

PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C11D 11/02, 17/06, 3/20	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/07339 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. März 1995 (16.03.95)		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/02815 (22) Internationales Anmeldedatum: 25. August 1994 (25.08.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 29 988.1 4. September 1993 (04.09.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MERZ, Thomas [DE/DE]; Erikaweg 3A, D-40723 Hilden (DE). WILMS, Elmar [DE/DE]; Melanderstrasse 22, D-41541 Dormagen (DE). DE JONG, Chris [NL/NL]; Koetsdrift 68, NL-3432 Niemwegen (NL). </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CZ, FI, HU, JP, KR, NO, NZ, PL, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> </td> </tr> </table>			(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/02815 (22) Internationales Anmeldedatum: 25. August 1994 (25.08.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 29 988.1 4. September 1993 (04.09.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MERZ, Thomas [DE/DE]; Erikaweg 3A, D-40723 Hilden (DE). WILMS, Elmar [DE/DE]; Melanderstrasse 22, D-41541 Dormagen (DE). DE JONG, Chris [NL/NL]; Koetsdrift 68, NL-3432 Niemwegen (NL).	(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CZ, FI, HU, JP, KR, NO, NZ, PL, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/02815 (22) Internationales Anmeldedatum: 25. August 1994 (25.08.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 29 988.1 4. September 1993 (04.09.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MERZ, Thomas [DE/DE]; Erikaweg 3A, D-40723 Hilden (DE). WILMS, Elmar [DE/DE]; Melanderstrasse 22, D-41541 Dormagen (DE). DE JONG, Chris [NL/NL]; Koetsdrift 68, NL-3432 Niemwegen (NL).	(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CZ, FI, HU, JP, KR, NO, NZ, PL, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>			
(54) Title: SPRAY-DRIED GRANULATE WITH HIGH APPARENT DENSITY (54) Bezeichnung: SPRÜHGETROCKNETES GRANULAT MIT HOHEM SCHÜTTGEWICHT (57) Abstract Spray-dried granulates suitable as washing or cleaning agents or as components thereof, both for household and industrial use, have less than 550 g/l apparent density and contain 1 to 30 % by weight non-ionic surfactants, but less than 1 % by weight anionic surfactants and less than 0.2 % by weight soap. In order to increase their apparent density, saccharic acids or salts of saccharic acids are added. The use of said saccharic acids or their salts reduces at the same time the viscosity of the slurries, so that more concentrated slurries can be sprayed and the performance of the spraying tower plants can be increased without increasing energy consumption.				
(57) Zusammenfassung Sprühgetrocknete Granulate, welche als Wasch- oder Reinigungsmittel oder als Komponente hierfür sowohl im Haushalt als auch im gewerblichen Bereich eingesetzt werden können, ein Schüttgewicht von mindestens 550 g/l und nichtionische Tenside in Mengen von 1 bis 30 Gew.-%, aber anionische Tenside in Mengen von weniger als 1 Gew.-% und Seife in Mengen von weniger als 0,2 Gew.-% aufweisen, besitzen ein erhöhtes Schüttgewicht, wenn sie zusätzlich Zuckersäuren bzw. Salze von Zuckersäuren enthalten. Durch den Einsatz dieser Zuckersäuren bzw., ihrer Salze wird gleichzeitig die Viskosität der Slurries abgesenkt, so daß höherkonzentrierte Slurries versprüht werden können und damit eine Leistungssteigerung der Sprühturmanlagen bei gleichbleibendem Energieverbrauch erzielt wird.				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

2

"Sprühgetrocknetes Granulat mit hohem Schüttgewicht"

Die Erfindung betrifft ein sprühgetrocknetes Granulat, das sich insbesondere als Wasch- oder Reinigungsmittel oder zum Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln eignet und ein Schüttgewicht von mindestens 700 g/l aufweist, sowie ein Sprühtrocknungsverfahren, durch das diese schweren Granulate hergestellt werden können.

Es ist allgemein bekannt, daß durch die herkömmliche Sprühtrocknung, bei der in der Regel aufgeblähte, d.h. poröse Granulate entstehen, in Abhängigkeit von der Rezeptur Schüttgewichte um etwa 600 bis 650 g/l erzielt werden können. Eine weitere Schüttgewichtserhöhung kann erzielt werden, indem diese porösen Granulate entweder mit nichtionischen Tensiden besprüht werden, wobei die Poren der Granulate gefüllt werden, oder mit feinteiligen Pulvern, beispielsweise Zeolith-Pulvern, abgedudert werden.

