

(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
11. Januar 2001 (11.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/02476 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08L 3/00,
3/02, C11D 3/22, 3/12, 17/06

Beatrix; Urdenbacher Allee 51, D-40593 Düsseldorf (DE).
HAMMELSTEIN, Stefan; Ellystrasse 23, D-40591 Düs-
seldorf (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/05727

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. Juni 2000 (21.06.2000)

(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

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

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

(30) Angaben zur Priorität:
199 29 981.1 30. Juni 1999 (30.06.1999) DE

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

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

(54) Title: METHOD OF PRODUCING COMPOUNDED STARCH DERIVATIVES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG COMPOUNDIERTER STÄRKE-DERIVATE

(57) Abstract: The invention relates to a method of producing a particulate preparation which contains starch derivatives. According to the inventive method, particulate preparations with a high content of starch derivatives can be obtained from liquid systems that contain such starch derivatives. Said particulate preparations have a grain size that is suitable for processing to solid detergents and cleaning agents. The method substantially comprises the following steps: a) providing, in a mixer, a slurry that contains a mixture of a starch derivative with a liquid solvent which dissolves at least part of the starch derivative, and a solid carrier material, b) drying the slurry with superheated vapor at a pressure of less than 900 mbar and a drying temperature in the range of 40 °C to less than 100 °C, c) cooling off the mixture thus obtained to a temperature below the drying temperature, and d) forming granules during the drying process or during the cooling of the mixture or the melt that is possibly formed.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Herstellung einer teilchenförmigen Zubereitung enthaltend Stärkederivate beansprucht, womit aus derartige Stärkederivate enthaltenden Flüssigsystemen teilchenförmige Zubereitungen mit hohem Gehalt an Stärkederivaten erhalten werden, die ein zur Weiterverarbeitung in feste Wasch- und Reinigungsmittel geeignetes Kornspektrum aufweisen. Das Verfahren umfaßt im Wesentlichen die Schritte a) Vorlegen einer Aufschlammung, enthaltend eine Mischung eines Stärkederivats mit einem flüssigen Lösungsmittel, welches das Stärkederivat zumindest anteilig löst, sowie ein festes Trägermaterial, in einem Mischer, b) Trocknen der Aufschlammung mit überhitztem Dampf bei einem Druck unterhalb von 900 mbar und einer Trocknungstemperatur im Bereich von 40 °C bis unter 100 °C, c) Abkühlen des so erhaltenen Mischguts auf eine Temperatur unterhalb der Trocknungstemperatur, und d) Bilden von Granulaten beim Trocknungsvorgang beziehungsweise beim Abkühlen des Mischguts oder der sich gegebenenfalls ausbildenden Schmelze.

WO 01/02476 A1

Verfahren zur Herstellung compoundierter Stärke-Derivate

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung teilchenförmiger, Stärkederivate enthaltender Zubereitungen, worin die Stärke-Derivate auf festes Trägermaterial aufgebracht werden, die Verwendung der hergestellten Zubereitungen zur Herstellung fester Wasch- und Reinigungsmittel, sowie feste Wasch- und Reinigungsmittel, die derart hergestellte Zubereitungen enthalten.

Buildersubstanzen (Gerüststoffe) stellen funktionelle Bestandteile in Wasch- und Reinigungsmitteln dar. Sie unterstützen die Wasch- und Reinigungswirkung durch das Herauslösen von Calcium- und Magnesiumionen aus Schmutz/Faserbrücken und gegebenenfalls ihre Alkalität und fördern das Dispergieren von Pigmentschmutz in der Waschflotte. In den Mitteln werden die Builder normalerweise als binäre oder ternäre Systeme aus einer anorganischem wasserenthärtenden Substanz als Hauptkomponente, organischem Cobuilder mit Ca-bindender und dispergierender Wirkung als Sekundärkomponente sowie gegebenenfalls Natriumcarbonat als Alkalireserve eingesetzt.

Zu gebräuchlichen organischen Cobuilder zählen u. a. monomere und polymere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, Dextrine, Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, Acrylsäure/Maleinsäureanhydrid/Vinylalkohol-Copolymere, Acrolein/Vinylacetat-Copolymere, Stärkederivate, polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen, Polyacetale sowie carboxylgruppenhaltige Oxidationsprodukte von Polyglucosanen.

