

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. Februar 2001 (15.02.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/10994 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C11D 11/02,
3/22

VOGT, Günther; Brucknerstrasse 13, 47918 Tönisvorst
(DE). BAUER, Volker; Schillerstrasse 4, 39307 Genthin
(DE). ALBAND, Gerhard; Walter-Rathenau-Strasse 2,
14789 Wusterwitz (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/07230

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Juli 2000 (27.07.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BR, CN, CZ, HU,
ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA,
ZA.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 36 726.4 6. August 1999 (06.08.1999) DE

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen.

(71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGE-
SELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse
67, 40589 Düsseldorf (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

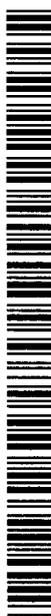
(72) Erfinder: ARTIGA GONZALEZ, Rene-Andres; Ein-
steinstrasse 5, 40589 Düsseldorf (DE). KOTTWITZ,
Beatrix; Urdenbacher Allee 51, 40593 Düsseldorf (DE).

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING PREPARATIONS CONTAINING CO-BUILDERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG COBUILDER-HALTIGER ZUBEREITUNGEN

(57) Abstract: The object of the invention is to improve the method for the production of bulky, powdery and flowable preparations containing co-builders and an organic and/or inorganic carrier material which are suitable for the production of particle-shaped detergent and cleaning agents. This is substantially achieved by mixing an oxidised dextrin derivative with an inorganic builder, surfactant, and a large quantity of water so that a mixture which is flowable and which can be pumped at temperatures below 80 °C is produced. Water is removed from said mixture by means of drying gases at temperatures in the range of 160 °C to 260 °C until a powdery, flowable product is obtained.

(57) Zusammenfassung: Die Herstellbarkeit pulverförmiger, schütt- und rieselfähiger Zubereitungen, die Cobuilder und organisches und/oder anorganisches Trägermaterial enthalten und zur Herstellung teilchenförmiger Wasch- und Reinigungsmittel geeignet sind, sollte verbessert werden. Dies gelingt im Wesentlichen dadurch, dass man ein oxidiertes Dextrinderivat mit anorganischem Builder, Tensid und so viel Wasser mischt, dass eine bei Temperaturen unter 80 °C fließfähige und pumpbare Mischung entsteht, und dieser durch Sprühtrocknung unter Verwendung von Trocknungsgasen mit Temperaturen im Bereich von 160 °C bis 260 °C das Wasser soweit entzieht, dass ein pulverförmiges, rieselfähiges Produkt entsteht.



WO 01/10994 A1

Verfahren zur Herstellung cobuilder-haltiger Zubereitungen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung pulverförmiger, schütt- und rieselfähiger Zubereitungen, die bestimmte Cobuilder und organisches und/oder anorganisches Trägermaterial enthalten, sowie ihre Verwendung als Vorgemische (Compounds) zur Herstellung teilchenförmiger Wasch- und Reinigungsmittel.

Wasch- und Reinigungsmittel enthalten normalerweise neben den für die Wasch- beziehungsweise Reinigungsleistung unverzichtbaren Tensiden auch sogenannte Buildersubstanzen, welche die Aufgabe haben, die Leistung der Tenside zu unterstützen, indem sie Härtebildner, das heißt im wesentlichen Calcium- und Magnesiumionen, so aus der Waschlauge eliminieren sollen, daß sie nicht in negativer Weise mit den Tensiden wechselwirken. Ein bekanntes Beispiel für solche, die Primärwaschkraft verbessernden Buildersubstanzen ist Zeolith Na-A, welcher bekanntermaßen in der Lage ist, mit insbesondere Calciumionen so stabile Komplexe zu bilden, daß deren Reaktion mit wasserhärtebildenden Anionen, insbesondere Carbonat, zu unlöslichen Verbindungen unterdrückt wird. Zusätzlich sollen die Builder, insbesondere in Textilwaschmitteln, die Wiederablagerung des von der Faser oder allgemein von der zu reinigenden Oberfläche abgelösten Schmutzes wie auch durch die Reaktion von wasserhärtebildenden Kationen mit wasserhärtebildenden Anionen sich bildenden unlöslichen Verbindungen auf das gereinigte Textil beziehungsweise die Oberfläche verhindern. Zu diesem Zweck setzt man üblicherweise sogenannte Co-Builders, in der Regel polymere Polycarboxylate, ein, die neben ihrem Beitrag zum Sekundärwaschvermögen vorteilhafterweise auch eine Komplexbildung gegen die wasserhärtebildenden Kationen aufweisen.