In der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 120 492 werden spezielle sprühgetrocknete Granulate beschrieben, welche sogar ein Schüttgewicht von mindestens 550 g/l bis zu 800 g/l ohne Nachbehandlung der obigen Art erreichen. Diese Granulate enthalten ethoxylierte Alkohole mit 12 bis 24 Kohlenstoffatomen und durchschnittlich 3 bis 20 Ethylenoxidgruppen. Um ein derartig hohes Schüttgewicht zu erreichen, ist es essentiell, daß der Gehalt an Aniontensiden in diesen Granulaten weniger als 1 Gew.-% und der Gehalt an Seife weniger als 0,2 Gew.-% beträgt, da bereits geringe Mengen an derartigen Zusätzen bei der Sprühtrocknung zu einem Aufblähen der Granulate und damit zu einer Abnahme des erwünschten hohen Schüttgewichts sowie der Rieselfähigkeit führen. Die Granulate werden durch ein Verfahren hergestellt, bei dem ein Slurry mit einem Gehalt von 55 bis 35 Gew.-% Wasser (einschließlich des adsorptiv bzw. als Hydrat gebundenen Wassers) versprüht wird. Jedoch ist es bevorzugt, daß der Wassergehalt nicht unterhalb 42 Gew.-% liegt, da niedrigere Gehalte zu einer starken Viskositätserhöhung des Slurries führen und den Zusatz viskositätserniedrigender Mittel wie Toluol-, Xylol- oder Cumolsulfonat erforderlich machen. Slurryviskositäten bis maximal 15000 mPas unter Betriebsbedingungen werden als akzeptabel angesehen.

...

- 2 -

Eine Aufgabe der Erfindung bestand darin, den Sprühtrocknungsprozeß energetisch günstiger zu gestalten oder eine Leistungssteigerung der Sprühtürme und damit eine Kapazitätssteigerung der vorhandenen Anlagen bei gleichbleibendem Energiebedarf zu erzielen. Dazu sollte es möglich sein, höherkonzentrierte Slurries zu versprühen. Diese Slurries durften jedoch nicht so hohe Viskositäten aufweisen, daß ein Versprühen nicht mehr möglich war. Außerdem sollte auf Zusätze wie Toluol-, Xylol- oder Cumolsulfonat als übliche Mittel zur Viskositätserniedrigung verzichtet werden können.

Es wurde nun gefunden, daß konzentriertere Slurries in herkömmlichen Sprühtürmen versprüht werden können, wenn sie bestimmte zusätzliche Stoffe enthalten, die aber bereits bekannte Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln sind und dort insbesondere als Cobuilder eingesetzt werden.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform ein sprühgetrocknetes Granulat, welches insbesondere als Wasch- oder Reinigungsmittel oder als Komponente hierfür eingesetzt werden kann, nichtionische Tenside enthält, aber anionische Tenside in Mengen von weniger als 1 Gew.-% und Seife von weniger als 0,2 Gew.-% enthält, und ein Schüttgewicht von mindestens 550 g/l aufweist, wobei es 1 bis 30 Gew.-% nichtionische Tenside und zusätzlich Zuckersäuren bzw. Salze von Zuckersäuren enthält .

Bevorzugte Granulate weisen dabei ein Schüttgewicht von mindestens 600 g/l, vorzugsweise von 700 bis 1000 g/l und insbesondere um etwa 750 bis 800 g/l auf. Wenn im Rahmen dieser Erfindung von sprühgetrockneten Granulaten mit hohen Schüttgewichten, insbesondere mit Schüttgewichten von mindestens 700 g/l, gesprochen wird, so werden diese Granulate ausschließlich durch einen Sprühtrocknungsprozeß hergestellt. Nachbehandlungen wie Imprägnierungen mit flüssigen bis wachsartigen Komponenten, beispielsweise Niotensiden, Abpuderungen mit feinteiligen Pulvern oder Einsatz der Granulate in gegebenenfalls weiter verdichtend wirkenden Misch- und/oder Granulations- bzw. Extrusionsverfahren werden dabei nicht ausgeschlossen, sind jedoch nicht erfindungswesentlich. Die Angaben zu den Schüttgewichten be-

...

- 3 -

ziehen sich somit immer auf die durch Sprühtrocknung erhaltenen Basisgranulate.

Granulate der vorliegenden Erfindung sind im wesentlichen frei von üblichen Aniontensiden und Seifen. Ihr Gehalt beträgt weniger als 1 Gew.-% an Aniontensiden und weniger als 0,2 Gew.-% an Seifen. Bevorzugte sprühgetrocknete Granulate sind sogar vollkommen frei von Aniontensiden und/oder Seifen.

Der Gehalt der Granulate an nichtionischen Tensiden beträgt hingegen vorzugsweise 2 bis 25 Gew.-% und insbesondere 5 bis 20 Gew.-%. Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise flüssige ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 24 C-Atomen, insbesondere 8 bis 18 C-Atomen, und durchschnittlich 1 bis 80 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 bevorzugt, 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-C₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉-C₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃-C₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂-C₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂-C₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Weitere bevorzugte Niotenside sind dabei insbesondere Talgfettalkohole mit 11 EO, 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO. Aufgrund des bekannten Pluming-Problems bei der Sprühtrocknung von ethoxylierten Alkoholen, welches durch die Wasserdampflichkeit von nicht-umgesetzten Alkohol und niedrigethoxylierten Alkoholen hervorgerufen wird, enthalten die bevorzugt eingesetzten ethoxylierten Fettalkohole mindestens durchschnittlich 5 EO-Gruppen im Molekül. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen aus demselben Grund auch eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Insbesondere bevorzugt werden Talgfettal-

...

