

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 226**

51 Int. Cl.:

C11D 17/06 (2006.01)

C11D 17/00 (2006.01)

C11D 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.10.2005 E 05800573 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2012 EP 1807498**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de granulados / aglomerados para productos de lavado y limpieza**

30 Prioridad:

02.11.2004 DE 102004053385

29.07.2005 DE 102005036346

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

05.03.2013

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)

HENKELSTRASSE 67

40589 DÜSSELDORF, DE

72 Inventor/es:

RÄHSE, WILFRIED

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 397 226 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Procedimiento para la preparación de granulados / aglomerados para productos de lavado y limpieza

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de granulados o respectivamente aglomerados, para productos de lavado y limpieza. Los agregados / aglomerados / granulados en cuestión se pueden aprovechar y emplear ventajosamente en la industria de los productos de lavado y limpieza.
- 10 Las ventajas de una moderna empresa industrial las cuales se manifiestan entre otras cosas, en todos los posibles logros técnicos, que hacen más fácil y más hermosa la vida de los hombres, pueden implicar también, a pesar de los progresos conseguidos, por lo menos temporalmente e hipotéticamente, determinadas cargas para el hombre y el medio ambiente. A pesar de que estas cargas especiales consideradas en sí mismas para el sistema "hombre" o para el sistema "medio ambiente", no conducen en la mayoría de los casos a un deterioro de los dos sistemas, puede ocurrir en casos desfavorables un deterioro del sistema, por una acumulación de cargas, en particular,
- 15 cuando estas cargas se orientan en un caso aislado, hacia la misma dirección. Por este motivo, por lo menos la industria empresarial duradera, se esfuerza siempre en perfeccionar sus productos y tecnologías, con el fin de reducir los riesgos que acompañan al hombre y al medio ambiente e incluso, si es posible, eliminarlos. Por lo menos se aspira a efectuar aportaciones al perfeccionamiento de los productos y de las tecnologías.
- 20 Un ejemplo significativo del progreso técnico lo constituyen los productos para el lavado y limpieza que ya son habituales desde hace muchas decenas de años. Casi todas las personas de la moderna sociedad industrial, por lo menos aquellas que lavan ellas mismas sus ropas textiles, entran en contacto estimativamente por lo menos de 1 a 2 veces por semana con los productos de lavado y limpieza.
- 25 A causa de la, por lo menos hipotética, toma de contacto con los productos de lavado y limpieza, la búsqueda practicada de la industria en cuestión es desde hace tiempo, el desarrollar sus productos, de tal manera que por ejemplo, también en particular las personas sensibles, o respectivamente con tendencia, a las alergias, por ejemplo aquellas que tengan predisposición a irritaciones en la piel, puedan emplear los productos sin preocupaciones.
- 30 Para por ejemplo, poder manipular los productos de lavado o limpieza con particular seguridad, se han desarrollado por ejemplo los llamados "pouches" (en inglés: bolsas). Estas son formas de oferta en las cuales los propios productos de lavado o limpieza, están envasados en bolsas de una lámina, con una cantidad de producto tal que ofrecen la posibilidad de disponer de las llamadas porciones individuales. El usuario puede tomar una de dichas bolsas y verterla en el tambor de lavar, y así libera manualmente la dosificación del producto de lavado o limpieza.
- 35 Con ello se garantiza que el usuario no puede contaminarse con el producto del lavado o limpieza, por ejemplo a causa de una desafortunada manipulación que lo vierta sobre las manos.
- Una desventaja importante de ese tipo de tecnología consiste en que con el empleo de las bolsas se pierde más o menos la posibilidad de una dosificación individual. El usuario debe reflexionar sobre si debe añadir una o dos
- 40 bolsas a la colada, y además no es posible un ajuste fino de la dosificación que signifique el empleo de parte de una bolsa. Por este motivo el usuario evita cada vez más el empleo de las bolsas, con el fin de mantener la potestad de la dosificación.
- La patente 179 264 A1 se refiere a un procedimiento para la obtención de un componente granulado para el producto de lavado, con un contenido de (a) tensioactivos no iónicos alcoxilados, (b) sustancias de soporte inorgánicas, (c) otras sustancias auxiliares orgánicas para el lavado, y (d) agua de adsorción o respectivamente
- 45 agua combinada como hidrato, en donde con el fin de obtener los componentes para el producto de lavado con una cantidad acuosa anexa, éstos se pulverizan mediante una tobera, a presión, en una torre de secado. Mediante el procedimiento descrito se obtiene como resultado un polvo secado por pulverización.
- 50 En la patente US 5.139.693 se describen también procesos de secado por pulverización o respectivamente polvo secado por pulverización.
- La patente EP 1186 652 describe la obtención de pequeñas esferas, en donde se seca una lechada mediante el
- 55 empleo de un secador por pulverización a contracorriente y el polvo resultante, juntamente con otros componentes, es conducido a una amasadora continua y allí se convierte en pequeñas esferas. Las pequeñas esferas resultantes no tienen la naturaleza de núcleo-corteza. Estas pequeñas esferas se someten a continuación a un procedimiento de pulverización y granulado, y se procesan también de otra manera.
- 60 En la patente WO 02 / 078737 A1 se describe como las partículas de sacarosa se pulverizan con una solución acuosa de proteasa, la cual contiene además sacarosa así como almidón de maíz, de manera que las partículas de sacarosa resulten recubiertas. Estas partículas se pulverizan además con una solución acuosa de sulfato de magnesio y a continuación todavía se pulverizan con una solución acuosa que contiene dióxido de titanio, metilcelulosa y otros componentes. Las partículas resultantes contienen más de un 5 % en peso de enzima.
- 65

En este contexto, el objetivo propuesto por la presente invención es por lo tanto, preparar una forma de oferta en el campo de los productos de lavado o limpieza, que satisfaga la necesidad del usuario de un elevado confort de seguridad en el empleo de los mismos.

5 La ventaja de la invención reside en el elevado confort de seguridad para el usuario en el empleo de los productos. Los productos para el lavado y limpieza en forma de partículas pueden liberar polvo, como otros sistemas de sustancias sólidas dispersas, cuando se manipulan, como por ejemplo al almacenarlas o envasarlas. En el caso más desfavorable, este tipo de polvo liberado puede amenazar la salud del hombre o respectivamente perjudicar, por ejemplo aspirando grandes cantidades de polvo involuntariamente. Ya en sencillos procesos de envasado puede
10 ocurrir por ejemplo una liberación no deseada de polvo. En el marco de la presente invención, la tendencia a formar polvo de los productos de lavado o limpieza se minimiza, de forma que por ejemplo, el peligro de la aspiración del polvo tenga tendencia a cero.

15 En este sentido, esta invención es de una gran importancia puesto que pone en práctica el concepto de la lucha contra el polvo ya antes de su aparición. Este es el método más seguro para sin peligro alguno evitar consecuentemente el peligro para la salud de las personas asociado con el polvo.

En el método de elutriación utilizado en el marco de la invención, se colocan 60 g del granulado / aglomerado sobre una frita de vidrio (frita de vidrio de la firma Robu, tipo: Por 2, tamaño de poro 40-100 μm), en un tubo grande de
20 vidrio (altura del tubo 180 cm; diámetro del tubo 3,3 cm), y durante 40 minutos se pasa aire con una velocidad constante de 0,8 m / s (aire ambiente deshumidificador, con un contenido en humedad de 0,01 g / m^3 , correspondiente a un punto de rocío de aproximadamente -60°C ; temperatura del aire $T = 20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$), a través del granulado / aglomerado (cantidad de aire: 2,4 m^3 / h; presión diferencial: 100 mm de columna de agua; regulación con una bomba de vacío). La corriente de aire es conducida a través del granulado / aglomerado de manera que
25 éstos forman remolinos. El polvo formado por ellos es llevado hacia delante y se recoge sobre un filtro (filtro de la firma Whatman; tipo microfiltro Glasfaser GF / C Circles; tamaño de poro 1,2 μm : 150 mm de diámetro). La masa de polvo puede determinarse a continuación cuantitativamente por gravimetría. La determinación del polvo se efectúa mediante el método de elutriación siempre como una determinación múltiple, por lo menos como una determinación triple, de preferencia como una determinación cuádruple, quintuple o séxtuple, en donde el valor medio de las determinaciones múltiples, sirve como valor de la medición (valor de polvo). El valor de polvo (sinónimo: proporción de polvo) se obtiene en mg referidos sobre 60 g de granulado / aglomerado. El dato de que el valor de polvo (proporción de polvo) "en el producto" es inferior a por ejemplo 2000 mg / 60 g, indica que el valor de polvo (proporción de polvo) es el resultado de una determinación múltiple, de manera que el método de elutriación ha sido
30 empleado varias veces para obtener el valor del polvo (proporción de polvo). El método de elutriación simula la formación de polvo de los granulados / aglomerados, como ocurre por ejemplo en el envasado. El método de elutriación es también el método elegido para captar aquellos esfuerzos y condiciones, que normalmente están presentes en el hogar del usuario.

35 Para detalles adicionales a este procedimiento ya conocido en general, ver por ejemplo "Enzimas en la detergencia", editorial Jan H. van Ee et al., capítulo 15, páginas 310-312 (Marcel Dekker, Inc., Nueva York N.Y. (1997)), y las referencias de la literatura o la correspondiente literatura de patentes que allí se encuentra.