Teilchenförmige Wasch- oder Reinigungsmittel bestehen in der Regel aus mehreren separat hergestellten Festkörperkomponenten, die je nach Art ihrer Inhaltsstoffe verschiedene Herstellungsverfahren erforderlich machen. Ein bevorzugtes Herstellungsverfahren für die builder- und oberflächenaktivsubstanzhaltige Komponente solcher Mittel ist wegen seiner relativen Unkompliziertheit die Sprühtrocknung einer

wäßrigen Lösung oder Aufschlammung der Inhaltsstoffe. Ein derartiges Verfahren setzt allerdings eine thermische Belastbarkeit der Bestandteile voraus, die bei Verwendung bisher üblicher Buildersysteme insbesondere auf der Basis anorganischer Substanzen wie Phosphaten, Zeolithen oder Schichtsilikaten gut gewährleistet ist. Auch polymere Polycarboxylate wie die üblichen aus Acrylsäure und Maleinsäure aufgebauten Polymere, aber auch monomere Cobuilder wie Alkalicitrate lassen sich im Rahmen der Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln normalerweise problemlos als Bestandteil wäßriger Aufschlämmungen sprühtrocknen.

Wenn man organische Cobuilder einsetzen will, die aufgrund ihrer molekularen Zusammensetzung eine bessere biologische Abbaubarkeit als die genannten polymeren Polycarboxylate vermuten lassen, steht man vor dem Problem, daß gerade diese Substanzen thermisch wenig belastbar sind und beim Einsatz in üblichen Sprühtrocknungsverfahren zu mehr oder weniger stark gefärbten Pulverprodukten führen, die sich nicht in teilchenförmige Wasch- oder Reinigungsmittel einarbeiten lassen. Dieses Problem ist sehr ausgeprägt bei Cobuildern auf Basis von oligo- oder polymeren Sacchariden, wobei hier die oxidierten Dextrinderivate besonders zu nennen sind.

Bei den oxidierten Derivaten von Dextrinen handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren, wobei unter Dextrinen Oligo- beziehungsweise Polymere von Kohlenhydraten verstanden werden sollen, die beispielsweise durch partielle Hydrolyse von Stärke zugänglich sind. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Oligo- beziehungsweise Polymere mit mittleren Molmassen im Bereich von 440 bis 500 000 beziehungsweise mit Dextrose-Equivalenten (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine (DE 3 - 20) und Trockenglukosesirupe (DE 20 - 37) als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren mittleren Molmassen im Bereich von etwa 2 000 bis 30 000. Ein bevorzugtes Dextrin ist in der europäischen Patentanmeldung EP 0 703 292 be-

schrieben. Aus diesen Dextrinen erhältliche oxidierte Dextrine und Verfahren zu ihrer Herstellung sind beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP 427 349, EP 472 042 und EP 542 496 sowie den internationalen Patentanmeldungen WO 93/08251, WO 93/16110, WO 95/07303 und WO 95/12619 bekannt. Bevorzugt wird ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt eingesetzt, wie es nach dem Verfahren gemäß einer der internationalen Patentanmeldungen WO 93/16110, WO 94/28030, WO 95/20608 und WO 96/03439 erhältlich ist. Daneben bevorzugt ist aber auch vor allem der Einsatz von Dextrinen, die an ihrem ursprünglich reduzierenden Ende oxidativ, gegebenenfalls unter Verlust eines C-Atoms, modifiziert worden sind. Wenn das ursprünglich reduzierende Ende des Oligosaccharids eine Anhydroglukose-Einheit gewesen ist, liegt in diesem Fall nach Modifikation eine Arabinonsäure-Einheit vor:



Bei diesen liegt der mittlere Oligomerisierungsgrad n, der als analytisch zu ermittelnde Größe auch gebrochene Zahlenwerte annehmen kann, vorzugsweise im Bereich von 2 bis 20, insbesondere 2 bis 10. Diese letztgenannte oxidative Modifikation kann beispielsweise mit Hilfe von Fe-, Cu-, Ag-, Co- oder Ni-Katalysatoren, wie in der internationalen Patentanmeldung WO 92/18542 beschrieben, mit Hilfe von Pd-, Pt-, Rh- oder Os-Katalysatoren, wie in der europäischen Patentschrift EP 0 232 202 beschrieben, oder mittels eines Chinon/Hydrochinon-Systems im Alkalischen unter Zusatz von Sauerstoff und gegebenenfalls Nachbehandlung mit Wasserstoffperoxid erfolgen.

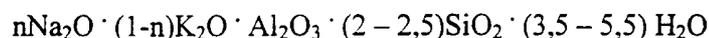
Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung pulverförmiger, schütt- und rieselfähiger Zubereitungen, die Cobuilder und organisches und/oder anorganisches Trägermaterial enthalten und zur Herstellung teilchenförmiger Wasch- und Reinigungsmittel geeignet sind, durch Trocknen fließfähiger, wäßriger, tensidhaltiger Mischungen ihrer Bestandteile, dadurch gekennzeichnet, daß man ein oxidiertes Dextrinderivat mit anorganischem Builder, Tensid und so viel Wasser mischt, daß eine bei Temperaturen unter 80 °C fließfähige und pumpbare Mischung entsteht und dieser durch Sprühtrocknung unter Verwendung von Trocknungsgasen mit Temperaturen im Bereich von 160 °C bis 260 °C das Wasser soweit entzieht, daß ein pulverförmiges, rieselfähiges Produkt entsteht. Dies ist normalerweise bei Wassergehalten des Pulverprodukts von etwa 2 Gew.-% bis 15 Gew.-% der Fall, wobei hier Gehalte an

Wasser, das bei Erhitzen auf Temperaturen bis 200 ° C ausgetrieben werden kann, verstanden werden soll.

Der hier verwendete Begriff "Trägermaterial" soll die neben dem erfindungswesentlichen Cobuilder in der pulverförmigen Zubereitung enthaltenen sonstigen Inhaltsstoffe bezeichnen. Diese können unter sämtlichen üblichen Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln ausgewählt werden, die nicht in unzumutbarer Weise im Rahmen der Herstellung oder der anschließenden Lagerung mit dem erfindungswesentlichen Cobuilder wechselwirken, und welche den Sprühtrocknungsprozeß ohne unzumutbaren Aktivitätsverlust überstehen. Die Mengenanteile der sonstigen Inhaltsstoffe bemessen sich im wesentlichen danach, daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Zubereitung pulverförmig sein muß. Die bei Raumtemperatur festen Inhaltsstoffe werden somit in aller Regel den bei weitem größten Anteil des Trägermaterials stellen.

Unter diesen sind an erster Stelle anorganische Buildermaterialien zu nennen, insbesondere also Zeolithe, Silikate, Carbonate und - wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen - auch die Phosphate. Derartige anorganische Builder sind in nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Compounds vorzugsweise in Mengen von 25 Gew.-% bis 75 Gew.-%, insbesondere 30 Gew.-% bis 65 Gew.-% vorhanden.