- 4 -

kohole oder C₁₂-C₁₈-Fettalkohole mit 5 bis 25 EO, vorzugsweise Mischungen aus Fettalkoholen mit 5 EO und/oder 7 EO und 25 EO oder Mischungen aus Fettalkoholen mit 5 EO und 14 EO.

Geeignete alkoxylierte Alkohole können auch propoxyliert oder sowohl ethoxyliert als auch propoxyliert sein. Im Rahmen dieser Erfindung sind jedoch die nur ethoxylierten Alkohole aufgrund der besseren resultierenden Produkteigenschaften bevorzugt. Der Gehalt der Granulate an ethoxylierten Fettalkoholen, insbesondere an Talgfettalkoholen mit 5 bis 25 EO, beträgt insbesondere 10 bis 15 Gew.-%.

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 Tensiden, insbesondere zusammen mit alkoxylierten Fettalkoholen 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.

...

- 5 -

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



in der R^2CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^3 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und $[\text{Z}]$ 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.

Als Zuckersäuren bzw. Salze von Zuckersäuren enthalten die Mittel vorzugsweise Polyhydroxymonocarbonsäuren bzw. Polyhydroxymonocarbonsäuresalze mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, wobei jedes Kohlenstoffatom, welches keine Carboxylgruppe oder Ketogruppe trägt, eine Hydroxy-Gruppe aufweist, und/oder Polyhydroxydicarbonsäuren bzw. Polyhydroxydicarbonsäuresalze mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen und mindestens 2 Hydroxy-Gruppen pro Molekül oder Mischungen aus diesen Säuren und Salzen. Dabei bilden Polyhydroxymonocarbonsäuren bzw. Polyhydroxymonocarbonsäuresalze, welche eine Ketogruppe pro Molekül aufweisen, vorzugsweise Lactone. Bevorzugte Polyhydroxymonocarbonsäuren bzw. Polyhydroxymonocarbonsäuresalze sind solche, die 4 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten und an jedem Kohlenstoffatom, das keine Carboxylgruppe oder Ketogruppe trägt, eine Hydroxy-Gruppe aufweisen. Insbesondere sind dabei Polyhydroxymonocarbonsäuren bzw. und Polyhydroxymonocarbonsäuresalze mit 4 Kohlenstoffatomen und 3 Hydroxy-Gruppen, mit 5 Kohlenstoffatomen und 4 Hydroxygruppen und mit 6 Kohlenstoffatomen und 4 oder 5 Hydroxy-Gruppen bevorzugt. Besonders vorteilhafte Eigenschaften weisen Polyhydroxymonocarbonsäuren bzw. Polyhydroxymonocarbonsäuresalze mit 6 Kohlenstoffatomen und 5 Hydroxy-Gruppen, wie D-Gluconsäure (auch Maltonsäure oder Dextronsäure genannt) bzw. deren Salze, und Polyhydroxymonocarbonsäuren bzw. Polyhydroxymonocarbonsäuresalze mit 6 Kohlenstoffatomen, einer

...

- 6 -

Ketogruppe und 4 Hydroxy-Gruppen, wie L-Ascorbinsäure, die als Lacton vorliegt, und L-Ascorbinsäuresalze auf. Dabei können auch Mischungen der Säuren und/oder der Salze eingesetzt werden, letztere vorzugsweise in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze. Weiterhin bevorzugt sind jedoch auch Polyhydroxydicarbonsäuren bzw. Polyhydroxydicarbonsäuresalze, welche 4 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten und an jedem Kohlenstoffatom, das keine Carboxylgruppe trägt, eine Hydroxy-Gruppe aufweisen. Insbesondere sind dabei also Polyhydroxydicarbonsäuren und Polyhydroxydicarbonsäuresalze mit 4 Kohlenstoffatomen und 2 Hydroxy-Gruppen, wie Weinsäure und Weinsäuresalze, und mit 6 Kohlenstoffatomen und 4 Hydroxy-Gruppen, wie Galactarsäure (auch Mucinsäure oder Schleimsäure genannt) und Galactarsäuresalze sowie Glucarsäure (auch Saccharinsäure genannt) und Glucarsäuresalze, bevorzugt. Dabei können auch Mischungen der Säuren, der Monosalze und/oder der Disalze eingesetzt werden. Die Salze werden vorzugsweise als Natrium- oder Kaliumsalze eingesetzt. Zu den besonders vorteilhaften Polyhydroxydicarbonsäuresalzen gehören daher die Mononatriumsalze und Dinatriumsalze sowie die Monokalium- und Dikaliumsalze der Weinsäure, der Galactarsäure und der D-Glucarsäure.

Der Gehalt der sprühgetrockneten Granulate an Zuckersäuren und vorzugsweise an den Salzen der Zuckersäuren beträgt dabei vorzugsweise 0,2 bis 20 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 15 Gew.-%. Besonders bevorzugt sind dabei sprühgetrocknete Granulate, welche 1 bis 10 Gew.-% und vorteilhafterweise 2 bis 5 Gew.-% Gluconsäure, Gluconat oder Mischungen aus diesen enthalten.

