



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 577 374 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
21.09.2005 Patentblatt 2005/38

(51) Int Cl.7: **C11D 3/40**, C11D 3/39,
C11D 3/386, G01N 31/22

(21) Anmeldenummer: **05005721.5**

(22) Anmeldetag: **16.03.2005**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR LV MK YU

(72) Erfinder:
• **Borchers, Georg, DI.**
61231 Bad Nauheim (DE)
• **Schreiber, Manfred**
65929 Frankfurt am Main (DE)

(30) Priorität: **17.03.2004 DE 102004012915**

(74) Vertreter: **Paczkowski, Marcus et al**
Clariant GmbH
Patente, Marken, Lizenzen
Am Unisys-Park 1
65843 Sulzbach (DE)

(71) Anmelder: **Clariant GmbH**
65929 Frankfurt am Main (DE)

(54) **Feste Zubereitungen enthaltend einen sensitiven Wirkstoff**

(57) Es werden feste Zubereitungen von sensitiven Wirkstoffen beansprucht, die sich unter Änderung des pH-Werts zersetzen, wobei diese festen Zubereitungen zusätzlich einen Säure-Base Indikator enthalten.

EP 1 577 374 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft feste Zubereitungen enthaltend einen oder mehrere sensitive Wirkstoffe, die sich unter Änderung des pH-Werts zersetzen können, wobei diese festen Zubereitungen zusätzlich einen Säure-Base Indikator enthalten.

[0002] Feste Zubereitungen von Wirkstoffen, beispielsweise in Form von Granulaten, sind weit verbreitet, da sie verbraucherfreundlich und anwendungstechnisch vorteilhaft sind.

Neben der einfachen Handhabung und Dosierbarkeit granularer Mittel kann eine kontrollierte Freisetzung einzelner Wirkkomponenten in Abhängigkeit von Granulatgröße, -form, -dichte, Temperatur, pH-Wert und Löslichkeit erreicht werden. Granulate können aus Einzelsubstanzen bestehen, gegebenenfalls versehen mit einer Coatinghülle oder aber als Mischungen mehrerer Komponenten vorliegen. Besondere Bedeutung haben Granulate auf dem Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittel, die unterschiedliche Wirkstoffe enthalten wie Tenside, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Bleichaktivatoren, Soil Release Polymere, Enzyme, Salze, optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Schauminhibitoren, Sequestriermittel und weitere Zusatz- und Hilfsstoffe, die häufig in Form von Granulaten vorliegen. Voraussetzung zur Herstellung dieser Granulate ist, dass die Einzelkomponenten einander in ihrer Wirksamkeit und/oder Stabilität nicht beeinträchtigen.

[0003] Viele derartige Wirkstoffe sind jedoch sehr empfindlich gegen bestimmte äußere Einflüsse, beispielsweise gegen den Einfluss von Wasser oder bestimmte Lösungsmittel, und zersetzen sich oder verändern sich ganz allgemein, wobei solche Prozesse unter Änderung des pH-Werts ablaufen. Von besonderer Bedeutung ist hier die Empfindlichkeit solcher Wirkstoffe gegen Hydrolyse. Dies gilt insbesondere für Bleichaktivatoren aus der Gruppe der Ammoniumnitrile. Eine solche Hydrolyseempfindlichkeit von Wirkstoffen führt zu einer verminderten Lagerstabilität dieser Verbindungen. Diesem Problem versucht man dadurch zu begegnen, indem man solche Wirkstoffe nicht als solche einsetzt, sondern sie mit geeigneten Zusatzstoffen abmischt und in eine feste Form, beispielsweise durch Sprühtrocknung, Verpressen oder Granulierung überführt und gegebenenfalls mit einer Coatingschicht umhüllt.

[0004] Die Entwicklung geeigneter Verfahren zur Granulierung und Stabilisierung von Wirksubstanzen ist aber zeitaufwendig. Insbesondere ist die analytische Bestimmung der Wirkstoffgehalte der Granulate im Laufe der Lagertests sehr personal- und zeitintensiv. Es bestand daher die Aufgabe eine Methode zu entwickeln, mit der in einfacher Weise die Stabilität von sensitiven Wirksubstanzen ermittelt werden kann.

[0005] Diese Aufgabe wurde gelöst, indem man solchen festen Zubereitungen einen Säure-Base Indikator zusetzt.

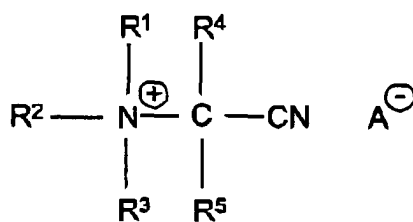
[0006] Gegenstand der Erfindung sind feste Zubereitungen von sensitiven Wirkstoffen, die sich unter Änderung des pH-Werts zersetzen, wobei diese festen Zubereitungen zusätzlich einen Säure-Base Indikator enthalten.

[0007] Bevorzugte sensitive Wirksubstanzen im Sinne dieser Erfindung sind Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Vergrauungsinhibitoren, Soil Release Polymere, Farbfixiermittel, Farbübertragungsinhibitoren, Komplexbildner oder Enzyme. Insbesondere bevorzugt sind Bleichaktivatoren.

[0008] Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxycarbonsäuren und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Viele Substanzen sind nach dem Stand der Technik als Bleichaktivatoren bekannt. Gewöhnlich handelt es sich dabei um reaktive organische Verbindungen mit einer O-Acyl- oder N-Acyl-Gruppe, die bereits in der Waschpulvermischung, begünstigt durch die vorhandene Restfeuchte, mit dem Bleichmittel wie z.B. Natriumperborat reagieren, wenn beide Komponenten ungeschützt vorliegen.

[0009] Repräsentative Beispiele für Bleichaktivatoren sind etwa N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglucoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Natrium-4-benzoyloxybenzolsulfonat (SBOBS), Naphthyltrimethylhexanoyloxybenzolsulfonat (STHOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die aus den Schriften DE 196 16 693, DE 196 16 767 bekannten Enolester sowie acyliertes Sorbitol und Mannitol bzw. deren in EP 525 239 beschriebene Mischungen, acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose, sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/ oder Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam. Auch Tetraacetylcyansäure (TACA), Di-N-acetyldimethylglyoxin (ADMG), 1-Phenyl-3-acetylhydantoin (PAH), Nonanoylcaprolactamphenylsulfonatester (APES), Nitrilotriacetat (NTA) werden als Bleichaktivatoren eingesetzt.