Der feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith in Waschmittelqualität ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP[®] (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX[®] vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Geeignete Zeolithe weisen vorzugsweise eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

In Frage kommende kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt, wobei β -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO 91/08171 beschrieben ist.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sein können und in der Regel auch ein Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/ Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, welche eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen

Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 44 00 024 beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundingierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

Alkalimetallphosphat ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) -Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren $(\text{HPO}_3)_n$ und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

Zusätzlich zum oxidierten Dextrin können gewünschtenfalls weitere organische Cobuilder, insbesondere Polycarboxylate/Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, polymere Asparaginsäure, Polyacetale, sowie Phosphonate eingesetzt werden. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben, obwohl ihr Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren nicht bevorzugt ist. In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung werden weitere organische Cobuilder nur in im Vergleich zum oxidierten Dextrinderivat untergeordneter Menge eingesetzt. In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung fehlen insbesondere die nachstehend aufgeführten Polycarboxylate/Polycarbonsäuren ganz.

Organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies

Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und mildereren pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Als zusätzliche Cobuilder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M_w der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

Geeignet sind weiterhin copolymerere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als

besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt gewünschtenfalls 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE 43 03 320 und DE 44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze beziehungsweise Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, von denen in der deutschen Patentanmeldung DE 195 40 086 offenbart wird, daß sie neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden

aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen gewünschtenfalls bei 3 bis 15 Gew.-%.

Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten. Derartige Cobuilder werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 95/20029 beschrieben.

Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalitionen auszubilden, als weitere Cobuilder eingesetzt werden.

Die Menge an Builderkomponente, das heißt der Summe aus Builder und Cobuilder einschließlich des erfindungswesentlichen oxidierten Dextrinderivats, beträgt in dem erfindungsgemäß hergestellten Compound üblicherweise zwischen 40 und 80 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 45 und 70 Gew.-% und insbesondere zwischen 50 und 65 Gew.-%. Vorzugsweise beträgt der Anteil des oxidierten Dextrins an der gesamten Builderkomponente 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 25 Gew.-%.

In den erfindungsgemäß sprühzutrocknenden wäßrigen Aufschlämmungen ist weiterhin ein Tensid vorhanden, wobei anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere Tenside beziehungsweise Mischungen aus diesen eingesetzt werden können. Bevorzugt sind aus anwendungstechnischer Sicht Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden. Der Gesamttensidgehalt der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Compounds liegt vorzugsweise im Bereich von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere 7 Gew.-% bis 25 Gew.-%.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂₋₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂₋₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C₁₂-C₁₆-Alkylsulfate und C₁₂-C₁₅-Alkylsulfate sowie C₁₄-C₁₅-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN[®] erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇₋₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉₋₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂₋₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise

Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈₋₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengerter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die an-

gegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$ eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

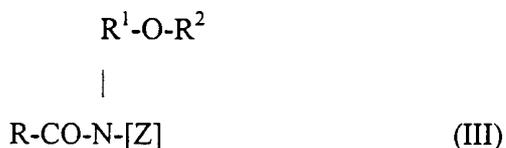
Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (II),

- 14 -



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R¹ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (III),



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R¹ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R² für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁₋₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes. [Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung WO 95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Erfindungsgemäß geht man vorzugsweise so vor, daß man aus 1 Gew.-Teil bis 5 Gew.-Teilen, insbesondere 2 Gew.-Teilen bis 4 Gew.-Teilen Tensid, insbesondere anionischem Tensid, 2 Gew.-Teilen bis 15 Gew.-Teilen, insbesondere 5 Gew.-Teilen bis 10 Gew.-Teilen anorganischem Builder, 1 Gew.-Teil oxidiertem Dextrinderivat sowie gegebenenfalls weiteren versprühbaren Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoffen mit so viel Wasser mischt, daß eine pump- und förderbare Aufschlammung erhalten wird, und diese sprühtrocknet, das heißt nach Verteilung der wäßrigen Aufschlammung in kleine Tröpfchen diese mit heißem Trocknungsgas in Kontakt bringt. Bevorzugt ist, wenn die aus den versprühten Tröpfchen entstehenden Pulverprodukte dabei niemals auf höhere Temperaturen als 120 °C kommen. Ebenfalls bevorzugt ist, wenn die zur Sprühtrocknung vorgesehenen wäßrigen Aufschlämmungen keine optischen Aufheller, insbesondere keine Diaminostilbendisulfonsäuren oder Diphenylstyryle, enthalten, da bei deren Anwesenheit der Farbeindruck der entstehenden Pulver nicht optimal erscheint.