Otra ventaja del objetivo de la invención reside en una mejor estabilidad frente a los productos convencionales y una mejor capacidad de almacenamiento de los granulados / aglomerados.
45

El objetivo de esta invención es un procedimiento para la preparación de granulados en un mezclador / granulador mediante la presentación de un material en forma de partículas, llamadas en adelante "partículas a modificar", el cual mediante la adición de un producto auxiliar de la granulación y de otros materiales en forma de partículas, llamadas de aquí en adelante "partículas añadidas", se granula / aglomera, en donde
50

- a) las partículas a modificar (a modificar) tienen un tamaño de partícula en su mayor parte uniforme,
- b) las partículas a añadir tienen un diámetro de partícula d_{50} , el cual tiene como máximo una décima parte del diámetro de partícula d_{50} de la partícula a modificar, en donde el diámetro de partícula d_{50} de las partículas a añadir, está de preferencia en el margen desde 3 hasta 50 μm ,
- 55 c) las partículas a añadir, juntamente con un producto auxiliar de la granulación, se añaden de preferencia en un período de tiempo de por lo menos un minuto,
- d) las partículas a añadir se obtienen mediante un procedimiento de molienda,

en donde el granulado a modificar, el granulado a añadir, y / o el ingrediente producto auxiliar de la granulación, están comprendidos en el margen del producto de lavado o limpieza, en donde el granulado resultante contiene
60 menos de un 5 % en peso de enzimas, referido al total del granulado.

Este procedimiento hace posible la obtención de un granulado en gran parte en forma de esferas y muy pobre en polvo o totalmente libre de polvo, y resistente a la abrasión.

Según una versión preferida, este procedimiento según la invención, se caracteriza porque el granulado obtenido tiene una proporción de polvo (determinado según el método de elutriación aquí descrito) con una media inferior a 2500 mg / 60 g, de preferencia con un promedio inferior a 2000 mg / 60 g de densidad aparente del agregado de núcleos-cortezas recubierto < 500 g / litro, o respectivamente
 5 con una media inferior a 2000 mg / 60 g, de preferencia con una media inferior a 1500 mg / 60 g con una densidad aparente del agregado de núcleos-cortezas recubierto desde 501 hasta 700 g / litro, o respectivamente con una media inferior a 1500 mg / 60 g, de preferencia con una media inferior a 1200 mg / 60 g con una densidad aparente del agregado de núcleos-cortezas recubierto de 701 a 850 g / litro, o respectivamente
 10 con una media inferior a 700 mg / 60 g, de preferencia con una media inferior a 600 mg / 60 g con una densidad aparente del agregado de núcleos-cortezas recubierto de > 851 g / litro, según la densidad aparente que tenga el granulado.

A este respecto, es particularmente preferido que la potencia específica del mezclador / granulador sea inferior a 8 kW / m³, ventajosamente inferior a 5 kW / m³, de preferencia inferior a 3 kW / m³, en particular inferior a 1,5 kW / m³, lo cual corresponde a una versión preferida de la invención.

Un bajo consumo de energía significa por una parte una ventaja económica sobre el consumo de energía, y en particular se consigue de esta manera una aglomeración particularmente suave sin una destrucción digna de mención de los granulado ya existentes.

En el concepto de mezclador / granulador están incluidos preferentemente los mezcladores de tambor y los mezcladores de plato y / o los granuladores de lecho fluidizado, pero también los mezcladores de uno y dos ejes, con ejes rotatorios rápidos y lentos así como mezcladores en zig-zag, en particular máquinas trabajando discontinuamente con poco consumo específico de energía. Las partículas se mueven en el mezclador por caída libre o mediante la introducción de una fuerza de empuje, fuerza de lanzamiento o fuerza centrífuga. De preferencia, se emplean los mezcladores de caída libre. De entre la literatura especializada pertinente debemos referirnos en este punto por ejemplo, a: Stieß: Mechanische Verfahrenstechnik ("Técnica de procedimientos mecánicos") 1, página 207, editorial Springer 1995. En el sentido más amplio se incluye en el concepto de mezcladores / granuladores aquellos aparatos que son apropiados para el mezclado / granulado.

Como auxiliares para la granulación pueden emplearse de preferencia líquidos de granulación o también una espuma de granulación. Debe indicarse en este punto, que una espuma de granulación no es ningún líquido de granulación. Una espuma es una forma compleja o conglomerado de células esféricas o poliédricas, o respectivamente burbujas, llenas de gas, las cuales están limitadas mediante paredes celulares líquidas, semilíquidas, altamente viscosas o sólidas, pero no es ningún líquido. Así por ejemplo, las espumas tienen generalmente una densidad esencialmente pequeña como líquidos y reaccionan por ejemplo de una manera completamente diferente que los líquidos frente a la compresión o a los esfuerzos mecánicos. Como líquidos de granulación, pueden emplearse de preferencia el agua o soluciones acuosas, y ventajosamente también otros productos auxiliares de granulación como agua, como por ejemplo, los niotensioactivos líquidos, los polietilenglicoles u otros disolventes orgánicos. Particularmente preferidos son los líquidos de granulación acuosos, los cuales contienen por ejemplo, sales de silicato de sodio-potasio, alquilpoliglicósidos, hidratos de carbono, polímeros naturales, polímeros sintéticos, por ejemplo éteres de celulosa, almidones, polietilenglicol, polivinilalcohol y / o biopolímeros como por ejemplo el xantano. Son también posibles los disolventes orgánicos que contienen agua con polímeros esponjados. Son posibles también masas fundidas de sustancias apropiadas.

Ventajosamente, los granulados obtenidos mediante este procedimiento son libremente fluidos, de forma casi esférica y por ello estéticamente muy atractivos. Los granulados, incluso después de un largo almacenamiento, mantienen su fluidez, son fácilmente vertibles, y no muestran ninguna tendencia a formar grumos. Ventajosamente, no necesitan para ello ninguna separación del polvo.

Mediante la bien marcada forma esférica de las partículas se minimiza claramente la superficie de contacto entre las partículas individuales. Esta minimización de la superficie de contacto entre las partículas respectivas es muy ventajosa puesto que evita que las partículas entren en estrecho contacto entre sí y con ello se adhieran por ejemplo unas con otras. La probabilidad de que se peguen o se apelmacen se reduce también aquí muy claramente.

Existe también otra ventaja de esta invención que consiste en que el procedimiento según la invención conduce solamente a una cantidad despreciable de gránulos, cuyo diámetro es muy pequeño, de manera que éstos se adecuan a los espacios intermedios o respectivamente a las cavidades formadas por el resto de las partículas. La amplia ausencia de gránulos muy pequeños en relación al resto de partículas, las cuales en particular presentan un diámetro inferior a $0,16 \times d_{90}$ es por ello ventajoso puesto que mediante la introducción de gránulos pequeños en las cavidades formadas entre los gránulos tendría lugar un indeseado activo aumento de la superficie de contacto entre las partículas, lo cual iría ligado con una mayor interacción de los gránulos individuales, lo cual debe ser evitado.

En una versión preferida del procedimiento según la invención, el diámetro de partícula d_{50} de las partículas a modificar está en el margen desde 0,15 hasta 5 mm, de preferencia en el margen desde 0,2 hasta 2 mm, en particular, en el margen desde 0,3 hasta 1 mm.

Los granulados resultantes del procedimiento tienen en particular por lo tanto un diámetro comparativamente grande cuando las partículas a modificar ya son de un diámetro grande, mientras en particular resultan granulados más pequeños cuando las partículas a modificar tienen ya en origen un diámetro más bien pequeño. Teniendo en cuenta el tamaño o respectivamente el diámetro de los granulados resultantes se descubrió que el procedimiento según la invención es ventajoso tanto si los granulados tienen los diámetros de partícula particularmente grandes, por ejemplo con diámetros por encima de 2 a 5 ó hasta 10 mm ó mayores, como también si las partículas son más pequeñas, por ejemplo en el margen desde 0,3 hasta 2 mm o más pequeñas. Debido a la configuración en su mayor parte esférica de los granulados y debido a la uniforme distribución por tamaño de los granos, las ventajas que aparecen son esencialmente independientes del diámetro de las partículas, puesto que la superficie de contacto entre las partículas individuales, es muy pequeña, de manera que se minimizan los indeseables efectos cambiantes y las interacciones entre las partículas individuales.

La distribución por tamaño de los granos se ajusta también libremente, lo cual es una ventaja principal del procedimiento según la invención.

Según el empleo previsto de las partículas que resultan del procedimiento según la invención, puede ser preferido obtener más bien partículas pequeñas. Ventajosamente, las partículas a modificar se escogen más bien pequeñas. Como ejemplo, el tamaño de las partículas puede estar en el margen desde 0,1 hasta 0,4 mm. Las partículas con pequeños diámetros poseen la ventaja de que los productos que las contienen tienen generalmente una alta densidad aparente. Esto conduce de nuevo de manera ventajosa a una notable reducción del volumen del envase. Además, las partículas con un tamaño de grano relativamente pequeño, tienen también la ventaja de que éstas se separan lo más rápidamente posible, como se desea por ejemplo a menudo en los productos de lavado y limpieza. Según la invención, las partículas más bien pequeñas producen en consecuencia de manera ventajosa por un lado altas densidades aparentes y eventualmente una buena dispersibilidad y solubilidad, por ejemplo en la fase de lavado de un polvo de lavado en máquinas de lavado doméstico habituales.

El concepto según la invención ofrece también, con respecto a los granulados muy grandes con un tamaño de grano por ejemplo hasta 5 mm de diámetro o hasta 10 mm de diámetro, incluso ventajas, como por ejemplo, una fácil dosificación del granulado. El usuario tiene por ejemplo la posibilidad de elegir selectivamente los granulados de una determinada composición, los cuales están probablemente coloreados para diferenciarlos, juntarlos y emplearlos.