[0010] Ammoniumnitrile der Formel 1 bilden eine besonders bevorzugte Klasse kationischer Bleichaktivatoren im Rahmen dieser Erfindung, weil bei dieser Substanzklasse das Problem der Zersetzung infolge von Hydrolyse besonders gravierend ist. Verbindungen dieser Art und deren Verwendung als Bleichaktivator in Bleichmitteln sind in EP-A-0 303 520, EP-A-0 464 880, EP-A-0 458 396, EP-A-0 897 974 und EP-A-0 790 244 beschrieben.



Formel 1

worin R¹, R², R³ gleich oder verschieden sind, und für lineare oder verzweigte C₁-C₂₄-Alkylgruppen, C₂-C₂₄-Alkenylgruppen oder für C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-Alkylgruppen, substituiert oder unsubstituiertes Benzyl stehen, oder worin R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Ring mit 4 bis 6 C-Atomen bilden, der mit C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy, C₁- bis C₅-Alkanoyl, Phenyl, Amino, Ammonium, Cyano, Cyanamino, Chlor oder Brom substituiert sein kann und zusätzlich zum Stickstoffatom anstelle von Kohlenstoffatomen ein oder zwei Sauerstoff- oder Stickstoffatome, eine Gruppe N-R⁶ oder eine Gruppe R³-N-R⁶ enthalten kann, worin R⁶ Wasserstoff, C₁- bis C₅-Alkyl, C₂- bis C₅-Alkenyl, C₂- bis C₅-Alkyl, Phenyl, C₇- bis C₉-Aralkyl, C₅- bis C₇-Cycloalkyl, C₁- bis C₈-Alkanoyl, Cyanomethyl oder Cyan ist, R⁴ und R⁵ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, Phenyl oder C₁-C₃-Alkylphenyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Phenyl sind, wobei insbesondere R⁴ Wasserstoff bedeutet, wenn R⁵ keinen Wasserstoff bedeutet, und A für ein Anion, beispielsweise Chlorid, Bromid, Iodid, Fluorid, Sulfat, Hydrogensulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Phosphat, Mono- und Di-Hydrogenphosphat, Pyrophosphat, Metaphosphat, Nitrat, Methylsulfat, Phosphonat, Methylphosphonat, Methandisulfonat, Methylsulfonat, Ethansulfonat, p-Toluolphenolsulfonat, p-Cumolsulfonat steht.

[0011] Als Vergrauungsinhibitoren kommen in Betracht Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und Polyvinylpyrrolidon.

[0012] Soil Release Polymere als Wirksubstanzen im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind vorzugsweise Oligoester, enthaltend Dicarbonsäureeinheiten und Dioleinheiten (Glykol-, Alkylglykol- und/oder Polyoleinheiten, insbesondere Polyalkylenpolyglykoleinheiten). Diese Oligoester werden vorzugsweise erhalten durch Polykondensation von einer oder mehreren aromatischen Dicarbonsäuren oder deren Ester mit Diolen, beispielsweise Ethylenglykol und/oder Polyolen. Gegebenenfalls können diese Ester auch Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Sulfoisophthalsäure, Sulfobenzoesäure, Isethionsäure, C₁-C₄-Alkohole, oxalkylierte C₁-C₂₄-Alkohole, oxalkylierte C₆-C₁₈-Alkylphenole und/oder oxalkylierte C₈-C₂₄-Alkylamine als Monomere enthalten. Zur Herstellung der Oligoester eignen sich beispielsweise als Dicarbonsäureeinheit Terephthalsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure sowie die Mono- und Dialkylester mit C₁-C₆-Alkoholen, wie Dimethylterephthalat, Diethylterephthalat und Di-n-propylterephthalat, aber auch Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Itakonsäure, sowie die Mono- und Dialkylester der Carbonsäuren mit C₁-C₆-Alkoholen, z.B. Oxalsäurediethylester, Bernsteinsäurediethylester, Glutarsäurediethylester, Adipinsäuremethylester, Adipinsäurediethylester, Adipinsäure-di-n-butylester, Fumarsäureethylester und Maleinsäuredimethylester, sowie Dicarbonsäureanhydride, wie Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid oder Bernsteinsäureanhydrid. Als Polyoleinheit bevorzugt sind Polyethylenglykole mit Molmassen von 500 bis 5000, vorzugsweise von 1000 bis 3000. Des weiteren enthalten SRPs als weitere Komponente wasserlösliche Anlagerungsprodukte von 5 bis 80 mol mindestens eines Alkylenoxids an 1 mol C₁-C₂₄-Alkohole, C₆-C₁₈-Alkylphenole oder C₈-C₂₄-Alkylamine in Betracht. Bevorzugt sind Mono-methylether von Polyethylenglykolen.

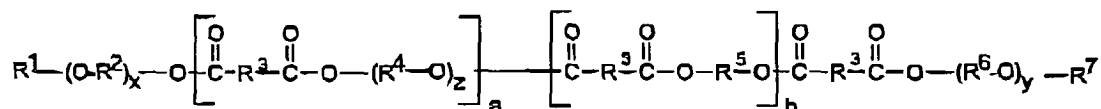
Geeignete Alkohole, die alkoxyliert werden, sind beispielsweise Octylalkohol, Decylalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol oder Stearylalkohol, insbesondere aber Methanol, sowie die nach dem Ziegler-Verfahren erhältlichen Alkohole mit 8 bis 24 C-Atomen oder die entsprechenden Oxoalkohole. Von den Alkylphenolen haben insbesondere Octylphenol, Nonylphenol und Dodecylphenol Bedeutung. Von den in Betracht kommenden Alkylaminen verwendet man insbesondere die C₁₂-C₁₈-Monoalkylamine.

[0013] Als Polyole kommen beispielsweise in Frage Pentaerythrit, Trimeihylolethan, Trimethylolpropan, 1,2,3-Hexantriol, Sorbit, Mannit und Glycerin.

[0014] Besonders geeignet sind auch die aus EP 241 985 bekannten Polyester, die neben Oxyethylen-Gruppen und Terephthalsäureeinheiten 1,2-Propylen-, 1,2-Butylen- und/oder 3-Methoxy-1,2-propylengruppen sowie Glycerineinheiten enthalten und mit C₁-C₄-Alkylgruppen endgruppenverschlossen sind, die in EP 253 567 beschriebenen schmutzablösevermögenden Polymere mit einer Molmasse von 900 bis 9000 g/mol aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxidterephthalat, wobei die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 300 bis 3000 g/mol aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxidterephthalat 0,6 bis 0,95 beträgt, und die aus EP 272 033 bekannten, zumindest anteilig durch C₁-C₄-Alkyl- oder Acylreste endgruppenverschlossenen Polyester mit Polypropylenterephthalat- und Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten.