Wegen ihrer guten biologischen Abbaubarkeit stellen Stärkederivate, insbesondere oxidierte Stärkederivate bevorzugt eingesetzte Cobuilder dar. Diese Stoffe fallen im Rahmen ihrer Herstellung oft in flüssiger Form, zum Beispiel als Lösung, insbesondere als wäßrige Lösung, an und lassen sich nur unter erheblichem Energieeinsatz und unter der Gefahr der thermischen Zersetzung aus dieser in den reinen Feststoff überführen, so

daß ihr Einsatz in festen, beispielsweise teilchenförmigen Mitteln Schwierigkeiten bereitet.

Zur Herstellung fester Wasch- und Reinigungsmittel wird das bei der Herstellung als Lösung anfallende Stärkederivat in der Regel auf einen Träger, z. B. Zeolith A, aufgesprüht. In Abhängigkeit von der eingesetzten Technologie werden Produkte erhalten, die oft nur eine geringe Menge an Stärkederivat enthalten oder ein für die Weiterverarbeitung ungeeignetes Kornspektrum aufweisen. So können im sogenannten Weltertum Stärke-haltige Zeolithcompounds hergestellt werden, die bis zu etwa 20 Gew.-% Stärke enthalten. Im sogenannten Sprüh-Mix-Verfahren kann man Compounds mit höheren Stärkegehalten erhalten, das Kornspektrum dieser Produkte zeigt jedoch normalerweise einen Partikelgrößen-Anteil von etwa 80 % mit Korngrößen unterhalb von 0,2 mm, was sie als Zumischkomponente für die Einarbeitung in teilchenförmige Wasch- und Reinigungsmittel unbrauchbar macht.

Aufgabe der Erfindung war daher, ein Herstellverfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem Stärkederivat-haltige Lösungen in teilchenförmige Zubereitungen mit hohem Gehalt an Stärkederivaten überführt werden können, die zudem ein zur Weiterverarbeitung in feste Wasch- und Reinigungsmittel geeignetes Kornspektrum aufweisen.

Es wurde nun gefunden, daß die Herstellung solcher Zubereitungen, die im folgenden auch Compounds genannt werden, durch Vakuum-Dampftrocknung in einem Mischer möglich ist. Auf diese Weise lassen sich in einfacher Weise Trocknung und Granulation in einer Vorrichtung durchführen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß ein Verfahren zur Herstellung einer teilchenförmigen Zubereitung, enthaltend ein oder mehrere Stärkederivate, gekennzeichnet durch die Schritte

- a) Vorlegen einer Aufschlämmung, enthaltend eine Mischung eines Stärkederivats mit einem flüssigen Lösungsmittel, welches das Stärkederivat zumindest anteilig löst, sowie ein festes Trägermaterial, in einem Mischer,
- b) Trocknen der Aufschlämmung mit überhitztem Dampf bei einem Druck unterhalb von 900 mbar und einer Trocknungstemperatur im Bereich von 40 °C bis unter 100 °C,

- c) Abkühlen des so erhaltenen Mischguts auf eine Temperatur unterhalb der Trocknungstemperatur, und
- d) Bilden von Granulaten beim Trocknungsvorgang beziehungsweise beim Abkühlen des Mischguts oder der sich gegebenenfalls ausbildenden Schmelze.

Das Stärkederivat ist vorzugsweise ausgewählt aus Dextrinen oder oxidierten Stärken. Die Dextrine sind auf dem Gebiet der organischen Cobuilder bekannte Substanzen, zu denen beispielsweise Oligomere beziehungsweise Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können, zählen. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, 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 mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000. Ein bevorzugtes Dextrin ist in der europäischen Patentanmeldung EP 0 703 292 beschrieben. Bei den oxidierten Derivaten der Stärke beziehungsweise derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion oder die endständige Aldehydfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Derartige oxidierte Dextrine und Verfahren ihrer Herstellung sind beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP 0 232 202, EP 0 427 349, EP 0 472 042 oder EP 0 542 496 sowie den internationalen Patentanmeldungen WO 92/18542, WO 93/08251, WO 94/28030, WO 95/07303, WO 95/12619 und WO 95/20608 bekannt. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

Beispiele für oxidierte Stärken sind die carboxylgruppenhaltigen Oxidationsprodukte von Polyglucosanen, wie sie beispielsweise in den internationalen Patentanmeldungen WO 93/08251 oder WO 97/25399 beschrieben werden oder deren Herstellung beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 93/16110 beschrieben wird.