Cuando la distribución por tamaño del grano de las partículas a modificar es más bien estrecha, esto es ventajoso en el sentido de la invención. Según otra versión preferida de la invención, la relación entre d_{50} y d_{90} de las partículas a modificar, es por lo menos 0,5, de preferencia por lo menos 0,6, ventajosamente por lo menos 0,75 y en particular 0,8, en donde d_{50} representa el valor de la media. El valor de la media se define como aquel tamaño de partícula que tiene el 50 % de la cantidad de partículas por debajo, y el 50 % de la cantidad de partículas por encima. En correspondencia, en el caso de d_{90} , el 90 % de la cantidad de partículas está por debajo del valor, es decir el 10 % de la cantidad de partículas está por encima. La relación d_{50} / d_{90} se aproxima al valor de 1 en distribuciones muy estrechas del tamaño de grano, y respectivamente, en distribuciones amplias está claramente por debajo de 0,5.

Según otra versión preferida de la invención el producto auxiliar del granulado es una espuma de granulación. En conexión con ello se hace referencia expresa a la publicación de la patente alemana DE 101 24 430 A1 de la firma Henkel KGaA. En esta publicación se describe un procedimiento de granulación, en el que un componente fluido se trata con una substancia formadora de gas con lo cual se convierte en espuma y la espuma aparecida se añade seguidamente a un lecho sólido fluidificado colocado en un mezclador. A este respecto, se logra una producción de espuma por debajo de una presión la cual está por encima de la presión de la instalación de granulación.

En el caso de que las partículas a añadir del procedimiento según la invención tengan un diámetro de partícula d_{50} , que sea como máximo de 1 / 12, de preferencia como máximo de 1 / 14, ventajosamente como máximo de 1 / 16, de manera más ventajosa como máximo de 1 / 18, de manera ventajosa como máximo de 1 / 20, de una manera todavía más ventajosa como máximo de 1 / 22, en una manera super ventajosa como máximo de 1 / 24 y en particular como máximo de 1 / 26, del diámetro de partícula d_{50} de las partículas a modificar, se trata entonces de nuevo de una versión preferida de la invención. La reducción del diámetro de partícula d_{50} de la manera descrita, conduce a que en particular se formen granulados / aglomerados de forma esférica. En el caso de que las partículas a añadir del procedimiento según la invención tengan un diámetro de partícula d_{50} que esté en el margen de 3 hasta 50 μm , de preferencia desde 4 hasta 30 μm , ventajosamente desde 5 hasta 20 μm , en particular desde 6 hasta 12 μm , entonces se trata de una particular versión preferida de la invención.

Ventajosamente, la reducción del diámetro de las partículas d_{50} no va tan lejos que las partículas que se añaden sean equivalentes a un polvo. Las partículas que se añaden no son ventajosamente, ningún polvo. De acuerdo con la comprensión general, el polvo es un tipo de harina, es decir una acumulación de partículas sólidas con un tamaño de partícula de preferencia por debajo de 100 nm. Es también ventajoso por razones técnicas de procedimiento que las partículas no caigan por debajo de un determinado tamaño medio. Según una versión preferida de la invención, las partículas a añadir presentan por este motivo un diámetro de partícula d_{50} de preferencia por lo menos de 1 / 100, ventajosamente por lo menos de 1 / 80, de manera más ventajosa por lo menos 1 / 70, de manera ventajosa

por lo menos 1 / 60, de manera todavía más ventajosa por lo menos 1 / 50, de manera superventajosa por lo menos 1 / 40 y en particular por lo menos 1 / 35 del diámetro de partícula d_{50} de las partículas a modificar,

5 Cuando las partículas a modificar tienen menos del 50 % en peso, de preferencia menos del 45 % en peso, ventajosamente menos del 40 % en peso, de manera más ventajosa desde el 15 hasta el 35 % en peso, en particular desde el 20 hasta el 30 % en peso, y las partículas a añadir tengan más del 50 % en peso, de preferencia más del 55 % en peso, ventajosamente más del 60 % en peso, de manera todavía más ventajosa desde el 65 hasta el 85 % en peso, en particular, desde el 70 hasta el 80 % en peso de las sustancias sólidas que participan en el proceso de granulación, entonces se trata de otra versión preferida de la invención.

10 Según una versión muy preferida, las partículas a modificar pueden tener también desde el 5 hasta el 25 % en peso y las partículas a añadir, desde el 75 hasta el 95 % en peso, referidos todos al total de las sustancias sólidas involucradas en el proceso de granulación.

15 Según otra versión preferida de la invención, las partículas a modificar y las partículas a añadir, se obtienen mediante el tamizado de una materia prima, de preferencia de una única materia prima, en donde las partículas a añadir cumplen el criterio del diámetro de partícula según la reivindicación 53 mediante el tamizado de la molienda del material grueso y fino procedente de esta materia prima, de manera que el diámetro de partícula d_{50} de las partículas a añadir esté de preferencia en el margen desde 3 hasta 50 μm .

20 Según otra versión preferida de la invención, las partículas a modificar y una parte de las partículas a añadir, se obtienen por tamizado de un material de base, en forma de polvo o en forma cristalina, o un producto acabado granulado, de preferencia de un único material, en donde las partículas a añadir se obtienen mediante la molienda del material grueso y fino tamizado de este material, y eventualmente se obtienen otras sustancias de manera que el criterio del diámetro de las partículas según la reivindicación 53 se cumpla, en donde el diámetro de partícula d_{50} de las partículas a añadir está de preferencia en el margen desde 3 hasta 50 μm .

30 Cuando el proceso de granulación es tal que las partículas a añadir y el producto auxiliar de granulación se añaden durante un período de tiempo por lo menos de 2, de preferencia por lo menos de 3, de manera ventajosa por lo menos de 4, todavía de manera más ventajosa por lo menos de 5, de manera muy ventajosa por lo menos de 6 minutos, en donde de preferencia no se sobrepasa un período de tiempo de 50 minutos, de manera ventajosa de 40 minutos, de manera ventajosa de 30 minutos, de manera todavía más ventajosa de 20 minutos, en particular de 16 minutos, entonces se trata de otra versión preferida de la invención.

35 Otra versión preferida es aquella en la que el proceso de granulación es tal que las partículas a añadir y el producto auxiliar de granulación se añaden y se granulan durante un periodo de tiempo de un máximo de 5 minutos, ventajosamente de un máximo de 3 minutos, de manera ventajosa de un máximo de 2 minutos, todavía de manera más ventajosa de un máximo de 1 minuto y en particular de un máximo de 30 segundos.

40 Según otra versión preferida de la invención, en otro paso de procedimiento, se seca el granulado, de preferencia en un lecho fluidizado, y / o se enfría, así como ventajosamente se elimina el polvo antes o después de este paso de procedimiento.

45 Según otra versión preferida de la invención, las partículas a añadir tienen un tamaño de partícula bastante uniforme, en donde la distribución de tamaños del grano de estas partículas es tal que la relación entre d_{50} y d_{90} de las partículas a añadir es por lo menos de 0,5, de preferencia por lo menos de 0,6, en particular por lo menos de 0,75, en donde d_{50} representa el valor medio.

50 Un procedimiento según la invención, en el cual los granulados preparados, de preferencia después del secado, se tamizan para separar los granos del tamaño deseado de los granos de tamaño grande, y / o se clasifican, en donde los granos grandes y los componentes finos después de esto:

55 a) se someten a un proceso de molienda, de manera que estas partículas después de la molienda tienen un diámetro de partícula d_{50} el cual es como máximo una décima parte del diámetro de partícula d_{50} de las partículas a modificar, en donde las partículas resultantes tengan de preferencia un diámetro de partícula d_{50} desde 3 μm a 50 μm , y a continuación

b) estas partículas, como partículas a añadir, son conducidas de nuevo al mezclador / granulador, y constituyen igualmente otra versión preferida de la invención.

60 El producto original del procedimiento consiste en granos de tamaño normal, granos grandes y granos pequeños (partículas finas), en donde de todas formas la proporción de granos de tamaño grande y la proporción de granos de tamaño pequeño son despreciables. La expresión tamaño normal designa aquel granulado obtenido, cuyo tamaño o respectivamente diámetro, es el deseado. Este margen de tamaño es un margen individual que se orienta a las necesidades del usuario y puede ser escogido según las condiciones de las correspondientes exigencias. En el caso de los granos de gran tamaño se trata de aquel granulado obtenido que por contraste es demasiado grueso, es decir demasiado grande. En el caso del núcleo de tamaño pequeño (parte fina), se trata de aquel granulado que es

demasiado fino o respectivamente demasiado pequeño. Es una ventaja del procedimiento según la invención, el que el grano de tamaño grande y el grano de tamaño pequeño, ya en el producto de procedimiento original constituyan solamente una proporción insignificante.

5 Un procedimiento según la invención el cual comprende los pasos de:

- a) Un proceso de tamizado para la separación de un material en forma de partículas en gran parte uniforme, de aquí en adelante llamadas partículas a modificar, de granos de tamaño grande y partes finas, a partir de un material de partida
- 10 b) Molienda del grano de tamaño grande y de las partículas finas separados, eventualmente con adición de otros componentes, hasta por lo menos una décima parte del diámetro de las partículas a modificar o más pequeñas, para obtener las partículas a añadir, de manera que éstas, de preferencia, tengan un diámetro de partícula d_{50} desde 3 hasta 50 μm
- 15 c) Granulación / aglomeración de las partículas a modificar con la adición de las partículas a añadir y el producto auxiliar de granulación, en un mezclador / granulador
- d) Secado y / o enfriado del granulado / aglomerado en un lecho fluidizado
- e) Separación de los granos de tamaño deseado de los granos de tamaño grande y de las partes finas, mediante tamizado y / o clasificación
- 20 f) Transporte de los granos de gran tamaño y de las partes finas a un molino, y molienda de estas partículas hasta un diámetro de partícula d_{50} , el cual es como máximo una décima parte del diámetro de partícula d_{50} de las partículas a modificar, de manera que de preferencia el diámetro de las partículas d_{50} es desde 3 hasta 50 μm , y a continuación
- g) Recirculación de las partículas molidas, como partículas a añadir al mezclador / granulador

25 el cual es otra versión preferida de la invención.