[0015] Gleichfalls bevorzugt sind Oligoester aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxidterephthalat, in denen die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 750 bis 5000 g/mol aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxidterephthalat 50:50 bis 90:10 beträgt und deren Einsatz in Waschmitteln in der deutschen Patentschrift DE 28 57 292 beschrieben ist, sowie Oligoester mit Molgewichten von 15 000 bis 50 000 g/mol aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxidterephthalat, wobei die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 1000 bis 10 000 g/mol aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxidterephthalat 2:1 bis 6:1 beträgt, die gemäß DE 33 24 258 in Waschmitteln eingesetzt werden können.

[0016] Ebenfalls bevorzugt sind die in DE 19 644 034 beschriebenen Oligoester der Formel



worin

- R¹ und R⁷** lineares oder verzweigtes C₁-C₁₈-Alkyl,
R² und R⁶ Ethylen,
R³ 1,4-Phenylen,
R⁴ Ethylen,
R⁵ Ethylen, 1,2-Propylen oder statistische Gemische von beliebiger Zusammensetzung von beiden,
x und y unabhängig voneinander eine Zahl zwischen 1 und 500,
z eine Zahl zwischen 10 und 140,
a eine Zahl zwischen 1 und 12,
b eine Zahl zwischen 7 und 40,

bedeuten, wobei a+b mindestens gleich 11 ist.

[0017] Bevorzugt bedeuten unabhängig voneinander

- R¹ und R⁷** lineares oder verzweigtes C₁-C₄-Alkyl,
x und y eine Zahl zwischen 3 und 45,
z eine Zahl zwischen 18 und 70,
a eine Zahl zwischen 2 und 5,
b eine Zahl zwischen 8 und 12,

a+b eine Zahl zwischen 12 und 18 oder zwischen 25 und 35. Die in DE 19 644 034 beschriebenen Oligoester werden aus Dimethylterephthalat, Ethylen- und/oder Propylenglykol, Polyethylenglykol und C₁- bis C₁₈-Alkylpolyethylenglykol unter Zusatz eines Katalysators zunächst durch Umesterung bei Temperaturen von 160 bis ca. 220°C und destillativer Abtrennung des Methanols bei Normaldruck und anschließender destillativer Abtrennung der überschüssigen Glykole bei Temperaturen von 160 bis ca. 240°C erhalten.

[0018] Die Erfindung schließt Farbfixiermittel als Wirksubstanzen ein, beispielsweise Farbfixiermittel, die erhalten werden durch Umsetzung von Diethylentriamin, Dicyandiamid und Amidoschwefelsäure, Aminen mit Epichlorhydrin, beispielsweise Dimethylaminopropylamin und Epichlorhydrin oder Dimethylamin und Epichlorhydrin oder Dicyandiamid, Formaldehyd und Ammoniumchlorid, oder Dicyandiamid, Ethylendiamin und Formaldehyd oder Cyanamid mit Aminen und Formaldehyd oder Polyaminen mit Cyanamiden und Amidoschwefelsäure oder Cyanamiden mit Aldehyden und Ammoniumsalzen, aber auch Polyamin-N-oxide wie etwa Poly-(4-vinylpyridin-N-oxid), z.B. Chromabond S-400, Fa. ISP; Polyvinylpyrrolidon, z.B. Sokalan HP 50/ Fa. BASF und Copolymere von N-Vinylpyrrolidon mit N-Vinylimidazol und gegebenenfalls anderen Monomeren.

[0019] Auch Farbübertragungsinhibitoren kommen in Betracht, beispielsweise Polyamin-N-oxide wie etwa Poly-(4-vinylpyridin-N-oxid), z.B. Chromabond S-400, Fa. ISP; Polyvinylpyrrolidon, z.B. Sokalan HP 50/ Fa. BASF und Copolymere von N-Vinylpyrrolidon mit N-Vinylimidazol und gegebenenfalls anderen Monomeren.

[0020] Erfindungsgemäß können ebenso pulverförmige oder granulatförmige Komplexbildner hergestellt werden, beispielsweise Aminocarboxylate, wie Ethylendiamintetraacetat, N-Hydroxyethylethylen-diamintriacetat, Nitrilotriacetat, Ethylendiamintetrapropionat, Triethylentetraaminhexaacetat, Diethylentriaminpentaacetat, Cyclohexandiamintetraacetat, Phosphonate, beispielsweise Azacycloheptandiphosphonat, Na-Salz, Pyrophosphate, Etidronsäure (1-Hy-

droxyethyliden-1,1-diphosphonsäure, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Acetophosphonsäure) und ihre Salze, Aminophosphonate, wie Ethylendiamintetrakis (methylenphosphonat), Diethylentriaminpentakis(methylenphosphonat), Amintrimethylenphosphonsäure, Cyclodextrine, sowie polyfunktionell substituierte aromatische Komplexbildner, wie Dihydroxydisulfofenol und auch Ethylendiamindsuccinate.

Erfindungsgemäß können auch Enzym-Granulate Gegenstand der Erfindung sein. Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Pullinasen, Cutinasen, und Cellulasen, Peroxidasen bzw. deren Gemische in Frage. An Proteasen stehen zur Verfügung BLAP®, Opticlean®, Maxacal®, Maxapem®, Esperase®, Savinase®, Purafect®, OxP und/oder Duraxym®, an Amylasen Termamyl®, Amylase-LT®, Maxamyl®, Duramyl® und/oder Pruafect® OxAm, an Lipasen, Lipolase®, Lipomax®, Lumafast® und/oder Lipozym®.

Die Enzyme können an Trägersubstanzen adsorbiert werden und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein.

[0021] Als Säure-Base-Indikatoren kommen alle Verbindungen in Frage, die in dem pH-Bereich, indem sie sich unter Änderung des pH-Werts zersetzen oder sonst in irgend einer Weise verändern, beispielsweise durch Hydrolyse, einen Farbwechsel zeigen.

[0022] An Säure-Base-Indikatoren stehen unter anderem zur Verfügung: Malachitgrün-Oxalat, Brillantgrün, Eosin gelblich, Erythrosin B, Methylgrün, Methylviolett, Pikrinsäure, Kresolrot, Kristallviolett, Kresolrot, m-Kresolpurpur, Thymolblau, Metanilgelb, p-Xylenolblau, 2,2',2'',4,4'-Pentamethoxytriphenylcarbinol, Eosin bläulich, Chinaldinrot, 2,4-Dinitrophenol, 4-Dimethylaminoazetobenzol, Bromchlorphenolblau, Kongorot, Methylorange, Methylrot, Ethylrot, Mischindikator 4,5 nach Mortimer, Bromkresolgrün, Bromkresolpurpur, 2,5-Dinitrophenol, 2,6-Dinitrophenol, 2,4-Dinitrophenol, Benzylorange, Tropaeolin OO, Benzopurpurin 4B, Dimethylgelb, Bromphenolblau, Bromchlorphenolblau, α -Naphthylrot, Mischindikator 5, Chlorphenolrot, Carminsäure, Alizarinrot S, 2-Nitrophenol, Lackmus, Bromphenolrot, 4-Nitrophenol, Alizarin, Bromthymolblau, Bromxylenolblau, Brasilin, Nitrazingelb, Hämatoxylin, Phenolrot, 3-Nitrophenol, Neutralrot, Brillantgelb, Orange I, α -Naphtholphthalein, p-Xylanolblau, o-Kresolphthalein, Phenolphthalein, α -Naphthylolbenzein, Thymolphthalein, Wasserblau, Alizarinorange 2G, Alizarinorange R, Nilblau A, β -Naphtholviolett, Nitramin, Tropaeolin OOO 2, Tropaeolin O, Epsilonblau, Säurefuchsin.