Das feste Trägermaterial wird vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Alkalicarbonate, Alkalisulfate, Citronensäure, Alkalicitrate, Alkaliphosphate, Kieselsäuren, Zeolithe, und deren Mischungen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann vorzugsweise in einem Eirich®-Mischer durchgeführt werden, da dieser leicht unter Vakuum gesetzt werden kann. Der Druck beim Trocknungsvorgang liegt unterhalb von 900 mbar, insbesondere unterhalb von 750 mbar und besonders bevorzugt im Bereich von 50 mbar bis unterhalb von 650 mbar. Die Temperatur beim Trocknungsvorgang liegt vorzugsweise im Bereich von 40 °C bis 99 °C, insbesondere von 60 °C bis 95 °C. Bei der Trocknung mit überhitztem Wasserdampf ist entsprechend der Wasserdampfdrucktafel durch den Systemdruck die maximale Temperatur beim Trocknungsprozeß festgelegt. Sofern das Stärkederivat in Mischung mit einem anderen Lösungsmittel als Wasser vorliegt, insbesondere in einem organischen Lösungsmittel, kann auch mit einem überhitzten Lösungsmitteldampf getrocknet werden. Dem Fachmann wird es keine Schwierigkeit bereiten, ein entsprechendes Lösungsmittel auszuwählen, wobei der Einsatz des gleichen Lösungsmittels, in dem das Stärkederivat vorliegt, bevorzugt ist. Vorzugsweise wird dabei eine Mischung eingesetzt, die 10 Gew.-% bis 70 Gew.-%, insbesondere 40 Gew.-% bis 60 Gew.-%, Stärkederivat aufweist. Aus der Mischung des Stärkederivats mit dem Lösungsmittel, als welches Wasser bevorzugt ist, wird durch Zugabe des Trägermaterials, wobei unter den genannten Alkalisalzen die Natrium- und/oder Kaliumsalze bevorzugt sind, eine Aufschlämmung erzeugt, die vorzugsweise 0,1 Gew.-Teile bis 10 Gew.-Teile, insbesondere 0,5 Gew.-Teile bis 4 Gew.-Teile Trägermaterial pro 1 Gew.-Teil Stärkederivat enthält. Nach dem Trocknungsvorgang kann das Granulat durch die Zugabe geringer Flüssigkeitsmengen, insbesondere Wasser, abgekühlt werden. Es ist auch möglich und bevorzugt, daß das Mischgut während des Trocknungsvorgangs in eine Schmelze überführt wird, so daß sich erst beim Abkühlvorgang ein Granulat bildet. Der Begriff "Schmelze" ist dabei so zu verstehen, daß nicht das gesamte Mischgut, insbesondere nicht das Trägermaterial, geschmolzen sein muß, aber das Stärkederivat durch Erwärmen auf Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes in verflüssigter Form vorliegt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der so hergestellten teilchenförmigen Zubereitungen zur Herstellung von festen Wasch- und

Reinigungsmitteln, insbesondere zum Waschen von Wäsche, zur Reinigung von harten Oberflächen und von Geschirr.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung feste Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere zum Waschen von Wäsche, zur Reinigung von harten Oberflächen und von Geschirr, die ein Compound enthalten, welches nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellt worden ist.

Die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel, die als pulver- oder tablettenförmige Feststoffe oder sonstige Formkörper vorliegen können, können außer dem erfindungsgemäß hergestellten Compound im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die erfindungsgemäßen Mittel können insbesondere weitere von den oben genannten Trägermaterialien unterschiedliche Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, wassermischbare organische Lösungsmittel, Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und weitere Hilfsstoffe, wie Silberkorrosionsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, Schauminhibitoren, Salze von Polyphosphonsäuren, optische Aufheller, Enzyme, anorganische Salze, Farb- und Duftstoffe oder deren Gemische enthalten.