Es de una particular importancia el objetivo de la presente invención del margen de tamaño de las partículas de los productos de lavado y / o limpieza.

30 Según otra versión preferida de la invención, los granulados a modificar comprenden los granulados a añadir y / o las sustancias del contenido del producto auxiliar de granulación, en el margen de tamaño de las partículas de los productos de lavado y / o limpieza.

35 Cuando los granulados a modificar y / o los granulados a añadir son productos en polvo de torre de secado (productos secados por pulverización) y / o productos resultantes de tecnologías distintas de la torre de secado (es decir, productos que no son productos directos del secado por pulverización), de preferencia resultantes de la granulación en granuladores de tambor, de platos, en un mezclador y granuladores de lecho fluidizado, o surgen de los mismos, de preferencia proceden del mismo proceso, entonces se trata de nuevo de otra versión preferida de la invención.

40 Las partículas a modificar y / o las partículas a añadir, pueden de preferencia, obtenerse también mediante extrusión, en particular de preferencia mediante el empleo de una extrusionadora de dos ejes. A este respecto se mezclan en primer lugar las materias primas previstas para las correspondientes partículas, y a continuación se homogeneizan en la extrusionadora y se plastifican. Mediante el cortado de la masa extrusionada en el cabezal de la extrusionadora, pueden obtenerse por ejemplo, partículas preformadas. Procedimientos de extrusión adecuados según la invención, se conocen ya en el estado actual de la técnica.

45 La obtención de las partículas a modificar y / o de las partículas a añadir, de preferencia con una composición definida, puede efectuarse en el sentido más amplio y muy en general, según un procedimiento de por sí ya conocido, es decir, las partículas a emplear pueden obtenerse por ejemplo, según sea necesario, mediante pulverización y subsiguiente compactado en seco, mediante granulación, aglomeración por pulverización o mediante extrusión.

50 De preferencia, las partículas a modificar y / o las partículas a añadir, pueden en un paso de procedimiento anterior al procedimiento según la invención, ser redondeadas. En particular, las partículas a modificar y / o las partículas a añadir, se redondean con ayuda de un llamado esferonizador, un tambor giratorio, un tambor de gragear o un disco de gragear.

55 En una versión preferida, se trata en el caso de las partículas a modificar y / o de las partículas a añadir, de las que se obtuvieron por el llamado procedimiento de aglomeración por pulverización. En el procedimiento de aglomeración por pulverización, las partículas que van a utilizarse, se aglomeran simultáneamente en un lecho fluidizado, y se secan. Mediante la aplicación de remolinos a las sustancias así como mediante el movimiento de las partículas resultan unas partículas muy compactas y redondas, las cuales muy ventajosamente en el procedimiento según la invención pueden procesarse adicionalmente.

65

Según otra versión preferida de la invención, los granulados preparados (como productos del procedimiento según la invención) tienen esencialmente un factor medio de forma, por lo menos de 0,77, de preferencia por lo menos de 0,79, ventajosamente por lo menos de 0,81, de manera más ventajosa por lo menos de 0,83, de manera ventajosa por lo menos de 0,85, en particular, por lo menos de 0,87.

5 "Esencialmente" significa aquí en particular que por lo menos un 80 %, de preferencia por lo menos un 90 % y todavía de manera ventajosa, por lo menos un 95 % del granulado preparado tienen el factor de forma recién citado. En el caso de los granulados preparados se trata del conjunto de granos de tamaño deseado, el grano de tamaño más grande y el grano de tamaño más pequeño (partes finas), lo cual demuestra que la proporción de tamaño grande y la de tamaño pequeño (partes finas) son despreciables.

15 El factor de forma (shape factor) en el sentido de la presente invención puede determinarse con precisión mediante modernas técnicas de medición de partículas con un procesado digital de imágenes. Puede efectuarse un análisis de forma de partículas típico, como por ejemplo el sistema Camsizer® de tecnología Retsch o también el Ke Sizer® de la firma Kemira, el cual se basa en que las partículas o respectivamente la carga a granel se irradia con una fuente de luz y captura las partículas como superficies de proyección, las digitaliza y las procesa con la técnica del ordenador. La determinación de la curvatura de la superficie se efectúa mediante un procedimiento óptico de medición, con el cual se determina el "Schattenwurf" (las sombras) de las partes a investigar y se calcula el correspondiente factor de forma. El principio que está en el fundamento para la determinación del factor de forma ha sido descrito por Gordon Rittenhouse en "A visual method of estimating two-dimensional sphericity" ("Un método visual para la estimación de la esfericidad en dos dimensiones"), en el Journal of Sedimentary Petrology vol. 13, nº 2, páginas 79-81.

25 Los límites de medición de este procedimiento óptico de análisis son de 15 µm ó respectivamente 90 mm. Los valores numéricos para d_{50} y d_{90} pueden obtenerse igualmente mediante el procedimiento de medición antes citado.

30 Otra versión preferida de la invención consiste en que como producto final del procedimiento están los granulados preparados en una distribución por tamaño de grano lo más uniforme posible, es decir, la relación entre d_{50} y d_{90} es lo más alta posible. En una versión particularmente preferida, la relación entre d_{50} y d_{90} es por lo menos de 0,5, de preferencia por lo menos de 0,6, ventajosamente por lo menos de 0,75, de manera más ventajosa por lo menos de 0,8.

35 Una versión preferida lo constituye un procedimiento en el cual el primer producto de procedimiento resultante del procedimiento, se emplea de nuevo como partículas a modificar en el paso de granulación, para producir un granulado más grande y / o más redondo.

40 En otra versión preferida según la invención, los granulados preparados para la estabilización adicional, están provistos de un revestimiento parcial o completo, eventualmente de varias capas, de un material polímero soluble en agua por lo menos parcialmente. Los compuestos inorgánicos son igualmente apropiados. Los polímeros adecuados son ya conocidos en el estado actual de la técnica, e igualmente son apropiados los compuestos inorgánicos.

45 En otra versión preferida según la invención, el procedimiento se caracteriza porque se efectúa por lo menos parcialmente, de preferencia en todos los pasos, a temperaturas elevadas, las cuales en particular están en el margen de 15 a 75 °C, de preferencia ≥ 20 °C, ventajosamente ≥ 25 °C, en particular en el margen de 28-40 °C. Un margen de temperatura apropiado para la granulación / aglomeración es de 25-35 °C, y para procesos de molienda es de 40-45 °C, los cuales se logran introduciendo aire atemperado.

50 En otra versión preferida de la invención, el procedimiento se caracteriza porque, se efectúa libre de enzimas, lo cual en el sentido de la invención significa que el granulado / aglomerado resultante contiene menos de un 5 % en peso de enzimas, referido al total del agregado / aglomerado. En particular, se trabaja totalmente libre de enzimas, de manera que el granulado / aglomerado resultante está también totalmente libre de enzimas, es decir contiene un 0 % en peso de enzimas, referido al total de granulado / aglomerado

55 Según la invención es además ventajoso, revestir los granulados con una cubierta de finas sustancias sólidas, a saber, para eliminar la producción de polvo o por ejemplo, para lograr una protección. La elección de dichas sustancias sólidas finas se efectúa teniendo en cuenta la naturaleza del granulado y su finalidad de empleo. Así son apropiados por ejemplo, en los granulados del margen de los productos de lavado y / o limpieza, los productos que eliminan la producción de polvo, los cuales contienen de preferencia zeolitas con partículas muy finas y / o sílice, en particular sílice hidrófoba.

60 Como ya se ha mencionado, el procedimiento según la invención es excelentemente apropiado para la obtención de los correspondientes productos de lavado y / o limpieza.

65 A este respecto, el granulado puede contener de preferencia todos los componentes necesarios para un producto de lavado y / o limpieza comúnmente disponibles de manera que un tal granulado ya representa por si mismo un producto de lavado y / o limpieza independiente, de

pleno derecho y funcional. Un granulado de un producto según la invención para el lavado y / o limpieza es pues de preferencia un producto de lavado y limpieza de pleno derecho.

Igualmente es preferido sin embargo también que el granulado contenga solamente un determinado o varios determinados componentes del producto de lavado y / o limpieza. Un tal granulado preparado según la invención no sería entonces ningún producto de lavado y / o limpieza, independiente, de pleno derecho y funcional, sino más bien un componente del producto de lavado y / o limpieza. Un tal granulado sería entonces para mezclar con los otros componentes habituales, los cuales son necesarios para la formación de un producto de lavado y / o limpieza. Es preferido en tal caso que, cuando por lo menos 2 ó varios granulados preparados según la invención se mezclen para dar un producto de lavado y / o limpieza, y el producto de lavado y / o limpieza resultante, que cumple con todos los requisitos, conste solamente de este granulado preparado según la invención, en donde los diferentes granulados se presentan de preferencia en diferentes colores.

En el marco de la presente invención, con la expresión de "granulados de productos de lavado y limpieza", se entienden tanto los productos de lavado y / o limpieza como los componentes de los productos de lavado y limpieza.