[0023] Die Menge an Säure-Base-Indikator kann sehr gering sein. Wesentlich ist, dass der Indikator in einer solchen Menge vorhanden ist, dass der Farbwechsel sichtbar ist. Im allgemeinen sind Mengen von 0,001 bis 1 Gew.-% Indikator, bezogen auf die Wirksubstanz, ausreichend.

Feste Zubereitungen im Sinne dieser Erfindung sind beispielsweise Granulate oder Kompaktate sowie jede andere feste Form, die für Wirkstoffe in Frage kommt.

[0024] Die erfindungsgemäßen festen Zubereitungen werden hergestellt, indem man eine oder auch mehrere Wirksubstanzen mit einem oder mehreren Säure-Basen Indikatoren mischt, wobei gegebenenfalls auch übliche Granulierhilfsmittel zugegeben werden können, und diese Mischung anschließend nach an sich bekannten Verfahren granuliert. Die Wirksubstanzen können dabei in fester Form, in Form einer Schmelze, in Suspension oder in gelöster Form eingesetzt werden. Gleiches gilt für die Granulierhilfsmittel. Die Säure-Basen Indikatoren können als Pulver, als Suspension, vorzugsweise jedoch in gelöster Form zugegeben werden.

[0025] Die Mischung der einzelnen Komponenten kann in üblichen, chargenweise oder kontinuierlich arbeitenden Mischvorrichtungen, die in der Regel mit rotierenden Mischorganen ausgerüstet sind, erfolgen, beispielsweise in einem Pflugscharmischer für Feststoffmischungen oder einem Rührkessel für Flüssigmischungen. Je nach Wirksamkeit der Mischvorrichtung liegen die Mischzeiten für ein homogenes Gemisch im allgemeinen zwischen 30 Sekunden und 5 Minuten.

[0026] In Abhängigkeit vom Aggregatzustand der Mischung aus Wirksubstanz, dem Indikator und gegebenenfalls Granulierhilfsmittel ergeben sich verschiedene Möglichkeiten zur Weiterverarbeitung.

[0027] Im Falle einer pulverförmigen Wirksubstanz kann dieser Stoff mit einer wässrigen Lösung eines Granulierhilfsmittels und/oder einer Lösung eines Indikators bei Raumtemperatur oder bei erhöhten Temperaturen befeuchtet und anschließend granuliert und getrocknet werden. Als gängiger Prozess ist hierbei die Mischeragglomeration denkbar, wobei z.B. Pflugschar-, Ringschicht- oder Schugi-Mischer zum Einsatz kommen können. Überwiegend werden die Mischer kontinuierlich betrieben, es ist aber für einige Mischertypen auch ein Batch-Betrieb denkbar.

Gemäß einer zweiten Variante kann man auch so vorgehen, dass man Granulierhilfsmittel und/oder Indikator und/oder Wirksubstanz auf einen geeigneten festen Träger (Kieselsäure) aufsprüht. Je nach aufgetragener Flüssigkeitsmenge kann eine anschließende Nachtrocknung, z.B. in einem Fließbett-Trockner, notwendig sein. Das Aufsprühen kann in einem geeigneten Mischer mit anschließender Trocknung oder aber auch direkt in einem Trockner erfolgen.

[0028] Die Herstellung kann auch in der Weise erfolgen, dass alle Komponenten (Wirksubstanz, Indikator und ggf. Granulierhilfsmittel) trocken vermischt und granuliert werden. Als gängiger Prozess ist hierbei die Trockenkompaktierung auf Walzenkompaktoren mit anschließender Zerkleinerung denkbar. In einer Betriebsart besteht die Möglichkeit, zur Verbesserung der Kompaktiereigenschaften, vor dem Verpressen eine gewisse Flüssigkeitsmenge auf die trockene Pulvermischung zu sprühen. Hierbei kann es sich als vorteilhaft erweisen, wenn der Indikator in der Hilfslöslichkeit gelöst ist.

[0029] Bei einem weiteren Herstellverfahren werden alle Komponenten miteinander vermischt und durch Zusatz

eines Plastifizierungsmittels, wie z.B. Polyethylenglykol eine plastisch verformbare Masse erzeugt, die anschließend durch Matrizenbohrungen gepresst wird. Die so erzeugten Pressstränge können durch Einsatz von Abstreifem, Schneidmessem oder in Rondiergeräten auf die gewünschte Granulatlängen gekürzt werden. Gängige Apparate für diesen Prozess sind z.B. Ringkollerpressen, Flachmatrizenpressen und Extruder. Als Plastifizierungsmittel wird sehr häufig Wasser oder aber auch eine schmelzbare Substanz eingesetzt. In Abhängigkeit des gewählten Plastifizierungsmittels kann nach der Granulierung eine Trocknung bzw. Kühlung der Granulate erforderlich werden.

[0030] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegt die Mischung aller Komponenten in Form einer Lösung oder Suspension vor, die mittels eines Sprühprozesses in eine trockene Form überführt wird. Wird die Sprühflüssigkeit in einer Sprühtrocknung, z.B. in einem Düsen- oder Scheibenturm in Gleichstrom- oder Gegenstromfahrweise, verarbeitet, lässt sich ein feinkörniges Pulver erzeugen. Bei der Wirbelschichtgranulierung wird die Sprühflüssigkeit in einem Wirbelbett, bestehend aus einem Trägermaterial und/oder der Produktmischung, zu einem Granulat verarbeitet. Gängige Wirbelschichtapparate sind in runder oder rechteckiger Form ausgeführt und können absatzweise oder kontinuierlich betrieben werden.