Die Sprühtrocknung der wäßrigen Aufschlämmungen erfolgt in üblicherweise dafür vorgesehenen Anlagen, sogenannten Sprühtürmen, in deren oberem Teil die Aufschlammung durch Druckdüsen zu feinen Tröpfchen versprüht wird, die sich unter Einwirkung der Schwerkraft in den unteren Teil des Sprühturms bewegen und dabei mit heißen Trocknungsgasen in Kontakt kommen, die im Gleichstrom oder vorzugsweise im Gegenstrom zu den zu trocknenden Partikeln geführt werden. Dabei ist darauf zu achten, daß die Temperatur der Trocknungsgase nicht zu hoch liegt. Im Rahmen der Erfindung bedeutet dies, daß die Temperatur der Trocknungsgase einen Wert von 260 °C nicht überschreitet und vorzugsweise im Bereich von 160 °C bis 240 °C, insbesondere von 180 °C bis 220 °C liegt, wobei die Trocknungsgastemperatur an der heißesten Stelle des Trockenturms, dem sogenannten Ringkanal, gemessen wird.

Die erfindungsgemäß hergestellten Compounds können durch Abmischen mit weiteren teilchenförmig vorliegenden Bestandteilen von Wasch- oder Reinigungsmitteln, wobei hier insbesondere Bleichmittel, Bleichaktivatoren, teilchenförmig konfektionierte Enzyme wie Proteasen, Amylasen, Lipasen, Cellulasen und deren Mischungen, teilchenförmig konfektionierte Schaumregulatorwirkstoffe oder Duftstoffe (sogenannte Duftperlen) zu nennen sind, in entsprechende Fertigprodukte überführt werden. Flüssige Inhaltsstoffe,

unter denen hier insbesondere nichtionische Tenside und Duftstoffe sowie gegebenenfalls mit Wasser und/oder nichtionischem Tensid gemischte optische Aufheller zu nennen sind, können zuvor oder während der Abmischung auf die erfindungsgemäß hergestellten Compounds aufgesprüht werden. Es ist auch möglich, die erfindungsgemäß hergestellten Compounds, gegebenenfalls in Abmischung mit weiteren Inhaltsstoffen, verdichtend nachzubehandeln. Zur Herstellung von Mitteln mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein aus der europäischen Patentschrift EP 0 486 592 bekanntes, einen Extrusionschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt. Eine weitere bevorzugte Herstellung mit Hilfe eines Granulationsverfahrens ist in der europäischen Patentschrift EP 0 642 576 beschrieben. Zur Herstellung von Mitteln in Tablettenform, die einphasig oder mehrphasig, einfarbig oder mehrfarbig und insbesondere aus einer Schicht oder aus mehreren, insbesondere aus zwei Schichten bestehen können, geht man vorzugsweise derart vor, daß man alle Bestandteile – gegebenenfalls je einer Schicht – in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen, beispielsweise Exzenterpressen oder Rundläuferpressen, verpreßt. Insbesondere bei mehrschichtigen Tabletten kann es von Vorteil sein, wenn mindestens eine Schicht vorverpreßt wird. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 10 g bis 50 g, insbesondere von 15 g bis 40 g auf. Die Raumform der Tabletten ist beliebig und kann rund, oval oder eckig sein, wobei auch Zwischenformen möglich sind. Ecken und Kanten sind vorteilhafterweise abgerundet. Runde Tabletten weisen vorzugsweise einen Durchmesser von 30 mm bis 40 mm auf.