Los granulados del producto de lavado y / o limpieza obtenidos por el procedimiento según la invención, contienen componentes que se escogen de preferencia entre el grupo formado por: tensioactivos, substancias odoríferas, colorantes, enzimas, estabilizadores de enzimas, substancias estructurales, substancias para el ajuste del pH, blanqueantes, activadores del blanqueo, substancias para repeler la suciedad, blanqueadores ópticos, inhibidores del agrisamiento, auxiliares de la disgregación, componentes habituales y / o mezclas de los mismos. Además pueden citarse otras substancias que no se han mencionado aquí explícitamente, pero que sin embargo, son conocidas por el experto en el estado actual de la técnica, substancias componentes de los productos de lavado y / o limpieza en las cantidades habituales de los componentes de los granulados de los productos de lavado y / o limpieza a obtener según la invención.

A continuación se describen con más detalle algunos componentes de los productos de lavado y / o limpieza, particularmente apropiados. Estos componentes pueden estar contenidos ellos mismos en los granulados de los productos de lavado y / o limpieza en los correspondientes ingredientes que eventualmente pueden añadirse a los granulados de los productos de lavado y / o limpieza, en tanto sean necesarios para obtener un producto de lavado y / o limpieza completo.

Como tensioactivos pueden emplearse para la obtención según la invención del granulado de los productos de lavado y / o limpieza, tensioactivos aniónicos, catiónicos, anfóteros y niotensioactivos.

Pueden emplearse por ejemplo tensioactivos aniónicos del tipo de los sulfonatos y sulfatos. Como tensioactivos del tipo de los sulfonatos entran en consideración a este respecto, los alquilbenzolsulfonatos de 9 a 13 átomos de carbono, los oleinsulfonatos, es decir las mezclas de alquen- e hidroxialcansulfonatos así como disulfonatos, como por ejemplo las monoolefinas de 12 a 8 átomos de carbono con un doble enlace situado en el extremo o al interior obtenidos mediante sulfonación con trióxido de azufre en forma de gas, y subsiguiente hidrólisis alcalina o ácida de los productos de sulfonación. Son apropiados también los alcansulfonatos los cuales se obtienen a partir de los alcanos de 12 a 18 átomos de carbono por ejemplo mediante sulfocloración o sulfooxidación con subsiguiente hidrólisis o respectivamente de neutralización. Igualmente son apropiados también los ésteres de los ácidos α -sulfograsos (estersulfonatos), por ejemplo los ésteres metílicos α -sulfonados de los ácidos grasos hidrogenados de coco, semilla de palma o de sebo. También son apropiados los productos de la sulfonación de ácidos grasos insaturados, por ejemplo el ácido oleico, en pequeñas cantidades, de preferencia en cantidades no superiores aproximadamente desde un 2 hasta un 3 % en peso. En particular, se prefieren los ésteres de alquilo de los ácidos α -sulfograsos, los cuales tiene una cadena alquílica no superior a los 4 átomos de carbono en el grupo éster, por ejemplo el éster metílico, el éster etílico, el éster propílico y el éster butílico. Con particular ventaja se emplea el éster metílico de los ácidos α -sulfograsos (MES), pero también se emplean sus disales saponificadas.

Otros tensioactivos aniónicos apropiados son los ésteres de glicerina de los ácidos grasos. Bajo la denominación de ésteres de glicerina de los ácidos grasos se entienden los mono, di y triésteres así como sus mezclas, obtenidos mediante la esterificación de una monoglicerina con 1 hasta 3 moles de ácido graso o mediante la transesterificación de triglicéridos con 0,3 hasta 2 moles de glicerina. Son preferidos los ésteres de glicerina de ácidos grasos sulfatados en donde los productos sulfatados se obtienen de ácidos grasos saturados con 6 hasta 22 átomos de carbono, por ejemplo, el ácido caprónico, el ácido caprílico, el ácido cáprico, el ácido mirístico, el ácido láurico, el ácido palmítico, el ácido esteárico o el ácido behénico.

Como sulfato de alqu(en)ilo se prefieren las sales alcalinas y en particular las sales de sodio de los semiésteres del ácido sulfúrico, de los alcoholes grasos de 12 a 18 átomos de carbono, por ejemplo del alcohol graso de coco, del alcohol graso de sebo, del alcohol laurílico, del alcohol mirístico, del alcohol cetílico o del alcohol esteárico o los oxoalcoholes de 10 a 20 átomos de carbono, y aquellos semiésteres de alcoholes secundarios con estas longitudes de cadena. Además, son preferidos los sulfatos de alqu(en)ilo de las longitudes de cadenas citadas, los cuales contienen un radical alquilo de cadena lineal, obtenido de una base petroquímica, el cual posee un comportamiento de disgregación análogo a los compuestos apropiados a base de materias primas químicas grasas.

5 Como otros tensioactivos aniónicos, entran en consideración los derivados de los ácidos grasos de los aminoácidos, por ejemplo de la N-metil-aurina (tauridos) y / o de la N-metilglicina (sarcósidos). En particular, son preferidos a este respecto los sarcósidos o respectivamente los sarcosinatos, y entre los mismos ante todo los sarcosinatos de ácidos grasos superiores y eventualmente una vez o varias veces no saturados, como por ejemplo el sarcosinato de oleilo.

10 Como otros tensioactivos aniónicos entran en consideración particularmente los jabones. Son apropiados los jabones de ácidos grasos saturados como las sales del ácido láurico, del ácido mirístico, del ácido palmítico, del ácido esteárico, del ácido erúcido hidrogenado, y del ácido behénico, así como en particular las sales de ácidos grasos naturales, por ejemplo de los ácidos grasos de coco, de los ácidos grasos de semilla de palma, o de los ácidos grasos de sebo, y las mezclas derivadas de los jabones.

15 Los tensioactivos aniónicos incluyendo los jabones, puede estar presentes en forma de sus sales de sodio, de potasio o de amonio así como las sales solubles de bases orgánicas como la mono, di o trietanolamina. De preferencia, los tensioactivos aniónicos están presentes en forma de sus sales de sodio o de potasio, en particular, en forma de la sal de sodio.

20 Los tensioactivos aniónicos están contenidos en los granulados de los productos de lavado y / o limpieza, de preferencia en cantidades desde un 1 hasta un 30 % en peso y en particular en cantidades desde un 5 hasta un 25 % en peso.

25 Pueden utilizarse también ésteres alquílicos de ácidos grasos alcoxilados, de preferencia etoxilados o etoxilados y propoxilados, de preferencia de 1 a 4 átomos de carbono en la cadena alquílica, en particular el éster metílico de ácido graso. Como niotensioactivos son preferidos el éster metílico del ácido graso de 12 a 18 átomos de carbono con un promedio de 3 a 15 grupos EO, y en particular se prefiere un promedio de 5 a 12 grupos EO. En particular pueden emplearse los ésteres metílicos de ácidos grasos de 12 a 18 átomos de carbono con 10 hasta 12 grupos EO.

30 Otra clase de tensioactivos no iónicos que pueden emplearse ventajosamente para la obtención según la invención de granulados para productos de lavado y / o limpieza, son los alquilpoliglicósidos (APG). Alquilpoliglicósidos que pueden emplearse pertenecen a la fórmula general $RO(G)_z$, en la cual R presenta un radical alifático, lineal o ramificado, saturado o sin saturar, con un radical metilo ramificado en la posición 2, de 8 a 22 átomos de carbono, de preferencia de 12 a 18 átomos de carbono, y G representa el símbolo de una unidad de glicosa de 5 ó 6 átomos de carbono, de preferencia glucosa. El grado de glicosidación z está entre 1,0 y 4,0, de preferencia entre 1,0 y 2,0 y particularmente entre 1,1 y 1,4.

35 También son apropiados los tensioactivos no iónicos del tipo de los aminóxidos, por ejemplo el N-cocoalquil-N,N-dimetilaminóxido, el N-seboalquil-N,N-dihidroxietilaminóxido, y las alcanolaminas de ácido graso, pueden ser apropiados para la obtención según la invención de los granulados de los productos de lavado y / o limpieza.

40 Como otros tensioactivos entran en consideración para la obtención según la invención de los granulados para los productos de lavado y / o limpieza, los llamados tensioactivos Gémini. Con esta denominación se comprenden en general aquellos compuestos que poseen dos grupos hidrófilos y dos grupos hidrófobos por molécula. Estos grupos están por regla general, separados entre sí por los llamados "separadores". Estos separadores son por regla general una cadena de carbono, suficientemente larga para que los grupos hidrófilos tengan la suficiente distancia para que puedan actuar independientemente entre sí. Esta clase de tensioactivos se caracterizan en general por una concentración crítica excepcionalmente pequeña de micelas y por la capacidad de reducir fuertemente la tensión superficial del agua. En casos excepcionales se comprenden bajo la expresión de tensioactivos Gémini no solamente los tensioactivos dímeros sino también los tensioactivos trímeros.

45 Los tensioactivos Gémini para la obtención según la invención de productos granulados de lavado y / o limpieza son por ejemplo, las mezclas de hidroxiéteres sulfatados o bis-sulfatos de alcoholes dímeros y tris-sulfatos de alcoholes trímeros, y los etersulfatos de los mismos. Los éteres mixtos dímeros y trímeros con los grupos finales cerrados se caracterizan en particular por su bi-y multifuncionalidad. Así, los tensioactivos citados con los grupos finales cerrados poseen buenas propiedades reticulares por lo que son pobres en espuma, de manera que son apropiados en particular para el empleo en los procedimientos de lavado y / o limpieza en máquina.

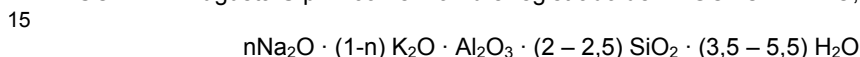
50 Los granulados de productos de lavado y / o limpieza que se obtienen según la invención pueden contener incorporados como sustancia estructural o respectivamente adyuvante, todos los productos habituales en el lavado y / o limpieza, en particular en los productos de lavado, en particular las zeolitas, los silicatos, los carbonatos, la sosa, los coadyuvantes orgánicos y también los fosfatos. Para evitar la particular redeposición de residuos sobre los textiles, es particularmente ventajoso utilizar adyuvantes que sean completamente solubles en agua, como la sosa o similares.