Beispiele

Zur Herstellung des Stärkederivat-Compounds Beispiel 1 wurden in einem Eirich-Reaktor R078 VAC-evactherm 30 kg eines Stärkepulvers, hergestellt nach dem Sprüh-Mix-Verfahren, als Feststoff vorgelegt. Anschließend wurden 7 kg einer 40%-igen wäßrigen Lösung von oxidierte Stärke (hergestellt gemäß dem Verfahren nach WO 92/18542), in der nachfolgenden Tabelle als Stärkelösung bezeichnet, zugefügt. Nach Homogenisieren unter Normaldruck und einer Wirbler-Rotation von 950 Upm erhielt man eine Paste, die durch Zusatz von weiteren 30 kg des genannten Feststoffs und 17,5 kg der genannten Stärkelösung granuliert und im Vakuum getrocknet wurde. In den Beispielen 2 und 3 wurden die gesamte Menge Feststoff als Wessalith® XD (Zeolith, Handelsprodukt der Fa. Degussa AG, Hanau) vorgelegt und mit 39 bzw. 38 kg Stärkelösung getrocknet und granuliert.

Die Zusammensetzung des Ansatzes sowie der hergestellten Granulate sind in Tabelle 1, die Stoffdaten in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 1

	Beispiel [Gew.-%]		
	1	2	3
Ansatz			
Stärkepulver ¹	71	-	-
Stärkelösung (40%-ig)	29	61	62
Wessalith® XD	-	39	38
Granulation und Trocknung			
oxidierte Stärke	50	37	40
Zeolith X	-	45	48
Zeolith A	40	-	-
Wasser/Salze	10	18	12

1 enthält 54,1 % oxidierte Stärke, 36,7% Zeolith A und 9,2 % Wasser

Tabelle 2

Stoffdaten		Beispiel		
		1	2	3
Schüttgewicht	g/l	1010	1040	1040
Wasser	%	5,6	15,1	10,2
Pakettest	Note	1	2	1
Rieseltest	%	87	93	108
L-Test	%	0,5	1,0	0,1
Rückstandsstest	Note	2,5	2,4	2,4
auf Sieb (in %)	1,6 mm	32	80	58
	0,8 mm	38	26	31
	0,4 mm	25	4	6
	0,2 mm	5	0	3
	0,1 mm	0	0	2
	< 0,1 mm	0	0	0

Die einzelnen Tests wurden wie folgt durchgeführt:

Rieseltest

Die Auslaufzeit von 1000 ml des in Tabelle 1 dargestellten Fertigprodukts durch einen zylindrischen Trichter mit einer Gesamthöhe von 268 mm, Durchmesser des Zylinders 78 mm, Höhe des Zylinders 195 mm, Verjüngung des Trichters zum Auslauf über eine Höhe von 48 mm, Höhe des Auslaufs 26 mm, Durchmesser des Auslaufs 21 mm, wurde gegen 1000 ml Standardprüfsand bestimmt.

L-Test

Die Löslichkeit der Produkte wurde im sogenannten L-Test untersucht. Dazu wurden 8 g Substanz in 1000 ml Wasser mit einer Härte von 16°dH bei 30°C gegeben und mit einem Propellerrührer mit 800 U/min., 1,5 Minuten verrührt. Die nichtaufgelösten Feststoffe wurden mit einem Sieb mit einer Maschenweite von 0,2 mm abgeseibt. Der Rückstand wurde bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Die Berechnung des Rückstands in % erfolgt:

$$\text{Rückstand \%} = (\text{Auswaage in g} \times 100) / (\text{Einwaage in g})$$

Paketest

Ein Prüfpaket mit den Maßen Breite x Höhe x Tiefe = 15 cm x 17,5 cm x 4 cm wurde bis zu 80% seiner maximalen Füllhöhe mit dem erfindungsgemäßen Granulat gefüllt, die Oberfläche wurde mit einem Holzstab geglättet. Anschließend wurde das mit Pulver gefüllte Prüfpaket gestaucht, in dem das Paket zehnmal 1 cm hoch gehoben und wieder fallen gelassen wurde.

Das gefüllte und gestauchte Prüfpaket wurde nach links stufenweise um definierte Winkel gedreht, nämlich 120°, 140°, 160° und 180°. In jeder Position wurde geprüft, ob das Pulver vollständig oder teilweise aus dem Paket ausgeflossen war.

Die Bewertung des Testes erfolgt durch Noten.