Die erfindungsgemäßen Granulate können noch weitere Inhaltsstoffe enthalten, die üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzt werden. Bevorzugte Granulate, welche entweder als Waschmittel im Haushaltsbereich eingesetzt werden oder als eine Komponente von Waschmitteln für den Haushaltsbereich oder für den gewerblichen Bereich eingesetzt werden, enthalten dabei vorzugsweise noch anorganische oder anorganische und organische Buildersubstanzen. Zu den anorganischen Buildersubstanzen zählen in erster Linie Phosphate, insbesondere die bekannten Tripolyphosphate und Zeolith.

Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith NaA in Waschmittelqualität. Ge-

...

- 7 -

eignet sind jedoch auch Zeolith NaX, Zeolith P sowie Mischungen aus NaA, NaX und gegebenenfalls P. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver, vorteilhafterweise aber auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, daß der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C₁₂-C₁₈-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C₁₂-C₁₄-Fettalkoholen mit 4 bis 5 EO oder ethoxylierte Isotridecanole. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Geeignete Substitute bzw. Teils Substitute für den Zeolith sind Schichtsilikate natürlichen und synthetischen Ursprungs. Derartige Schichtsilikate sind beispielsweise aus den Patentanmeldungen DE-B-23 34 899, EP-A-0 026 529 und DE-A-35 26 405 bekannt. Ihre Verwendbarkeit ist nicht auf eine spezielle Zusammensetzung bzw. Strukturformel beschränkt. Bevorzugt sind hier jedoch Smectite, insbesondere Bentonite.

Der Gehalt der sprühgetrockneten Granulate an Phosphaten und/oder Zeolith beträgt dabei vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-% und insbesondere 20 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz, wobei geringe Mengen zwischen 20 und 25 Gew.-% insbesondere dann vorteilhaft sein können, wenn Phosphate und Zeolithe eingesetzt werden.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen, die zusätzlich zu den Zuckersäuren bzw. deren Salzen eingesetzt werden können, sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und Mischungen aus diesen.

...

- 8 -

Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150000 (auf Säure bezogen). Geeignete copolymere Polycarboxylate sind 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 5000 bis 200000, vorzugsweise 10000 bis 120000 und insbesondere 50000 bis 100000.

Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden, wobei 20 bis 55 Gew.-%ige wäßrige Lösungen bevorzugt sind.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, beispielsweise wie in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 280 223 beschrieben erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Weitere geeignete Inhaltsstoffe der Granulate sind wasserlösliche anorganische Salze wie Bicarbonate, Carbonate, amorphe Silikate oder Mischungen aus diesen; insbesondere werden Alkalicarbonat und amorphes Alkalisilikat, vor allem Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:1 bis 1:4,5, vorzugsweise von 1:2 bis 1:3,5, eingesetzt. Der Gehalt der Granulate an Natriumcarbonat beträgt dabei vorzugsweise bis zu 20 Gew.-%, vorteilhafterweise zwischen 5 und 15 Gew.-%, wenn die Granulate im Haushalt verwendet werden sollen, und kann im gewerblichen Bereich auf vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, insbesondere bis zu 45 Gew.-% ansteigen. Der Gehalt der Granulate an Natriumsilikat beträgt im allgemeinen bis zu 10 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 2 und 8 Gew.-%, wobei in zeolithhaltigen Granulaten Silikatsmengen von maximal 3 Gew.-% bevorzugt sind.

...

- 9 -

Nach der Lehre der älteren deutschen Patentanmeldung P 43 19 578.4 können Alkalicarbonate auch durch schwefelfreie, 2 bis 11 Kohlenstoffatome und gegebenenfalls eine weitere Carboxyl- und/oder Aminogruppe aufweisende Aminosäuren und/oder deren Salze ersetzt werden. Im Rahmen dieser Erfindung ist es dabei bevorzugt, daß ein teilweiser bis vollständiger Austausch der Alkalicarbonate durch Glycin bzw. Glycinat erfolgt.

Zu den sonstigen Waschmittelbestandteilen, die in den Granulaten enthalten sein können, zählen Vergrauungsinhibitoren, Schauminhibitoren, optische Aufheller, Enzyme, textilweichmachende Stoffe, Farb- und Duftstoffe sowie Neutralsalze wie Sulfate und Chloride in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze.

Beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C₁₈-C₂₄-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, ggf. silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, z.B. solche aus Silikonem, Paraffinen oder Wachsen.

Als Salze von Polyphosphonsäuren werden vorzugsweise die neutral reagierenden Natriumsalze von beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat und Diethylentriaminpentamethylenphosphonat in Mengen von 0,1 bis 1,5 Gew.-% verwendet.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase oder

...

- 10 -

Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase oder aus Protease, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere jedoch Cellulase-haltige Mischungen von besonderem Interesse. Auch Oxidasen und Peroxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Vergrauen zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw.. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische sowie Polyvinylpyrrolidon eingesetzt.

Die Mittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die sprühgetrockneten Granulate jedoch ohne Bleichmittel, Bleichaktivator und Enzyme

...

- 11 -

sowie gegebenenfalls ohne Schauminhibitor hergestellt. Diese an sich üblichen Inhaltsstoffe von Haushaltswaschmitteln können vorzugsweise nachträglich entweder als Rohstoff oder in einer vorkonfektionierten Verarbeitungsform (Compound) mit den sprühgetrockneten Granulaten vermischt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die sprühgetrockneten Granulate als Basisgranulate zur Herstellung von Waschmitteln für den gewerblichen Bereich eingesetzt. Sie können dabei beispielsweise mit alkalischen Stoffen wie Metasilikat vermischt werden.