55 Los silicatos de sodio cristalinos, estratiformes, apropiados, poseen la fórmula general $NaMSi_xO_{2x+1}H_2O$, en donde M significa sodio o hidrógeno, x es un número desde 1,9 hasta 4 e y es un número desde 0 hasta 20, y valores

preferentes para x son 2, 3 ó 4. Los silicatos preferidos cristalinos estratiformes de la fórmula mencionada anteriormente son aquellos en los cuales M es sodio y x tiene los valores 2 ó 3. En particular se prefieren tanto los β - como los δ -disilicatos de sodio $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$.

5 Pueden emplearse también los silicatos de sodio amorfos con un módulo $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ desde 1:2 hasta 1: 3,3, de preferencia desde 1:2 hasta 1:2,8, y en particular desde 1:2 hasta 1:2,6. En particular son preferidos los silicatos amorfos.

10 Una zeolita contenida que puede emplearse, de cristales finos, sintética, y unida al agua, es de preferencia la zeolita A y / o la zeolita P. Como zeolita P es particularmente preferida la zeolita MAP® (producto registrado de la firma Crosfield). Son preferidos sin embargo también la zeolita X así como las zeolitas A, X y / o P. Pueden adquirirse comercialmente y pueden emplearse en el marco de la presente inversión de preferencia también, un co-cristalizado de zeolita X y zeolita A (aproximadamente un 80 % en peso de zeolita X), la cual puede adquirirse de la firma CONDEA Augusta S.p.A. con el nombre registrado de VEGOBOND AX®, y corresponde a la fórmula:



20 Las zeolitas apropiadas se caracterizan por tener un tamaño de partícula medio inferior a 10 μm (distribución de volúmenes; método de medición: contador Coulter), y contener de preferencia desde un 18 hasta un 22 % en peso, en particular desde un 20 hasta un 22 % en peso de agua combinada.

25 El contenido de granulado con zeolita obtenido según la invención contiene según una versión, hasta un 60 % en peso, ventajosamente hasta un 40 % en peso y todavía más ventajosamente, hasta un 30 % en peso, en donde puede ser todavía más ventajoso cuando contiene un máximo de un 15 % en peso, de preferencia un máximo de un 12 % en peso, en particular un máximo de un 10 % en peso referidos cada vez a la substancia activa anhidra, por ejemplo desde un 1 hasta un 8 % en peso, o desde un 0 hasta un 5 % en peso. En una versión particularmente preferida los granulados obtenidos según la invención están exentos de zeolita.

30 Naturalmente es posible también el empleo de fosfatos en general ya conocidos como substancias adyuvantes, en tanto dicho empleo no deba suprimirse por razones ecológicas. Son apropiadas en particular las sales de sodio de los ortofosfatos, de los pirofosfatos y en particular de los tripolifosfatos. De preferencia, los granulados según la invención son no solamente pobres en zeolita sino también en fosfato. Así, el contenido en fosfato es ventajosamente un máximo de un 15 % en peso, de preferencia un máximo de un 12 % en peso, en particular un máximo de un 10 % en peso, por ejemplo desde un 1 hasta un 8 % en peso o desde un 0 hasta un 5 % en peso.

35 Muy particularmente preferidos son los granulados exentos tanto de zeolita como de fosfato.

40 Como coadyuvantes orgánicos pueden estar contenidos en los granulados de los productos de lavado y / o limpieza, en particular los policarboxilatos / ácidos policarboxílicos, los policarboxilatos polímeros, el ácido asparagínico, los poliactatos, las dextrinas, otros coadyuvantes orgánicos (ver más adelante) así como los fosfonatos. Estas clases de substancias se describirán a continuación.

45 Substancias estructurales orgánicas que pueden emplearse son por ejemplo los ácidos policarboxílicos que pueden emplearse en forma de sus sales de sodio, en donde con la denominación de ácidos policarboxílicos se entienden aquellos ácidos carboxílicos que tienen más de una función ácida. Por ejemplo, son éstos el ácido cítrico, el ácido adípico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido málico, el ácido tartárico, el ácido maleico, el ácido fumárico, los ácidos del azúcar, los ácidos aminocarboxílicos, el ácido nitrilotriacético (NTA), en tanto su empleo no esté prohibido por razones ecológicas, así como mezclas de los mismos. Las sales preferidas son las sales de los ácidos policarboxílicos como el ácido cítrico, el ácido adípico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido tartárico, los ácidos del azúcar y mezclas de los mismos

50 También pueden emplearse los ácidos en sí mismos. Los ácidos poseen junto a su acción típicamente adyuvante también la propiedad de ser un componente de acidez y sirven por ello también para el ajuste de un valor pequeño y mediano del pH de los productos de lavado y / o limpieza. En particular deben citarse a este respecto el ácido cítrico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido glucónico y cualesquiera mezclas de los mismos.

55 Como adyuvantes, son apropiados otros policarboxilatos polímeros, los cuales son por ejemplo las sales de metal alcalino del ácido poliacrílico o del ácido polimetacrílico, por ejemplo los que tienen un peso molecular relativo desde 500 hasta 70000 g / mol.

60 En el caso de las masas moleculares mencionadas de los policarboxilatos polímeros, se trata en el sentido del presente escrito de una masa molar media M_w , de la forma ácida correspondiente, que ha sido determinada fundamentalmente mediante cromatografía de permeación sobre gel (GPC), en donde se ha empleado un detector de UV. La medición tuvo lugar frente a un estándar externo de ácido poliacrílico, el cual en base a su estructura análoga a la de los polímeros investigados proporciona unos valores realistas del peso molar. Estos datos difieren

65 claramente de los datos del peso molar mediante los cuales los ácidos poliestirensulfónicos se emplean como

standard. Las masas molares medidas frente a los ácidos poliesirensulfónicos son por regla general claramente superiores a las masas molares mencionadas en este documento.

5 Polímeros adecuados son en particular los poliacrilatos, los cuales de preferencia presentan una masa molecular de 2000 hasta 20000 g / mol. Debido a su superior solubilidad pueden ser preferidos en este grupo de nuevo los poliacrilatos de cadena corta, que tienen una masa molar desde 2000 hasta 10000 g / mol, y con particular preferencia desde 3000 hasta 5000 g / mol.

10 Son apropiados además, los policarboxilatos, en particular los del ácido acrílico con el ácido metacrílico y los del ácido acrílico o el ácido metacrílico con el ácido maleico. Como particularmente adecuados se han acreditado los copolímeros del ácido acrílico con el ácido maleico, los cuales contienen desde un 50 hasta un 90 % en peso de ácido acrílico y desde un 50 hasta un 10 % en peso de ácido maleico. Sus masas moleculares relativas referidas al ácido libre son por regla general desde 2000 hasta 70000 g / mol, de preferencia desde 20000 hasta 50000 g / mol y en particular desde 30000 hasta 40000 g / mol.

15 Particularmente preferidos son también los polímeros biológicamente degradables de más de dos diferentes unidades monoméricas, por ejemplo aquellos que como monómeros contienen sales del ácido acrílico y del ácido maleico así como alcohol vinílico o respectivamente derivados del alcohol vinílico, o como monómeros, sales del ácido acrílico y del ácido 2-alquilalilsulfónico así como derivados de azúcares.

20 Otros copolímeros preferidos son aquellos en los que como monómeros tienen de preferencia acroleína y ácido acrílico / sales del ácido acrílico o respectivamente acroleína y acetato de vinilo.

25 Igualmente deben mencionarse como otras sustancias adyuvantes preferidas los polímeros de los ácidos aminodicarboxílicos, sus sales o sus sustancias precursoras. Son particularmente preferidos los ácidos poliasparagínicos o respectivamente sus sales y derivados, los cuales junto con las propiedades del coadyuvante también presentan un efecto estabilizante al blanqueo.

30 Otras sustancias adyuvantes apropiadas son los poliacetatos, los cuales pueden ser obtenidos por reacción de los dialdehidos con los ácidos poliolicarboxílicos, los cuales presentan desde 5 hasta 7 átomos de carbono y por lo menos 3 grupos hidroxilo. Los poliacetatoa preferidos se obtienen de los dialdehidos con glioxal, aldehido glutárico, aldehido tereftálico, así como sus mezclas y de ácidos policarboxílicos con ácido glucónico y / o ácido glucoheptónico.

35 Otras sustancias adyuvantes orgánicas apropiadas son las dextrinas, por ejemplo, los oligómeros o respectivamente los polímeros de los hidratos de carbono, los cuales pueden ser obtenidos mediante hidrólisis parcial de los almidones. La hidrólisis puede efectuarse según procedimientos habituales, por ejemplo con un catalizador ácido o con un catalizador enzimático. De preferencia se trata de productos de hidrólisis con una masa molar media en el margen de 400 hasta 500000 g / mol. A este respecto se prefiere un polisacárido con un equivalente de dextrosa (DE) en el margen desde 0,5 hasta 40, en particular desde 2 hasta 30, en donde DE es una medida habitual para el efecto reductor de un polisacárido en comparación con la dextrosa, la cual posee un DE de 100. Pueden utilizarse tanto las maltodextrinas con un DE entre 3 y 20, como los jarabes secos de glucosa con un DE entre 20 y 37 así como también las llamadas dextrinas amarillas y las dextrinas blancas con una masa molar alta en el margen desde 2000 hasta 30000 g / mol.