Liegt die Mischung der Komponenten als Schmelze vor, ist neben den oben genannten Sprühprozessen mit Einsatz eines Kühlgases auch eine Erstarrung auf Kühlbändern oder -tellern denkbar. Die Auftragung der Schmelze kann in Form einer Schicht, von Streifen oder mittels Pastilliertechnik erfolgen. Nach Erstarren der Schmelze kann eine weitere Zerkleinerung auf die gewünschte partikelgröße erforderlich werden. Die Produktschmelzen können auch in Mischern verarbeitet werden, wobei die Schmelze auf einen geeigneten Träger bzw. eine Mischung aus verschiedenen Feststoffen aufgetragen oder ausgesprüht wird und in analoger Weise zur Nassgranulierung granuliert wird. Anstelle der nachgeschalteten Trocknung ist hierbei eine Kühlung erforderlich.

[0031] Die erfindungsgemäß erhaltenen festen Zubereitungen, vorzugsweise in Form von Granulaten, sind direkt zum Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln geeignet. In einer weiteren bevorzugten Verwendungsform können sie jedoch nach an sich bekannten Verfahren mit einer Coatinghülle versehen werden. Hierzu wird das Co-Granulat aus Wirksubstanzen und Indikator in einem zusätzlichen Schritt mit einer filmbildenden Substanz umhüllt, wodurch die Produkteigenschaften erheblich beeinflusst werden können. Es kann sich als vorteilhaft erweisen, wenn der Indikator auch in der Coatinghülle enthalten ist. Dabei kann sich der Gesamtanteil des im Endgranulat enthaltenen Indikators in beliebiger Weise auf Kern und Coatinghülle verteilen.

[0032] Als Coatingmittel geeignet sind alle filmbildenden Substanzen, wie Wachse, Silikone, Fettsäuren, Fettalkohole, Seifen, anionische Tenside, nichtionische Tenside, kationische Tenside, anionische und kationische Polymere, Polyethylenglykole sowie Polyalkylenglykole.

[0033] Bevorzugt werden Coatingsubstanzen mit einem Schmelzpunkt von 30 - 100°C verwendet. Beispiele hierfür sowie ein Verfahren zur Aufbringung werden in EP-A-0 835 926 beschrieben. Das Aufbringen der Coatingmaterialien erfolgt in der Regel durch Aufsprühen der geschmolzenen oder in einem Lösemittel gelösten Coatingmaterialien. Das Coatingmaterial kann in Mengen von 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, auf den erfindungsgemäßen Granulatkern aufgebracht werden.

[0034] In einer bevorzugten Ausführungsform können anionische oder nichtionische Tenside oder Polyalkylenglykole als Granulierhilfsmittel eingesetzt werden. Bevorzugte anionische Tenside sind Alkalisalze, Ammoniumsalze, Aminosalze und Salze von Aminoalkoholen von folgenden Verbindungen: Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylamid-sulfate und -ethersulfate, Alkylarylpolyethersulfate, Monoglyceridsulfate, Alkylsulfonate, Alkylamidsulfonate, Alkylarylsulfonate, α -Olefin-sulfonate, Alkylsulfosuccinate, Alkyläthersulfosuccinate, Alkylamidsulfosuccinate, Alkylsulfoacetate, Alkylpolyglycerin-carboxylate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphaten, Alkylsarcosinate, Alkylpolypeptidate, Alkylamidopolypeptidate, Alkylisethionate, Alkyltaurate, Alkylpolyglykolethercarbonsäuren oder Fettsäuren, wie Oleinsäure, Ricinoleinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Kopraölsäuresalz oder hydrierte Kopraölsäuresalze. Der Alkylrest all dieser Verbindungen enthält normalerweise 8 bis 32, vorzugsweise 8 bis 22 C-Atome. Besonders bevorzugt sind lineare geradkettige Alkylbenzolsulfonate, insbesondere mit einer C_8 - C_{20} -, besonders bevorzugt mit einer C_{11-13} -Alkylgruppe.

[0035] Als nichtionische Tenside werden polyethoxylierte, polypropoxylierte oder polyglycerinierte Ether von Fettalkoholen, polyethoxilierte, polypropoxylierte und polyglycerinierte Fettsäureester, polyethoxylierte Ester von Fettsäuren und von Sorbit, polyethoxilierte oder polyglycerinierte Fettamide bevorzugt.

[0036] Als Polyalkylenglykole kommen Polyethylenglykole, 1,2-Polypropylenglykole sowie modifizierte Polyethylenglykole und Polypropylenglykole in Betracht. Zu den modifizierten Polyalkylenglykolen zählen insbesondere Sulfate und/oder Disulfate von Polyethylenglykolen oder Polypropylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse zwischen 600 und 12000 und insbesondere zwischen 1000 und 4000. Eine weitere Gruppe besteht aus Mono- und/oder Disuccinaten der Polyalkylenglykole, welche wiederum relative Molekülmassen zwischen 600 und 6000, vorzugsweise zwischen 1000 und 4000 aufweisen. Ferner werden auch ethoxylierte Derivate wie Trimethylolpropan mit 5 bis 30 EO umfasst. Die vorzugsweise eingesetzten Polyethylenglykole können eine lineare oder verzweigte Struktur aufweisen, wobei insbesondere lineare Polyethylenglykole bevorzugt sind. Zu den insbesondere bevorzugten Polyethylenglykolen gehören solche mit relativen Molekülmassen zwischen 2000 und 12000, vorteilhafterweise um 4000, wobei Polyethylenglykole mit relativen Molekülmassen unterhalb 3500 und oberhalb 5000 insbesondere in Kombination mit Polyethy-

lenglykolen mit einer relativen Molekülmasse um 4000 eingesetzt werden können und derartige Kombinationen vorteilhafterweise zu mehr als 50 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Menge der Polyethylenglykole, Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse zwischen 3500 und 5000 aufweisen.

[0037] Zu den modifizierten Polyethylenglykolen gehören auch ein- oder mehrseitig endgruppenverschlossene Polyethylenglykole, wobei die Endgruppen vorzugsweise C₁-C₁₂-Alkylketten, bevorzugt C₁-C₆, die linear oder verzweigt sein können, darstellen: Einseitig endgruppenverschlossene Polyethylenglykolderivate können auch der Formel C_x(EO)_y(PO)_z entsprechen, wobei C_x eine Alkylkette mit einer C-Kettenlänge von 1 bis 20, y 50 bis 500 und z 0 bis 20 sein können.

Ebenso geeignet sind niedermolekulare Polyvinylpyrrolidone und Derivate von diesen mit relativen Molekülmassen bis maximal 30 000. Bevorzugt sind hierbei relative Molekülmassenbereiche zwischen 3000 und 30 000. Polyvinylalcohole werden vorzugsweise in Kombination mit Polyethylenglykolen eingesetzt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren besonders bevorzugt eingesetzt wird PEG 4000.