Der Anteil des sprühgetrockneten Granulats in Waschmitteln für den Haushalt oder für den gewerblichen Bereich beträgt dabei vorzugsweise 40 bis 90 Gew.-% und insbesondere 50 bis 85 Gew.-%.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von sprühgetrockneten Granulaten und insbesondere zur Herstellung der obengenannten erfindungsgemäßen Granulate, die insbesondere als Wasch- oder Reinigungsmittel oder als Komponente hierfür eingesetzt werden können. Die Herstellung erfolgt über die Sprühtrocknung eines Slurries, der weniger als 35 Gew.-% Wasser enthält, wobei die Viskosität des Slurries unter den Betriebsbedingungen nicht oberhalb 15000 mPas liegen soll, um ein sicheres Verarbeiten des Slurries im Turm zu ermöglichen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es möglich und daher auch bevorzugt, den Wassergehalt des Slurries weiter zu senken. So sind Wassergehalte von maximal 30 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 30 Gew.-% und insbesondere von 15 bis 25 Gew.-% bevorzugt. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden dabei solche Slurries bevorzugt eingesetzt, die unter den Betriebsbedingungen eine Viskosität unterhalb 12000 mPas und insbesondere zwischen 5000 und 10000 mPas aufweisen. Derartige Slurries werden erhalten, wenn sie erfindungsgemäß Polyhydroxymonocarbonsäuren bzw. deren Salze, Polyhydroxydicarbonsäuren bzw. deren Salze oder Mischungen aus diesen Mono- und/oder Di-Verbindungen wie oben angegeben in den angegebenen Mengen enthalten. Dabei ist jedoch der Einsatz der Polyhydroxymonocarbonsäuren bzw. der Polyhydroxymonocarbonsäuresalze und insbesondere der Einsatz von Gluconsäure und vorteilhafterweise von Gluconat bevorzugt. Die Zuckersäuren und

...

insbesondere die Salze der Zuckersäuren können in fester Form oder in Form einer wäßrigen Lösung, beispielsweise in Form einer 60 bis 80 Gew.-%igen wäßrigen Lösung in den Slurry eingearbeitet werden.

Die Schüttgewichte der so hergestellten Granulate können in einem breiten Rahmen variieren. Der Fachmann weiß, welche Parameteränderungen im Sprühtrocknungsprozeß zu leichteren und welche zu schwereren Granulaten führen. So können beispielsweise Granulate mit einem Schüttgewicht von 550 g/l und darüber hergestellt werden. Bevorzugt ist es jedoch, daß in diesem Sprühtrocknungsverfahren Schüttgewichte zwischen 700 und 1000 g/l und insbesondere um etwa 750 bis 800 g/l eingestellt werden, wobei diese Schüttgewichte ohne weiteres in herkömmlichen Sprühtürmen erreicht werden können.

Dieses Verfahren löst dabei nicht nur die Aufgaben, einmal die Leistungen und Kapazitäten der Sprühtürme bei gleichbleibendem Energiebedarf zu erhöhen (es sind Leistungssteigerungen von 20 % und darüber möglich) und zum anderen die Verarbeitbarkeit hochkonzentrierter Slurries sicherzustellen (Aufkonzentration gegenüber dem Stand der Technik um 10 % und mehr möglich), sondern im Falle der Sprühtrocknung von Tripolyphosphat-haltigen Granulaten wird auch ein höherer Phosphaterhaltungsgrad erreicht. Dies kann beispielsweise dadurch erklärt werden, daß durch die Herabsetzung der Slurry-Viskositäten auch die Turmeintrittstemperaturen gesenkt werden können (geringerer Energieaufwand), wodurch die Zersetzung des Tripolyphosphats zurückgedrängt wird. Dies hat wiederum zur Folge, daß durch den erhöhten Erhaltungsgrad geringere Mengen an Phosphaten eingesetzt werden können, ohne einen Verlust in der Primärwaschleistung zu erleiden.

Ein weiterer wesentlicher Vorteil ist allerdings die Steigerung des Schüttgewichts der sprühgetrockneten Granulate, wodurch weitere Verdichtungsmaßnahmen (beispielsweise kompaktierende Granulation) im wesentlichen unnötig werden. Dies hat den Vorteil, daß einheitliche, rieselfähige schwere und trotzdem staubarme Granulate erhalten werden.

Die Möglichkeit, die Turmeintrittstemperaturen zu senken, ermöglicht dem Anwender auch die Einarbeitung höherer Anteile an ethoxylierten Fettalkoholen in die sprühgetrockneten Granulate, da durch die niedrigeren Tempe-

- 13 -

raturen auch das bekannte pluming-Problem (Rauchfahne durch entweichende Fettalkoholethoxylate) verringert wird.

...