45 En los derivados oxidados de este tipo de dextrinas se trata de sus productos de reacción con productos oxidantes, los cuales son capaces de oxidar por lo menos una función alcohólica del anillo de sacárido en una función de ácido carboxílico. Un producto oxidado en el carbono 6 del anillo de sacárido puede ser particularmente ventajoso.

50 Una dextrina preferida está descrita en la solicitud de patente británica 94 19 091. En los derivados oxidados de este tipo de dextrinas, se trata de sus productos de reacción con productos oxidantes, los cuales son capaces de oxidar por lo menos una función alcohólica del anillo de sacárido en una función de ácido carboxílico. Esta clase de dextrinas oxidadas y el procedimiento de su obtención son ya conocidos. Un producto oxidado en el carbono 6 del anillo de sacárido puede ser particularmente ventajoso.

55 También los oxidisuccinatos y otros derivados de los disuccinatos, de preferencia el disuccinato de etilendiamina, son otros coadyuvantes apropiados. A este respecto, se emplea el N,N'-disuccinato de etilendiamina (EDDS), de preferencia en forma de su sal de sodio o magnesio. Además son preferidos en esta conexión también el disuccinato de glicerina y el trisuccinato de glicerina como se describen por ejemplo en las memorias de las patentes americanas US 4 524 009 y US 4 639 325.

60 Otros coadyuvantes orgánicos que pueden emplearse son por ejemplo los ácidos hidroxicarboxílicos acetilados o respectivamente sus sales, los cuales eventualmente también pueden estar presentes en forma de lactona y los cuales contienen por lo menos 4 átomos de carbono y por lo menos un grupo hidroxilo así como máximo dos grupos ácido. Esta clase de coadyuvantes son ya conocidos.

Otra clase de sustancias con propiedades coadyuvantes la constituyen los fosfonatos. A este respecto se trata en particular de los hidroxialcanfosfonatos o respectivamente de los aminoalcanfosfonatos. Entre los hidroxialcanfosfonatos, el 1-hidroxi-2,2,2-trifluoroetilano-1,1-difosfonato (HEDP) es de una particular importancia como coadyuvante. Se emplea de preferencia como sal de sodio, en donde la sal disódica tiene reacción neutra y la sal tetrasódica tiene reacción alcalina (pH 9). Como aminoalcanfosfonatos entran en cuestión de preferencia el etilendiamintetrametilfosfonato (EDTMP), el dietilentriaminopentametilfosfonato (DTPMP) así como sus homólogos superiores. Se emplean de preferencia en forma de las sales de sodio de reacción neutra, por ejemplo como la sal hexasódica del EDTMP ó respectivamente como la sal heptasódica y octasódica del DTPMP. Como adyuvante del tipo de los fosfonatos se emplea de preferencia el HEDP. Los aminoalcanfosfonatos poseen además una excelente capacidad de unirse a los metales pesados. Por consiguiente, en particular cuando los productos de lavado y / o limpieza contienen también blanqueantes, puede preferirse emplear los aminoalcanfosfonatos, en particular el DTPMP, ó emplear mezclas de los citados fosfonatos para la obtención de los granulados.

Además todos los compuestos que están en situación de formar complejos con los iones alcalinotérreos, pueden emplearse como coadyuvantes.

Otras sustancias adyuvantes apropiadas para la obtención de granulados de productos de lavado y/o limpieza según la invención son los productos de oxidación de los poliglucosanos que contienen grupos carboxilos y / o sus sales solubles en agua. Eventualmente son apropiados también los oligosacáridos oxidados.

Otras sustancias adyuvantes apropiadas para la obtención según la invención de los granulados de los productos de lavado y / o limpieza son los poliactatos, los cuales pueden obtenerse por reacción de los dialdehidos con los ácidos poliols-carboxílicos, los cuales tienen desde 5 hasta 7 átomos de carbono y por lo menos 3 grupos hidroxilo. Los poliactatos preferidos se obtienen a partir de los dialdehidos como el glioxal, el glutaraldehido, el tereftalaldehído, así como sus mezclas, y de los ácidos poliols-carboxílicos como el ácido glucónico y / o el ácido glucoheptónico.

Para disminuir el valor del pH de los productos de lavado y / o limpieza, en particular de los productos de lavado, los granulados obtenidos según la invención pueden también contener sales ácidas o sales ligeramente alcalinas. Son preferidos a este respecto como componentes acidificantes, los bisulfatos y / o los bicarbonatos o los ácidos policarboxílicos orgánicos, los cuales al mismo tiempo pueden también emplearse como sustancias adyuvantes. En particular es preferido el empleo del ácido cítrico.

Los granulados de productos de lavado y / o limpieza obtenidos según la invención pueden también contener blanqueantes. Entre los blanqueantes, tienen una particular importancia, los compuestos que generan H₂O₂ con el agua, a saber el perborato de sodio tetrahidrato y el perborato de sodio monohidrato. Otros blanqueantes que pueden utilizarse son por ejemplo el percarbonato de sodio, los peroxipirofosfatos, los citratoperhidratos así como las sales de perácidos o los perácidos que liberan H₂O₂ como por ejemplo, los perbenzoatos, los peroxoftalatos, el ácido diperezelaico, el ftaloiminoperácido o el diperdodecandiácido.

Pueden emplearse también blanqueantes del grupo de los blanqueantes orgánicos para la obtención de granulados de productos de lavado y / o limpieza. Los blanqueantes orgánicos típicos son los diacilperóxidos como por ejemplo el dibenzoilsuperóxido. Otros blanqueantes orgánicos típicos son los peroxiácidos, en donde como ejemplos deben citarse los alquilperoxiácidos y los arilperoxiácidos.

Representantes preferidos son (a) los ácidos peroxibenzoicos y sus derivados sustituidos en el anillo, como por ejemplo, los ácidos alquileroxibenzoicos, pero también los ácidos peroxi- α -naftoicos y los monoperftalatos de magnesio, (b) los peroxiácidos alifáticos o los peroxiácidos alifáticos sustituidos, como por ejemplo el ácido peroxiláurico, el ácido peroxiesteárico, el ácido ϵ -ftalimido-peroxicaprónico [ftaloiminoperoxihexanácido (PAP)], el ácido o-carboxibenzamido-peroxicaprónico, el ácido N-nonenilamidoperadípico y el N-nonenilamidopersuccinato, y (c) los ácidos peroxidicarboxílicos alifáticos y aralifáticos, como por ejemplo el ácido 1,12-diperoxicarboxílico, el 1,9-diperoxiazelaico, el ácido diperoxisebácico, el ácido diperoxidobrasílico, los ácidos diperoxiftálicos, el 2-decildiperoxibutan-1,4-diácido, el ácido N,N-tereftaloil-di(6-aminopercaprónico), pueden emplearse para la obtención de los granulados según la invención.

Como blanqueantes de los productos de lavado y / o limpieza obtenidos según la invención pueden emplearse también sustancias que liberan cloro o bromo. Entre los productos apropiados que liberan cloro o bromo entran en consideración por ejemplo las N-bromamidas y las N-cloramidas heterocíclicas, por ejemplo el ácido tricloroisocianúrico, el ácido tribromoisocianúrico, el ácido dibromoisocianúrico y / o el ácido dicloroisocianúrico (DICA) y / o sus sales con cationes como potasio y sodio. Los compuestos de hidantoína como por ejemplo la 1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoína son igualmente apropiados.

El contenido en blanqueantes es ventajosamente desde un 0 hasta un 25 % en peso, y en particular desde un 1 hasta un 20 % en peso, referidos a la composición completa del granulado de un producto de lavado y / o limpieza, obtenido según la invención.

Para lograr un mejor efecto blanqueante en el lavado o limpieza a temperaturas de 60 °C e inferiores, pueden estar contenidos activadores de blanqueo.

5 Como activadores de blanqueo para la obtención según la invención de granulados de productos de lavado y / o
 10 limpieza, pueden emplearse compuestos, que en las condiciones de perhidrólisis dan ácidos peroxocarboxílicos
 alifáticos, de preferencia desde 1 hasta 10 átomos de carbono, en particular desde 2 hasta 4 átomos de carbono, y /
 o eventualmente, ácidos perbenzoicos sustituidos. Son apropiadas las sustancias que llevan grupos O-acilo y / o
 15 grupos N-acilo del número de átomos de carbono mencionado, y / o eventualmente grupos benzoilo sustituidos.
 Son preferidas las alquilendíaminas varias veces aciladas, en particular la tetraacetiletildiamina (TAED), los
 20 derivados acilados de la triazina, en particular la 1,5-diacetil, 2,4-dioxohexahidro-1, 3, 5-triazina (DADHT), los
 glicolurilos acilados, en particular el tetraacetilglicolurilo (TAGU), las N-acilimidias, en particular la N-
 nonanoilsuccinimida (NOSI), los fenolsulfonatos acilados, en particular el oxibenzolsulfonato de n-nonanoilo o de
 25 isononanoilo (n- ó respectivamente iso-NOBS), los anhídridos de ácidos carboxílicos, en particular el anhídrido
 ftálico, los alcoholes polivalentes acilados, en particular la triacetina, el diacetato de etilenglicol y el 2,5-di-acetoxi-
 30 2,5-dihidrofurano.

Adicionalmente a los activadores convencionales de blanqueo o en su lugar, pueden utilizarse para la obtención
 según la invención de los granulados de los productos de lavado y / o limpieza, también los llamados catalizadores
 20 de blanqueo. En el caso de estas sustancias, se trata de sales de metales de transición reforzadoras del blanqueo
 o respectivamente, complejos de metales de transición como por ejemplo, complejos de sales o complejos de
 carbonilo de Mn, Fe, Co, Ru ó Mo. También pueden utilizarse complejos de Mn, Fe, Co, Ru, Mo, Ti, V y Cu con
 ligandos tripode que contienen N, así como aminocomplejos de Co, Fe, Cu y Ru, como catalizadores de blanqueo.