Beispiele

Aus den in Tabelle 1 angegebenen Rohstoffen wurden wäßrige Aufschlämmungen **S1**, **S2** und **S3** erzeugt. Diese Slurries wurden auf Temperaturen von etwa 60 °C bis 80 °C erwärmt und unter Druck in einem Trockenturm versprüht, wobei Heißluft (Temperatur ca. 200 °C im Ringkanal) im Gegenstrom geführt wurde. Dabei wurden rieselfähige Pulver **M1**, **M2** und **M3** mit mittleren Korngrößen um 300 µm erhalten, die frei von Teilchen über 1,6 mm Durchmesser waren, Staubanteile (Durchmesser unter 0,1 mm) von maximal 1 Gew.-% aufwiesen sowie die in Tabelle 2 angegebenen Wassergehalte (H₂O; Gew.-%) Schüttdichten (SG; Gramm pro Liter) und Normfarbwerte (Y) besaßen

Tabelle 1: Zusammensetzung [kg] der wäßrigen Aufschlämmungen

	S1	S2	S3
Na-Alkylbenzolsulfonat	326	252	273
7fach ethoxylierter Fettalkohol	-	16	58
Natronlauge	116	91	87
Fettsäure	28	22,5	20
Zeolith Na-A	1833	1411	801
Natriumsilikat	1	83,5	126
Oxidiertes Dextrin	280	224	170
Natriumcarbonat	160	108	74
Natriumsulfat	162	544	352
Phosphonat	17	14	-
Polyvinylpyrrolidon	-	-	25
Wasser	auf 2000	auf 2000	auf 1500

Tabelle 2

	H ₂ O	SG	Y
M1	13,7	390	72,42
M2	7,5	480	76,16
M3	7	424	72,08

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung pulverförmiger, schütt- und rieselfähiger Zubereitungen, die Cobuilder und organisches und/oder anorganisches Trägermaterial enthalten und zur Herstellung teilchenförmiger Wasch- und Reinigungsmittel geeignet sind, durch Trocknen fließfähiger, wäßriger, tensidhaltiger Mischungen ihrer Bestandteile, dadurch gekennzeichnet, daß man ein oxidiertes Dextrinderivat mit anorganischem Builder, Tensid und so viel Wasser mischt, daß eine bei Temperaturen unter 80 °C fließfähige und pumpbare Mischung entsteht, und dieser durch Sprühtrocknung unter Verwendung von Trocknungsgasen mit Temperaturen im Bereich von 160 °C bis 260 °C das Wasser soweit entzieht, daß ein pulverförmiges, rieselfähiges Produkt entsteht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des oxidierten Dextrins an der gesamten Builderkomponente 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 25 Gew.-% beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Dextrinderivat ein an seinem ursprünglich reduzierenden Ende oxidativ, gegebenenfalls unter Verlust eines C-Atoms, modifiziertes Dextrin einsetzt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Dextrinderivat der Formel (Glukose)_{n-1}-Arabinonsäure gehorcht, wobei der mittlere Oligomerisierungsgrad n im Bereich von 2 bis 20, insbesondere von 2 bis 10 liegt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Trocknungsgase mit Temperaturen im Bereich von 160 °C bis 240 °C, insbesondere von 180 °C bis 220 °C einsetzt.
6. Nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 hergestellte, zur Herstellung teilchenförmiger Wasch- und Reinigungsmittel geeignete pulverförmige Zubereitung, dadurch gekennzeichnet, daß sie anorganischen Builder in Mengen von 25 Gew.-%

bis 75 Gew.-%, insbesondere 30 Gew.-% bis 65 Gew.-%, und/oder Tensid in Mengen von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere von 7 Gew.-% bis 25 Gew.-% enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al Application No
PCT/EP 00/07230

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C11D11/02 C11D3/22

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08L C11D

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 97 20905 A (HENKEL KGAA ;KOTTWITZ BEATRIX (DE); POETHKOW JOERG (DE); UPADEK HO) 12 June 1997 (1997-06-12) page 15, last paragraph -page 16, paragraph 1; claims 1-15 ---	1-6
Y	US 4 755 318 A (DAVIES JAMES F ET AL) 5 July 1988 (1988-07-05) claims 1-4; examples 1,2 ---	1-6
Y	US 4 661 281 A (SEITER WOLFGANG ET AL) 28 April 1987 (1987-04-28) column 7, line 3 - line 10; claims 1,18 --- -/--	1-6