Beispiele

Vergleichsbeispiel V1:

Es wurde ein Granulat V1 der unten angegebenen Zusammensetzung mittels Sprühtrocknung hergestellt:

Talgfettalkohol mit 5 EO	7 Gew.-%
Talgfettalkohol mit 14 EO	7 Gew.-%
Natriumcarbonat	41 Gew.-%
Natriumtripolyphosphat	31,5 Gew.-%
Natriumsilikat ($\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ 1:3,0)	4,5 Gew.-%
Carboxymethylcellulose (CMC) und Methylcellulose (MC)	0,9 Gew.-%
optischer Aufheller	0,2 Gew.-%
1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP)	0,35 Gew.-%
Wasser	Rest zu 100 Gew.-%

Im Vergleichsbeispiel V1 betrug die Slurrykonzentration 69,3 Gew.-%, die Viskosität unter Betriebsbedingungen 7500 mPas. Das Schüttgewicht betrug 567 g/l.

Beispiel M1/1

Das Vergleichsbeispiel wurde wiederholt, wobei die Betriebsbedingungen des Sprühturms wie in V1 ohne Änderungen eingestellt und 2 Gew.-%, bezogen auf das sprühgetrocknete Granulat, Natriumgluconat in fester Form (100 Gew.-%ig) im Austausch gegen Natriumcarbonat eingesetzt wurden. Die Slurrykonzentration betrug unverändert 69,3 Gew.-%, die Viskosität unter Betriebsbedingungen 5300 mPas. Das Schüttgewicht der sprühgetrockneten Granulate M1/1 betrug 631 g/l.

Beispiel 2: Vergleichsgranulat V2 und erfindungsgemäße Granulate M2/1 bis M2/6

Es wurde ein Vergleichsgranulat V2 mit der oben angegebenen Zusammensetzung von V1 durch Sprühtrocknung eines 69,8 Gew.-%igen Slurries hergestellt. Die Viskosität des Slurries unter Betriebsbedingungen betrug wieder 7500 mPas, das Schüttgewicht 570 g/l.

- M2/1: Wiederholung des Beispiels mit 0,7 Gew.-%, bezogen auf das sprühgetrocknete Granulat, Natriumgluconat im Austausch gegen Natriumcarbonat. Das Gluconat wurde in Form einer 70 Gew.-%igen wäßrigen Lösung in den Slurry eingearbeitet. Die Viskosität des Slurries unter Betriebsbedingungen betrug 6300 mPas. Das Schüttgewicht der sprühgetrockneten Granulate betrug 590 g/l.
- M2/2: Wiederholung des Beispiels mit 1,4 Gew.-%, bezogen auf das sprühgetrocknete Granulat, Natriumgluconat im Austausch gegen Natriumcarbonat. Das Gluconat wurde in Form einer 70 Gew.-%igen wäßrigen Lösung in den Slurry eingearbeitet. Die Viskosität des Slurries unter Betriebsbedingungen betrug 5300 mPas. Das Schüttgewicht der sprühgetrockneten Granulate betrug 617 g/l.
- M2/3: Wiederholung des Beispiels mit 2,8 Gew.-%, bezogen auf das sprühgetrocknete Granulat, Natriumgluconat im Austausch gegen Natriumcarbonat. Das Gluconat wurde in Form einer 70 Gew.-%igen wäßrigen Lösung in den Slurry eingearbeitet. Die Viskosität des Slurries unter Betriebsbedingungen betrug 4200 mPas. Das Schüttgewicht der sprühgetrockneten Granulate betrug 639 g/l.
- M2/4: Wiederholung des Beispiels mit einem 70,1 Gew.-%igem Slurry und 1 Gew.-%, bezogen auf das sprühgetrocknete Granulat, Natriumgluconat im Austausch gegen Natriumcarbonat. Das Gluconat wurde in fester Form (100 Gew.-%ig) in den Slurry eingearbeitet. Die Viskosität des Slurries unter Betriebsbedingungen betrug 6500 mPas. Das Schüttgewicht der sprühgetrockneten Granulate betrug 643 g/l.

...

- 16 -

M2/5: Wiederholung des Beispiels mit einem 70,4 Gew.-%igem Slurry und 2 Gew.-%, bezogen auf das sprühgetrocknete Granulat, Natriumgluconat im Austausch gegen Natriumcarbonat. Das Gluconat wurde in fester Form (100 Gew.-%ig) in den Slurry eingearbeitet. Die Viskosität des Slurries unter Betriebsbedingungen betrug 5300 mPas. Das Schüttgewicht der sprühgetrockneten Granulate betrug 657 g/l.

M2/6: Wiederholung des Beispiels mit einem 71,0 Gew.-%igem Slurry und 4 Gew.-%, bezogen auf das sprühgetrocknete Granulat, Natriumgluconat im Austausch gegen Natriumcarbonat. Das Gluconat wurde in fester Form (100 Gew.-%ig) in den Slurry eingearbeitet. Die Viskosität des Slurries unter Betriebsbedingungen betrug 5000 mPas. Das Schüttgewicht der sprühgetrockneten Granulate betrug 682 g/l.

Beispiel 3: Vergleichsgranulat V3 und erfindungsgemäße Granulate M3/1 bis M3/2

Es wurde ein Vergleichsgranulat V3 mit derselben Zusammensetzung wie V1 und V2 durch Sprühtrocknung eines 72,9 Gew.-%igen Slurries hergestellt. Die Viskosität betrug unter Betriebsbedingungen jedoch weit mehr als 20000 mPas.