Note 1	Winkelstellung 120°	Paket leer
Note 2	Winkelstellung 120° Winkelstellung 140°	Pulverrest im Paket < 15% - 20% und Paket leer
Note 3	Winkelstellung 120° Winkelstellung 140°	Pulverrest im Paket < 15% - 20% und Paket leer
Note 4	Winkelstellung 160° Winkelstellung 180° Winkelstellung -140°	Paket leer, oder Paket leer, oder Paket leer
Note 5	Winkelstellung -140°	Pulverrest im Paket < 15% - 20% Paket nach max. 5 Schlägen leer
Note 6	Winkelstellung -40°	Pulverrest im Paket >15% - 20% Paket nach max. 5 Schlägen leer
Note 7	Winkelstellung -140°	Paket nach max. 10 Schlägen leer
Note 8	Winkelstellung -140°	Paket nach max. 20 Schlägen leer
Note 9	Winkelstellung -140°	Paket nach max. 40 Schlägen leer
Note 10	Winkelstellung -140°	Paket nach max. 40 Schlägen nicht leer

Rückstandstest

Der Rückstandstest dient dazu, die Bildung von sichtbaren Rückständen auf schwarzen Textilien zu bestimmen.

In einer Waschflügel-Bottichwaschmaschine des Typs 8 Arcelik ohne Schleudergang wurden zunächst 30 l 30°C warmes Wasser eingelassen, 180 g Waschpulver zugegeben und durch Rühren gelöst. Anschließend wurden schwarze Wäsche (4 Turnanzüge aus texturiertem Polyamid (schwarz), ca. 320 g) eingelegt und die Waschflügel kurz betätigt, um die Wäsche zu benetzen und anschließend 8 Minuten stehen gelassen. Die Wäsche wurde 10 Minuten durch betätigen des Bewegers gewaschen, im Anschluß daran wurde die Wäsche 3 x mit jeweils 30 l Wasser kalt gespült. Nach dem Spülen wurde die Wäsche 15 Sec. geschleudert. Die Textilien wurden getrocknet und auf sichtbare Rückstände visuell durch jeweils 5 Beurteiler untersucht und mit folgenden Noten bewertet:

- Note 1 einwandfrei, keine störenden Rückstände,
- Note 2 tolerierbare, vereinzelte, noch nicht besonders auffallende Rückstände,
- Note 3 erkennbare, bei kritischer Beurteilung bereits störende Rückstände,
- Note 4 deutlich erkennbare störende Rückstände,
- Note 5 störende, in Vielzahl auftretende, jedem Beurteiler auffallende Rückstände,
- Note 6 sehr große Mengen störende, gut sichtbare Rückstände.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer teilchenförmigen Zubereitung, enthaltend ein oder mehrere Stärkederivate, gekennzeichnet durch die Schritte
 - a) Vorlegen einer Aufschlämmung, enthaltend eine Mischung eines Stärkederivats mit einem flüssigen Lösungsmittel, welches das Stärkederivat zumindest anteilig löst, sowie ein festes Trägermaterial, in einem Mischer,
 - b) Trocknen der Aufschlämmung mit überhitztem Dampf bei einem Druck unterhalb von 900 mbar und einer Trocknungstemperatur im Bereich von 40 °C bis unter 100 °C,
 - c) Abkühlen des so erhaltenen Mischguts auf eine Temperatur unterhalb der Trocknungstemperatur, und
 - d) Bilden von Granulaten beim Trocknungsvorgang beziehungsweise beim Abkühlen des Mischguts oder der sich gegebenenfalls ausbildenden Schmelze.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Stärkederivate ausgewählt sind aus Dextrinen oder oxidierten Stärken.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** das feste Trägermaterial aus der Gruppe umfassend Alkalicarbonate, Alkalisulfate, Citronensäure, Alkalicitrate, Alkaliphosphate, Kieselsäuren, Zeolithe, und deren Mischungen ausgewählt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** man in Schritt a) eine Mischung einsetzt, die 10 Gew.-% bis 70 Gew.-%, insbesondere 40 Gew.-% bis 60 Gew.-% der oxidierten Stärke aufweist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** man in Schritt a) eine Aufschlämmung einsetzt, die 0,1 Gew.-Teile bis 10 Gew.-Teile, insbesondere 0,5 Gew.-Teile bis 4 Gew.-Teile Trägermaterial pro 1 Gew.-Teil oxidierte Stärke enthält.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Druck in Schritt b) unterhalb von 750 mbar, vorzugsweise im Bereich von 50 mbar bis unter 650 mbar liegt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** der überhitzte Dampf Wasserdampf ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** der überhitzte Dampf der Dampf eines organischen Lösungsmittels ist.
9. Verwendung von teilchenförmigen Zubereitungen, erhältlich nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, zur Herstellung fester Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere zum Waschen von Wäsche, zur Reinigung von harten Oberflächen und von Geschirr.
10. Wasch- und Reinigungsmittel, **dadurch gekennzeichnet, daß** es 2 Gew.-% bis 12 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, eines gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 erhältlichen Compounds neben üblichen Inhaltsstoffen enthält.
11. Mittel nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** es als weitere Inhaltsstoffe von den in Anspruch 1 genannten Trägermaterialien unterschiedliche Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, wassermischbare organische Lösungsmittel, Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und weitere Hilfsstoffe, wie Silberkorrosionsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, Schauminhibitoren, Salze von Polyphosphonsäuren, optische Aufheller, Enzyme, anorganische Salze, Farb- und Duftstoffe oder deren Gemische enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/05727

