
		AT 146508 T	15-01-1997
		AU 652962 B	15-09-1994
		AU 8608091 A	07-05-1992
		DE 69123704 D	30-01-1997
		DE 69123704 T	30-04-1997
		EP 0484027 A	06-05-1992
		ES 2094795 T	01-02-1997
		HK 1005191 A	24-12-1998
		JP 6107662 A	19-04-1994
		SG 47914 A	17-04-1996
		US 5730759 A	24-03-1998
		US 5608053 A	04-03-1997

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82