M3/1: Wiederholung des Beispiels mit einem 73,4 Gew.-%igem Slurry und 2 Gew.-%, bezogen auf das sprühgetrocknete Granulat, Natriumgluconat im Austausch gegen Natriumcarbonat. Das Gluconat wurde in fester Form (100 Gew.-%ig) in den Slurry eingearbeitet. Die Viskosität des Slurries unter Betriebsbedingungen betrug 8000 mPas. Das Schüttgewicht der sprühgetrockneten Granulate betrug 706 g/l.

M3/2: Wiederholung des Beispiels mit einem 74,0 Gew.-%igem Slurry und 4 Gew.-%, bezogen auf das sprühgetrocknete Granulat, Natriumgluconat im Austausch gegen Natriumcarbonat. Das Gluconat wurde in fester Form (100 Gew.-%ig) in den Slurry eingearbeitet. Die Viskosität des Slurries unter Betriebsbedingungen betrug 7000 mPas. Das Schüttgewicht der sprühgetrockneten Granulate betrug 742 g/l.

...

Beispiel 4: Vergleichsgranulat V4 und erfindungsgemäße Granulate M4/1 bis M4/4

Es sollte ein Vergleichsgranulat V4 mit derselben Zusammensetzung wie V1 bis V3 durch Sprühtrocknung eines 74,6 Gew.-%igen Slurries hergestellt werden. Die Viskosität unter Betriebsbedingungen war nicht mehr meßbar, der Slurry konnte nicht mehr gerührt werden.

M4/1: Wiederholung des Beispiels mit einem 75,1 Gew.-%igem Slurry und 2 Gew.-%, bezogen auf das sprühgetrocknete Granulat, Natriumgluconat im Austausch gegen Natriumcarbonat. Das Gluconat wurde in fester Form (100 Gew.-%ig) in den Slurry eingearbeitet. Die Viskosität des Slurries unter Betriebsbedingungen betrug 11500 mPas. Das Schüttgewicht der sprühgetrockneten Granulate betrug 758 g/l.

M4/2: Wiederholung des Beispiels mit einem 75,6 Gew.-%igem Slurry und 4 Gew.-%, bezogen auf das sprühgetrocknete Granulat, Natriumgluconat im Austausch gegen Natriumcarbonat. Das Gluconat wurde in fester Form (100 Gew.-%ig) in den Slurry eingearbeitet. Die Viskosität des Slurries unter Betriebsbedingungen betrug 9700 mPas. Das Schüttgewicht der sprühgetrockneten Granulate betrug 769 g/l.

M4/3: Es wurden 2 Gew.-%, bezogen auf das sprühgetrocknete Granulat, Natriumgluconat im Austausch gegen Natriumcarbonat eingesetzt. Die Slurrykonzentration betrug jedoch jetzt 75,9 Gew.-%, die Viskosität unter Betriebsbedingungen 12000 mPas. Das Schüttgewicht der sprühgetrockneten Granulate betrug 762 g/l.

M4/4: Es wurden 3 Gew.-%, bezogen auf das sprühgetrocknete Granulat, Natriumgluconat im Austausch gegen Natriumcarbonat eingesetzt. Die Slurrykonzentration betrug wie in M4/3 75,9 Gew.-%, die Viskosität unter Betriebsbedingungen jedoch nur 10000 mPas. Das Schüttgewicht der sprühgetrockneten Granulate betrug 749 g/l.

- 18 -

Die Schüttgewichte der einzelnen erfindungsgemäßen Produkte konnte durch übliche, dem Fachmann bekannte Änderungen in der Einstellung der Sprüh-turmbedingungen weiter erhöht werden.

...

Patentansprüche

1. Sprühgetrocknetes Granulat, welches insbesondere als Wasch- oder Reinigungsmittel oder als Komponente hierfür eingesetzt werden kann, nichtionische Tenside enthält, aber anionische Tenside in Mengen von weniger als 1 Gew.-% und Seife in Mengen von weniger als 0,2 Gew.-% enthält, und ein Schüttgewicht von mindestens 550 g/l aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß es 1 bis 30 Gew.-% nichtionische Tenside und zusätzlich Zuckersäuren bzw. Salze von Zuckersäuren enthält.
2. Granulat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Schüttgewicht von mindestens 600 g/l, vorzugsweise von mindestens 700 bis 1000 g/l und insbesondere um etwa 750 bis 800 g/l aufweist.
3. Granulat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es nichtionische Tenside in Mengen von 2 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 15 Gew.-% enthält.
4. Granulat nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,2 bis 20 Gew.-% Polyhydroxymonocarbonsäuren bzw. Polyhydroxymonocarbonsäuresalze mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, wobei jedes Kohlenstoffatom, welches keine Carboxylgruppe oder Ketogruppe trägt, eine Hydroxy-Gruppe aufweist, und/oder Polyhydroxydicarbonsäuren bzw. Polyhydroxydicarbonsäuresalze mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen und mindestens 2 Hydroxy-Gruppen pro Molekül oder Mischungen aus diesen Säuren und Salzen enthält.
5. Granulat nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% und insbesondere 2 bis 5 Gew.-% Gluconsäure, Gluconat oder Mischungen aus diesen enthält.
6. Granulares Waschmittel für den Haushalt, gekennzeichnet durch einen Gehalt an sprühgetrockneten Granulaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 von 40 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise von 50 bis 85 Gew.-%.
7. Granulares Waschmittel für den gewerblichen Bereich, gekennzeichnet durch einen Gehalt an sprühgetrockneten Granulaten gemäß einem der

...