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08L3/00 C08L3/02 C11D3/22 C11D3/12 C11D17/06

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, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 41 34 914 A (HENKEL KGAA) 29 April 1993 (1993-04-29) claims	1-11
A	FR 2 401 987 A (COLGATE PALMOLIVE COMPANY) 30 March 1979 (1979-03-30) page 8, line 26 -page 9, line 12 page 26, line 15 -page 28, line 5; example 1	1,3,9,10
A	EP 0 425 369 A (ROQUETTE FRERES) 2 May 1991 (1991-05-02) page 5, line 12 - line 20	1
A	US 5 858 959 A (PROCTER & GAMBLE COMPANY) 12 January 1999 (1999-01-12)	

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 13 September 2000	Date of mailing of the international search report 20/09/2000
---	---

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 Mazet, J-F
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern: al Application No
PCT/EP 00/05727

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4134914	A	29-04-1993	AT 138971 T CA 2122136 A DE 59206510 D WO 9308251 A EP 0609273 A ES 2088157 T JP 7500853 T US 5501814 A	15-06-1996 29-04-1993 11-07-1996 29-04-1993 10-08-1994 01-08-1996 26-01-1995 26-03-1996
FR 2401987	A	30-03-1979	NONE	
EP 425369	A	02-05-1991	FR 2653442 A AT 130629 T CA 2028284 A DE 69023738 D DE 69023738 T DK 425369 T ES 2082843 T GR 3018575 T JP 3210396 A	26-04-1991 15-12-1995 24-04-1991 04-01-1996 05-06-1996 04-03-1996 01-04-1996 31-03-1996 13-09-1991
US 5858959	A	12-01-1999	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: ales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05727

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08L3/00 C08L3/02 C11D3/22 C11D3/12 C11D17/06		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTER GEBIETE Recherchiertes Mindestprüfobjekt (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08L C11D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfobjekt 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, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 41 34 914 A (HENKEL KGAA) 29. April 1993 (1993-04-29) Ansprüche ---	1-11
A	FR 2 401 987 A (COLGATE PALMOLIVE COMPANY) 30. März 1979 (1979-03-30) Seite 8, Zeile 26 -Seite 9, Zeile 12 Seite 26, Zeile 15 -Seite 28, Zeile 5; Beispiel 1 ---	1,3,9,10
A	EP 0 425 369 A (ROQUETTE FRERES) 2. Mai 1991 (1991-05-02) Seite 5, Zeile 12 - Zeile 20 ---	1
A	US 5 858 959 A (PROCTER & GAMBLE COMPANY) 12. Januar 1999 (1999-01-12) -----	
<input 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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher 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 13. September 2000		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 20/09/2000
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 Mazet, J-F

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internes Aktenzeichen

PCT/EP 00/05727

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4134914 A	29-04-1993	AT 138971 T	15-06-1996
		CA 2122136 A	29-04-1993
		DE 59206510 D	11-07-1996
		WO 9308251 A	29-04-1993
		EP 0609273 A	10-08-1994
		ES 2088157 T	01-08-1996
		JP 7500853 T	26-01-1995
		US 5501814 A	26-03-1996

FR 2401987 A	30-03-1979	KEINE	

EP 425369 A	02-05-1991	FR 2653442 A	26-04-1991
		AT 130629 T	15-12-1995
		CA 2028284 A	24-04-1991
		DE 69023738 D	04-01-1996
		DE 69023738 T	05-06-1996
		DK 425369 T	04-03-1996
		ES 2082843 T	01-04-1996
		GR 3018575 T	31-03-1996
		JP 3210396 A	13-09-1991

US 5858959 A	12-01-1999	KEINE	