[0038] Zur Verbesserung der Plastifizier- und Gleiteigenschaften, aber auch der Abriebfestigkeit der Additiv-Granulate können zusätzlich eine oder auch mehrere Komponenten zugesetzt, die bei Raumtemperatur flüssig sind oder unter den Verarbeitungsbedingungen als Schmelze vorliegen, beispielsweise lineare oder verzweigte Fettsäuren oder ethoxylierte Fettsäuren mit 2 bis 100 EO.

[0039] Die oben beschriebene Mischung aller Komponenten kann zusätzlich geringe Mengen eines Lösungsmittels enthalten, bevorzugt weniger als 15 Gew.-%, bevorzugt weniger als 10 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 7 Gew.-%.

[0040] Weitere geeignete Zusätze sind Stoffe, die den pH-Wert während Lagerung und Anwendung beeinflussen. Dazu zählen organische Carbonsäuren oder deren Salze, wie Zitronensäure in wasserfreier oder hydratisierter Form, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure oder Milchsäure. Daneben sind Zusätze möglich, die das Bleichvermögen beeinflussen, wie Komplexbildner und Übergangsmetallkomplexe, z.B. Eisen-, Cobalt- bzw. Mangan-haltige Metallkomplexe wie in EP-A-0 458 397 und EP-A-0 458 398 beschrieben.

[0041] Durch den beschriebenen Zusatz von Säure-Base Indikatoren lassen sich auf einfache Weise Änderungen des pH-Werts bei sensitiven Wirkstoffen verfolgen, die durch Zersetzungerscheinungen bei der Lagerung, beispielsweise durch Hydrolyse oder durch andere äußere Einflüsse auftreten. Auf diese Weise lässt sich leicht die Lagerstabilität solcher sensitiver Wirkstoffe überwachen. Außerdem bietet der Zusatz der Säure-Base Indikatoren eine einfache und leicht zu handhabende Möglichkeit zur schnellen Bestimmung und Auswahl geeigneter Schutzadditive für solche sensitiven Wirkstoffe.

[0042] Nachfolgend soll die Erfindung am Beispiel der Herstellung lagerstabiler Trimethylammoniumnitrilsylatgranulaten näher erläutert werden ohne die Erfindung darauf einzuschränken.

Trimethylammoniumnitrilsylat ist wegen seiner Hydrolyseempfindlichkeit nur begrenzt lagerstabil. Durch Zusatz von Additiven, vorzugsweise von sauren Additiven kann die Hydrolyseempfindlichkeit des Ammoniumnitrils herabgesetzt werden.

Beispiel 1: Screening-Versuche mit Trimethyl-Ammoniumnitril-Tosylat und Additiven

[0043] In einer Versuchsreihe sollten die Additive ermittelt werden, die eine signifikante Verbesserung der chemischen Stabilität von Trimethyl-Ammoniumnitril-Tosylat in einer alkalischen Waschmittelmatrix bewirken.

[0044] Dazu wurden die jeweiligen Additive (s. Tabelle 2) mit dem Ammoniumnitril gemäß den in Tabelle 1 angegebenen Gewichtsmengen, sowie dem Indikator Methylrot gemischt.

Tabelle 1:

Einwaagen					
Zusammensetzung Testgranulat / Gew.-%			Einwaage		
Wirksubstanz	Additiv 1	Additiv 2	g	g	g
100	0	0	25	0	0
90	10	0	22,5	2,5	0
80	20	0	20	5	0
76	15	10	18,75	2,75	2,5

[0045] Um eine möglichst innige Verbindung der einzelnen Komponenten zu erreichen, wurden diese zur Erreichung einer Gesamtmenge von ca. 25 g Feststoff in eine ca. 50 %ige, wässrige Ammoniumnitrillösung eingebracht. Die Mischung wurde in einem 500 ml Erlenmeyer-Kolben eingewogen, gelöst bzw. homogenisiert und anschließend am Rotavapor unter schwachem Vakuum zur Trockne eingengt. Vor der Trocknung wurde der Mischung eine geringe

EP 1 577 374 A1

Menge des Indikators Methylrot (ca. 0,01 bis 1 % in Gesamt-Trockenstoff) zugesetzt. Dieser zeigt die Zerstörung des sauren Schutzmantels durch Einwirkung der alkalischen Waschmittelmatrix an. Methylrot ändert seine im sauren Bereich kräftige rote Farbe zur Farbe Gelb (pH = 4,2 - pH = 6,3). Anschließend wurde der Trockenrückstand ausgetragen, über eine Siebgröße von 1600 μ vermahlen und der Anteil < 630 μ abgesiebt.

[0046] Zur Ermittlung der Lagerstabilität wurden 0,50 g des jeweiligen Trockenrückstandes mit 7,00 g Tostwaschmittel "ICE-A-BASE" und 1,00 g Natriumperborat vermischt und die Abnahme des Wirkstoffgehaltes (Trimethylammonium-nitriltosylat) in der Testformulierung anhand der Farbänderung verfolgt und nach Notenpunkten bewertet.

[0047] Dabei haben die Notenpunkte folgende Bedeutung:

0	keine Verfärbung	Wirkstoff intakt
1	leichte Verfärbung	leichter Abbau
2	mittlere Verfärbung	deutlicher Abbau
3	starke Verfärbung	nur noch Restgehalt an Wirkstoff
4	völlige Verfärbung	völliger Abbau

[0048] Eine der Proben wurde offen, ohne Abdeckung, die zweite Probe mit einer PVC-Folie (Schichtdicke = 0,1 mm) verschlossen, im Klimaschrank bei 60 % relativer Luftfeuchte und 37°C gelagert. Bei der Lagerung wurde nun in festgelegten Zeitabständen das Verblassen bzw. der Erhalt der Rotfärbung beobachtet und anhand von Notenpunkten bewertet. Die Ergebnisse aus offener und geschlossener Lagerung der hergestellten Testmischungen zeigt die Tabelle 2.

Tabelle 2: Ergebnisse der Lagerversuche mit Testmischungen

Zusammensetzung		geschlossene Lagerung (in Tagen)										offene Lagerung (in h)			
Wirksubstanz	Additiv 1	Additiv 2	(%)	6	10	13	16	20	24	34	46	4	7	24	63
Ammoniumnitril-Tosylat	-	-	100	1	2	3	4	4	4	4	4	0	0-1	1	2,5
Ammoniumnitril-Tosylat	Stearinsäure		80/20	0	1	2	3	3,5	4	4	4	1	2	2,5	4
Ammoniumnitril-Tosylat	Na-Cumolsulfonat		80/20	0	0	0	0	2	3	4	4	0	1	2,5	4
Ammoniumnitril-Tosylat	PEG 4000		80/20	2	2	2	2	3	4	4	4	1	2	4	4
Ammoniumnitril-Tosylat	Genapol T 500 1)		80/20	0	1	1,5	2	2,5	3	4	4	1	2	4	4
Ammoniumnitril-Tosylat	Sokalan PA 25 CL PN 2)		80/20	0	0	0	0	0	1	1	2	0	0	2	4
Ammoniumnitril-Tosylat	Sokalan CP 12 S		80/20	0	0	0	0	0	0	0	0,5	0	0	1,5	2,5
Ammoniumnitril-Tosylat	Sokalan PA 80 S		80/20	0	0	0	0	0	1	1	1	0	0	1	3,5
Ammoniumnitril-Tosylat	Sokalan PA 110 S		80/20	0	0	0	0	0	0,5	1	1	0	0	0,5	3
Ammoniumnitril-Tosylat	Sokalan CP 13 S		90/10	0	0	0	0	0	0,5	1	1	0	0,5	1	3,5