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 November 2000

Date of mailing of the international search report

04/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Loiselet-Taisne, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/07230

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 42 28 786 A (HENKEL KGAA) 3 March 1994 (1994-03-03) page 4, line 34 - line 36 page 5, line 5 - line 10 claims 1-13; examples 1,2; table 1 -----	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/07230

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9720905 A	12-06-1997	DE 19545727 A	12-06-1997
		DE 19613880 A	09-10-1997
		EP 0874889 A	04-11-1998

US 4755318 A	05-07-1988	AU 591520 B	07-12-1989
		AU 6249486 A	12-03-1987
		BR 8604308 A	05-05-1987
		CA 1275224 A	16-10-1990
		DE 3682246 A	05-12-1991
		EP 0215637 A	25-03-1987
		ES 2002322 A	01-08-1988
		GB 2180254 A, B	25-03-1987
		IN 165359 A	23-09-1989
		JP 1909656 C	09-03-1995
		JP 6037637 B	18-05-1994
		JP 62062900 A	19-03-1987
		ZA 8606927 A	25-05-1988

US 4661281 A	28-04-1987	DE 3424299 A	09-01-1986
		EP 0167916 A	15-01-1986

DE 4228786 A	03-03-1994	AT 154071 T	15-06-1997
		DE 59306692 D	10-07-1997
		WO 9405762 A	17-03-1994
		EP 0656937 A	14-06-1995
		ES 2102055 T	16-07-1997
		JP 8500626 T	23-01-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/07230

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C11D11/02 C11D3/22		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RESEARCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08L C11D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 97 20905 A (HENKEL KGAA ;KOTTWITZ BEATRIX (DE); POETHKOW JOERG (DE); UPADEK HO) 12. Juni 1997 (1997-06-12) Seite 15, letzter Absatz -Seite 16, Absatz 1; Ansprüche 1-15 ---	1-6
Y	US 4 755 318 A (DAVIES JAMES F ET AL) 5. Juli 1988 (1988-07-05) Ansprüche 1-4; Beispiele 1,2 ---	1-6
Y	US 4 661 281 A (SEITER WOLFGANG ET AL) 28. April 1987 (1987-04-28) Spalte 7, Zeile 3 - Zeile 10; Ansprüche 1,18 --- -/--	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 23. November 2000		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 04/12/2000
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Loiselet-Taisne, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. nales Aktenzeichen

PCT/EP 00/07230

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 42 28 786 A (HENKEL KGAA) 3. März 1994 (1994-03-03) Seite 4, Zeile 34 - Zeile 36 Seite 5, Zeile 5 - Zeile 10 Ansprüche 1-13; Beispiele 1,2; Tabelle 1 -----	1-6

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/07230

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9720905 A	12-06-1997	DE 19545727 A	12-06-1997
		DE 19613880 A	09-10-1997
		EP 0874889 A	04-11-1998
US 4755318 A	05-07-1988	AU 591520 B	07-12-1989
		AU 6249486 A	12-03-1987
		BR 8604308 A	05-05-1987
		CA 1275224 A	16-10-1990
		DE 3682246 A	05-12-1991
		EP 0215637 A	25-03-1987
		ES 2002322 A	01-08-1988
		GB 2180254 A, B	25-03-1987
		IN 165359 A	23-09-1989
		JP 1909656 C	09-03-1995
		JP 6037637 B	18-05-1994
		JP 62062900 A	19-03-1987
		ZA 8606927 A	25-05-1988
US 4661281 A	28-04-1987	DE 3424299 A	09-01-1986
		EP 0167916 A	15-01-1986
DE 4228786 A	03-03-1994	AT 154071 T	15-06-1997
		DE 59306692 D	10-07-1997
		WO 9405762 A	17-03-1994
		EP 0656937 A	14-06-1995
		ES 2102055 T	16-07-1997
		JP 8500626 T	23-01-1996