- 20 -

Ansprüche 1 bis 5 von 40 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise von 50 bis 85 Gew.-%, wobei insbesondere Metasilikat nachträglich zu den sprühgetrockneten Granulaten zugemischt wird.

8. Verfahren zur Herstellung von sprühgetrockneten Granulaten, welche insbesondere als Wasch- oder Reinigungsmittel oder als Komponente hierfür eingesetzt werden können, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Sprühtrocknung ein Slurry eingesetzt wird, der weniger als 35 Gew.-% Wasser enthält und eine Viskosität von maximal 15000 mPas (unter Betriebsbedingungen) aufweist.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß ein Slurry mit einem Wassergehalt von maximal 30 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 30 Gew.-% und insbesondere von 15 bis 25 Gew.-% eingesetzt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß ein Slurry eingesetzt wird, der eine Viskosität von unterhalb 12000 mPas, vorzugsweise zwischen 5000 und 10000 mPas aufweist, eingesetzt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß ein Slurry eingesetzt wird, welcher Polyhydroxymonocarbonsäuren bzw. Polyhydroxymonocarbonsäuresalze mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen und mindestens 3 Hydroxy-Gruppen pro Molekül oder Mischungen aus diesen Säuren und/oder Salzen und/oder Polyhydroxydicarbonsäuren bzw. Polyhydroxydicarbonsäuresalze mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen und mindestens 2 Hydroxy-Gruppen pro Molekül oder Mischungen aus diesen Säuren und Salzen enthält.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß ein Slurry eingesetzt wird, welcher 0,2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die sprühgetrockneten Granulate, Polyhydroxymonocarbonsäuren bzw. Polyhydroxymonocarbonsäuresalze mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen enthält, wobei jedes Kohlenstoffatom, welches keine Carboxylgruppe oder Keto-Gruppe trägt, eine Hydroxy-Gruppe aufweist.

...

- 21 -

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß ein Slurry eingesetzt wird, welcher 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% und insbesondere 2 bis 5 Gew.-% Gluconsäure, Gluconat oder Mischungen aus diesen, jeweils bezogen auf die sprühgetrockneten Granulate, enthält.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß ein Schüttgewicht zwischen 700 und 1000 g/l, vorzugsweise um etwa 750 bis 800 g/l eingestellt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 94/02815

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C11D11/02 C11D17/06 C11D3/20

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 6 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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,92 11346 (KOMMENTUS ECOGREEN) 9 July 1992 see page 8, line 13 - line 16; example 3 ---	1-5
A	EP,A,0 179 264 (HENKEL) 30 April 1986 see claims; examples ---	1-3,8
A	EP,A,0 120 492 (HENKEL) 3 October 1984 cited in the application see claims; examples -----	1,8

☐ 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

5 January 1995

Date of mailing of the international search report

24.01.95

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

Grittern, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 94/02815

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9211346	09-07-92	SE-B- 467927 AU-A- 9129991	05-10-92 22-07-92
EP-A-0179264	30-04-86	DE-A- 3434854 DE-A- 3565857 JP-A- 61085499 US-A- 4652391	03-04-86 01-12-88 01-05-86 24-03-87
EP-A-0120492	03-10-84	AU-A- 3395484 CA-A- 1221289 DE-A- 3472682 WO-A- 8403708 JP-T- 60500915 US-A- 4552681	09-10-84 05-05-87 18-08-88 27-09-84 20-06-85 12-11-85

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 94/02815A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C11D11/02 C11D17/06 C11D3/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO,A,92 11346 (KOMMENTUS ECOGREEN) 9. Juli 1992 siehe Seite 8, Zeile 13 - Zeile 16; Beispiel 3	1-5
A	EP,A,0 179 264 (HENKEL) 30. April 1986 siehe Ansprüche; Beispiele	1-3,8
A	EP,A,0 120 492 (HENKEL) 3. Oktober 1984 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche; Beispiele	1,8

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ 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 naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Januar 1995

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

24.01.95

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

Grittern, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 94/02815

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9211346	09-07-92	SE-B- 467927 AU-A- 9129991	05-10-92 22-07-92
EP-A-0179264	30-04-86	DE-A- 3434854 DE-A- 3565857 JP-A- 61085499 US-A- 4652391	03-04-86 01-12-88 01-05-86 24-03-87
EP-A-0120492	03-10-84	AU-A- 3395484 CA-A- 1221289 DE-A- 3472682 WO-A- 8403708 JP-T- 60500915 US-A- 4552681	09-10-84 05-05-87 18-08-88 27-09-84 20-06-85 12-11-85