Zusammensetzung				geschlossene Lagerung (in Tagen)										offene Lagerung (in h)			
Wirksubstanz	Additiv 1	Additiv 2	(%)	6	10	13	16	20	34	46	4	7	24	63			
Tosylat																	
Ammoniumnitrit-Tosylat	Sokalan CP 13 S		80/20	0	0	0	0	0	0	0,5	0	0	0,5	2			
Ammoniumnitrit-Tosylat	Sokalan CP 45		80/20	0	1	2	24	3	4	4	1	2	3	4			
Ammoniumnitrit-Tosylat	Glutarsäure		80/20	1	2	3	4	4	4	4	-	-	-	-			
Ammoniumnitrit-Tosylat	Citronensäure		80/20	1	2	3	3	4	4	4	-	-	-	-			
Ammoniumnitrit-Tosylat	Adipinsäure		80/20	2	3	3	3	3,5	4	4	1	2	3	4			
Ammoniumnitrit-Tosylat	Bernsteinsäure		80/20	0	0	2	3	4	4	4	1	2	2,5	4			
Ammoniumnitrit-Tosylat	Bernsteinsäureanhydrid		80/20	2	3	3	3	3,5	4	4	1	2	3	4			
Ammoniumnitrit-Tosylat	Licowax KST 1)		80/20	2	2	2	3	3	4	4	1	2	1,5	4			
Ammoniumnitrit-Tosylat	Myristinsäure		80/20	1	1	2	3	3,5	4	4	0	1	2,5	3,5			
Ammoniumnitrit-Tosylat	Laurinsäure		80/20	3	3	3	0	3,5	4	4	2	2	3	4			

Zusammensetzung			geschlossene Lagerung (in Tagen)								offene Lagerung (in h)			
Wirksubstanz	Additiv 1	Additiv 2	(%)	6	10	13	16	20	34	46	4	7	24	63
Ammoniumnitril-Tosylat	Sokalan PA 25 CL PN	Fettkohl-Mischung	80/10/10	0	0	0	0	0	0,5	1	0	0,5	2	3,5
Ammoniumnitril-Tosylat	Sokalan CP 12 S	Na-Cumolsulfonat	80/10/10	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	3,5
Ammoniumnitril-Tosylat	Sokalan CP 13 S	Na-Cumolsulfonat	80/10/10	0	0	0	0	0	0	0,5	0	0	0	3
Ammoniumnitril-Tosylat	Sokalan PA 80 S	Na-Cumolsulfonat	80/10/10	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	3,5
Ammoniumnitril-Tosylat	Sokalan PA 110 S	Na-Cumolsulfonat	75/15/10	0	0	0	0	0	0,5	1	0	0	0	3
Ammoniumnitril-Tosylat	Sokalan CP 12 S	Hostapur OS 1)	75/15/10	0	0	0	0	0	0,5	1	0	0	1	2,5
Ammoniumnitril-Tosylat	Sokalan CP 13 S	Hostapur OS	80/10/10	0	0	0	0	0	0	0,5	0	0	1	2,5
Ammoniumnitril-Tosylat	Sokalan PA 80 S	Hostapur OS	80/10/10	0	0	0	0	0	1	2	0	0	1	3,5
Ammoniumnitril-Tosylat	Sokalan PA 110 S	Hostapur OS	80/10/10	0	0	0	0	0	1	1,5	0	0	1	3,5

1) Handelsnamen Clariant GmbH

2) Sokalan-Typen = Handelsnamen BASF AG

Die benutzten Handelsprodukte haben folgende chemische Konstitution:

Typ	Chemische Konstitution	Konzentration	K-Wert	Viskosität	Molekulargewicht	pH
—	—	Gew.-%	—	mPas	g/mol	—
Sokalan CP 45	Malein/Acrylsäure-Copolymerisat Na-Salz; teilneutralisiert	45	60	6900	70.000	—
Sokalan CP 10 S	modifizierte Polyacrylsäure	50	20	150	4000	4
Sokalan CP 12 S	Malein/Acrylsäure Copolymerisat	50	20	100	3000	1,5
Sokalan CP 13 S	modifizierte Polyacrylsäure	25	50	250	20.000	1,5
Sokalan PA 25 CIPN	Polyacrylsäure, Na-Salz teilneutralisiert	49	25	600	4000	2
Sokalan PA 80 S	Polyacrylsäure	35	80	1000	100.000	4
Sokalan PA 110 S	Polyacrylsäure	35	110	5000	250.000	2
Sokalan PA 30 CI	Polyacrylsäure, Na-Salz	45	30	1000	8000	2
Sokalan DCS	Mischung von aliphatischen Carbonsäuren	100	—	—	—	8

K-Wert: Maß für den Polymerisationsgrad bzw. Molgewicht

[0049] Die so erhaltene Matrix erlaubt eine schnelle Selektierung erfolgversprechender bzw. weniger interessanter Additive. So ist z.B. PEG 4000 als Stabilisierungsadditiv nicht geeignet, wohingegen verschiedene Sokalan-Marken (Handelsprodukt der BASF), wie z.B.: Sokalan CP 13 S deutlich besser geeignet erscheinen. Der reine Wirkstoff, ohne Additiv, zeigt einen schnellen Abbau.

Beispiel 2: Herstellung und Prüfung von Trimethyl-Ammoniumnitril-Tosylat-Granulaten mit Indikator

a) Herstellung eines Granulates ohne Additive

[0050] Ammoniumnitril-Pulver wurde in einer Labor-Wirbelschichtapparatur (Glatt GPCG-1) batchweise mit einer Ansatzgröße von 1 kg vorgelegt. Über eine Zweistoffdüse wurde die nicht temperierte Lösung (Feststoffanteil = 50 %) in das bewegte Wirbelbett zerstäubt. Durch Variation einzelner Betriebsparameter (z.B. Aufsprührate, Temperaturprofil) wurde ein 100 %iges Wirkstoff-Granulat erzeugt. Vor dem Aufsprühen wurde der Sprühlösung der Indikator Methylrot zugesetzt.

b) Herstellung eines Granulates mit Additiv

[0051] Das Experiment aus 2a) wurde derart abgewandelt, dass bei der Granulierung eine Sprühlösung zum Einsatz kommt, die neben dem Wirkstoff als weiteres Additiv Sokalan CP 13 S (Hersteller: BASF) enthält. Der Wirbelschichtprozess wurde so lange betrieben, bis durch sukzessives Austauschen des Bettmaterials und erneuerten Aufsprühen ein Granulat entstand, das aus 90 Gew.-% der Aktivsubstanz (Ammoniumnitril) und 10 Gew.-% des Additivs Sokalan CP 13 S besteht. Vor dem Aufsprühen wurde der Sprühlösung der Indikator Methylrot zugesetzt.

c) Herstellung eines gecoateten Granulates mit Additiv

[0052] Das Granulat aus dem Vorversuch b) wurde erneut im Wirbelschicht-Apparat vorgelegt und mit einer 25 %igen, wässrigen Lösung des Sokalan CP 13 S besprüht, um damit eine Unhüllung des Kerngranulates zu erreichen. Dabei wurde insgesamt auf eine Vorlagemenge von 500 g Basisgranulat aus b) eine Menge von 250 g Sokalan-Lösung aufgesprüht, so dass nach der Abtrocknung des Wassers ein Granulat mit einer Zusammensetzung von 80 Gew.-% Aktivsubstanz (Ammoniumnitril) und 20 Gew.-% des Additivs Sokalan CP 13 S entstand. Vor dem Aufsprühen wurde der Sprühlösung der Indikator Methylrot zugesetzt.

d) Prüfung der Lagerstabilität der Granulate

[0053] Die in den Schritten a) bis c) hergestellten Granulate wurden für den Lagertest in Probeflächen eingewogen und gut vermischt, wobei die Mischung folgendermaßen zusammengesetzt ist:

Testgranulat	0,50 g
Testwaschmittel "IEC-A BASE":	7,00 g
Natriumperborat:	1,00 g

[0054] Für jede gewünschte Lagerzeit wurde ein Fläschchen vorbereitet und offen in einem Klimaschrank bei T = 37 °C und 60 % relativer Luftfeuchte gelagert. Pro Tag wurden die Fläschchen einmal umgeschüttelt. Nach den jeweiligen Lagerungsintervallen wurde ein entsprechendes Probefläschen entnommen, visuell hinsichtlich Verfärbung beurteilt und der noch in der Mischung enthaltene Wirkstoff quantitativ bestimmt (Methode = Ionenchromatographie). Die hierbei erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3:

Ergebnisse der Lagerversuche mit quantitativer Analyse					
visuelle Beurteilung der Verfärbung mittels Notenpunkten					
Probenbezeichnung	Lagerdauer / d				
-	0	3	7	10	14
Ammoniumnitril-Granulat (100 %)	0	3	3,5	4	4
Ammoniumnitril-Granulat (90 %) mit 10 % Sokalan CP 13	0	2,5	2,5	3,5	3,5

Tabelle 3: (fortgesetzt)

Ergebnisse der Lagerversuche mit quantitativer Analyse					
visuelle Beurteilung der Verfärbung mittels Notenpunkten					
Probenbezeichnung	Lagerdauer / d				
-	0	3	7	10	14
Ammoniumnitril-Granulat (80 %) mit 20 % Sokalan CP 13	0	2	2,5	3-3,5	3-3,5
Wirkstofferhaltung (quantitativ) mittels Ionenchromatographie					
Probenbezeichnung	Lagerdauer / d				
-	0	3	7	10	14
Ammoniumnitril-Granulat (100 %)	100	29,4	14,7	4,4	1,5
Ammoniumnitril-Granulat (90 %) mit 10 % Sokalan CP 13	100	39,7	33,3	11,1	14,3
Ammoniumnitril-Granulat (80 %) mit 20 % Sokalan CP 13	100	56,9	34,5	20,7	22,4

[0055] Wie ein Vergleich der Tabellen 3 a) b) zeigt, wurde eine gute Übereinstimmung zwischen Verfärbungsgrad und quantitativer Methode gefunden. Ein Vergleich mit den Ergebnissen der Screening-Tests aus Tabelle 2) zeigt auch hier, dass die dort gefundenen Verbesserungen der Lagerstabilität durch das Additiv im quantitativen Test bestätigt werden.

Patentansprüche

1. Feste Zubereitungen von sensitiven Wirkstoffen, die sich unter Änderung des pH-Werts zersetzen, wobei diese festen Zubereitungen zusätzlich einen Säure-Base Indikator enthalten.
2. Feste Zubereitungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als sensitive Wirkstoffe Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Vergrauungsinhibitoren, Soil Release Polymere, Farbfixiermittel, Farbübertragungsinhibitoren, Komplexbildner oder Enzyme enthalten.
3. Feste Zubereitungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie Bleichaktivatoren als sensitive Wirkstoffe enthalten.
4. Feste Zubereitungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie Ammoniumnitrile enthalten.
5. Wasch-, Bleich- und Reinigungsmittel enthaltend eine feste Zubereitung gemäß Anspruch 1.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 05 00 5721

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	GB 2 358 404 A (* UNILEVER PLC) 25. Juli 2001 (2001-07-25) * Seite 10 - Seite 11; Ansprüche; Beispiel 6 *	1,2,5	C11D3/40 C11D3/39 C11D3/386 G01N31/22
X	GB 1 326 000 A (DAINICHISEIKA COLOR CHEMICALS MFG CO LTD) 8. August 1973 (1973-08-08) * Ansprüche; Beispiele *	1,2,5	
D,A	EP 0 790 244 A (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 20. August 1997 (1997-08-20) * Seite 5, Zeile 3 - Zeile 8; Ansprüche; Beispiele *	1-5	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C11D G01N
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 30. Juni 2005	Prüfer Pfannenstein, H
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	

1
EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)

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

EP 05 00 5721

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.

30-06-2005

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2358404 A	25-07-2001	BR 0100150 A ZA 200100410 A	28-08-2001 15-07-2002
GB 1326000 A	08-08-1973	JP 50016364 B1 NL 7211429 A ,B, AT 327360 B AT 337330 B CA 946247 A1 CH 569789 A5 DE 2158056 A1 FR 2115825 A5 US 3926830 A	12-06-1975 26-02-1974 26-01-1976 27-06-1977 30-04-1974 28-11-1975 08-06-1972 07-07-1972 16-12-1975
EP 0790244 A	20-08-1997	DE 19605526 A1 BR 9700984 A EP 0790244 A1 JP 9316063 A	21-08-1997 01-09-1998 20-08-1997 09-12-1997

EPO FORM P0461

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