Como activadores de blanqueo pueden emplearse también para la obtención según la invención de los granulados
 25 de productos de lavado y / o limpieza, los enolésteres así como el sorbitol y el manitol acetilados o respectivamente
 sus mezclas (SORMAN), los derivados acilados de azúcares, en particular la pentaacetilglucosa (PAG), la
 pentaacetilfructosa, la tetraacetilxilosa, y la octaacetilactosa así como las acetiladas, eventualmente N-alquiladas,
 glucamina y gluconolactona, y / o la lactama N-acilada, por ejemplo la N-benzoilcaprolactama. Los conocidos
 30 acilacetatos sustituidos hidrófilos y las acilactamas son igualmente preferidos para la obtención según la invención
 de los granulados de productos de lavado y / o limpieza. También pueden emplearse combinaciones convencionales
 de activadores de blanqueo para la obtención según la invención de los granulados de productos de lavado y / o
 limpieza.

En particular, en el empleo en procedimientos de lavado automáticos suele ser una ventaja que a los granulados de
 35 los productos de lavado y limpieza se añadan inhibidores habituales de la espuma. Como inhibidores de la espuma
 son apropiados por ejemplo jabones de origen natural o sintético, los cuales presentan una alta proporción de ácidos
 grasos de 18 a 24 átomos de carbono. Inhibidores de la espuma no tensioactivos apropiados son por ejemplo, los
 organopolisiloxanos y sus mezclas con ácido silícico microfino eventualmente silanizado, así como parafinas, ceras,
 40 ceras microcristalinas y sus mezclas con ácido silícico silanizado o biesteariletildiamida.

Como enzimas, entran en cuestión para la obtención según la invención de granulados de productos de lavado y / o
 45 limpieza, en particular las diferentes clases de hidrolasas, como por ejemplo, las proteasas, las esterasas, las
 lipasas o respectivamente las enzimas de acción lipolítica, las amilasas, las glicosilhidrolasas y las mezclas de las
 enzimas citadas. Todas estas hidrolasas contribuyen a la eliminación de suciedades como manchas conteniendo
 proteína, grasa o almidón.

Para el blanqueo pueden emplearse también oxidoreductasas. Son particularmente muy apropiadas para la
 obtención de los granulados de los productos de lavado y limpieza aquellas sustancias activas obtenidas
 50 enzimáticamente a partir de cepas bacterianas u hongos como el Bacillus subtilis, el Bacillus licheniformis, el
 Streptomyces griseus, el Coprinus cinereus y el Humicola insolens así como de sus variantes genéticamente
 modificadas. De preferencia, son proteasas del tipo subtilisina y en particular, proteasas obtenidas a partir del
 Bacillus lentus. A este respecto son de particular interés las mezclas de enzimas, como por ejemplo, de proteasas y
 amilasas o proteasas y lipasas, o respectivamente enzimas que actúan lipolíticamente, o de proteasas, amilasas y
 55 lipasas o respectivamente enzimas que actúan lipolíticamente o proteasas, lipasas o respectivamente enzimas que
 actúan lipolíticamente, en particular sin embargo proteasas y / o mezclas que contienen lipasas, o respectivamente
 mezclas con enzimas que actúan lipolíticamente. Ejemplos de este tipo de enzimas que actúan lipolíticamente son
 las conocidas cutinasas. También las peroxidasas o las oxidasas se ha demostrado en algunos casos que son
 apropiadas. A las amilasas apropiadas pertenecen en particular las alfa-amilasas, las iso-amilasas, las pululanasas y
 las pectinasas. También son apropiadas las oxireductasas.

60 Para la obtención según la invención de los granulados de los productos de lavado y / o limpieza, entran en
 consideración junto a las enzimas, adicionalmente todavía las celulasas. Las celulasas y otras glicosilhidrolasas
 pueden contribuir mediante la eliminación de pilling (bolitas) y microfibrillas, al mantenimiento del color y al aumento
 de la suavidad del textil. Como celulasas se emplean de preferencia las celobiohidrolasas, las endoglucanasas y las
 glucosidasas, las cuales también se llaman celobiasas, o respectivamente mezclas de las mismas. Puesto que los

diferentes tipos de celulasas se diferencian mediante sus CMCases y actividades de avicelasa, pueden ajustarse las deseadas actividades mediante la selección de mezclas de las celulasas.

La proporción de enzimas o mezclas de enzimas puede ser por ejemplo, desde alrededor de un 0,1 hasta un 5 % en peso, de preferencia desde un 0,5 hasta aproximadamente un 4,5 % en peso, referidos todos a la composición del granulado de los productos de lavado y / o limpieza.

Adicionalmente a los fosfonatos, los granulados de los productos de lavado y / o limpieza obtenidos según la invención, pueden contener todavía otros estabilizadores enzimáticos. Por ejemplo, los granulados para los productos de lavado y limpieza pueden contener formiato de sodio. Es posible también el empleo de proteasas que están estabilizadas con sales de calcio solubles y un contenido en calcio de preferencia aproximadamente un 1,2 % en peso referido a la enzima. Además de sales de calcio sirven también las sales de magnesio como estabilizadores. Particularmente ventajoso es sin embargo el empleo de compuestos de boro por ejemplo, de ácido bórico óxido de boro, bórax y otros boratos de metales alcalinos como las sales del ácido ortobórico (H_3BO_3), del ácido metabórico (HBO_2) y del ácido pirobórico (ácido tetrabórico $H_2B_4O_7$).

Los granulados para productos de lavado y / o limpieza pueden también contener inhibidores del agrisamiento. Los inhibidores del agrisamiento tienen la misión de mantener en suspensión la suciedad separada de las fibras en el baño de lavado, y así evitar la redeposición de la suciedad sobre el textil. Para ello son apropiados los coloides solubles en agua, la mayor parte de ellos de naturaleza orgánica, por ejemplo la sales solubles en agua de polímeros de ácidos carboxílicos, la cola, la gelatina, las sales de ácidos etercarboxílicos, o los ácidos etersulfónicos del almidón o de la celulosa, o las sales de ésteres ácidos del ácido sulfúrico de la celulosa, o del almidón. También son apropiados para esta finalidad las poliamidas que contienen grupos ácido, solubles en agua. Además se pueden emplear preparados solubles de almidón y otros como los productos de almidón anteriormente citados, por ejemplo, el almidón degradado, los aldehidos de almidón, etc. También puede emplearse la polivinilpirrolidona. De preferencia sin embargo, se emplean los éteres de celulosa, como la carboximetilcelulosa (sal de Na), la metilcelulosa, la hidroxialquilcelulosa, y éteres mixtos como la metilhidroxietilcelulosa, la metilhidroxipropilcelulosa, la metilcarboximetilcelulosa y sus mezclas, así como la polivinilpirrolidona en los granulados de los productos de lavado y / o limpieza según la invención.

Adicionalmente, pueden emplearse para la obtención de los granulados para los productos de lavado y / o limpieza, también las sustancias que repelen la suciedad, las cuales influyen positivamente sobre la eliminación del aceite y la grasa de los textiles (llamados repelentes de la suciedad). Este efecto resulta particularmente evidente cuando se ensucia un textil que ya ha sido lavado anteriormente varias veces con un producto de lavado según la invención, que contiene componentes que separan el aceite y las grasas de los textiles. Entre los componentes preferidos separadores del aceite y de las grasas se cuentan por ejemplo los éteres de celulosa no iónicos como por ejemplo la metilcelulosa y la metilhidroxipropilcelulosa con una proporción en grupos metoxilo desde un 15 hasta un 30 % en peso y en grupos hidroxipropoxilo desde un 1 hasta un 15 % en peso, referido cada vez sobre el éter de celulosa no iónico, así como los polímeros ya conocidos por el estado actual de la técnica, del ácido ftálico y / o el ácido tereftálico o respectivamente de sus derivados, en particular los polímeros de etilentereftalatos y / o polietilenglicoltereftalatos o derivados modificados aniónicos y / o no iónicos de los mismos.

Estas sustancias denominadas también "blanqueadores", pueden emplearse en la obtención de granulados de productos de lavado y / o limpieza. Los blanqueadores ópticos son colorantes orgánicos que convierten una parte de la irradiación UV invisible de la luz solar en luz azul de onda más larga. La emisión de esta luz azul rellena el "vacío" de la luz reflejada por el textil, de manera que un textil tratado con un blanqueante óptico aparece a los ojos más blanco y claro. Dado que el mecanismo de acción de los blanqueantes presupone su admisión sobre las fibras, estos blanqueantes se diferencian según las fibras "a colorear", por ejemplo en, blanqueantes para fibras de algodón, fibras de poliamida o fibras de poliéster. A los blanqueantes ópticos apropiados que se encuentran en el comercio para la obtención de granulados de productos de lavado y / o limpieza, pertenecen esencialmente cinco grupos de estructuras, a saber los grupos estilbeno, difenilestilbeno, cumarina-quinolina, difenilpirazolina y los grupos de la combinación del benzoxazol o del benzimidazol con sistemas conjugados. Una visión de conjunto sobre los blanqueantes corrientes se encuentra por ejemplo en la obra de G. Jakobi, A. Löhr "Detergents and Textile Washing" ("Detergentes y lavado textil"), editorial VCH, Weinheim, 1987, páginas 94 a 100. Son apropiadas por ejemplo, la sales del ácido 4,4'-bis[(4-anilino-6- morfolino-s-triazin-2-il)amino]estilben-2,2'-disulfónico o compuestos de estructura similar, que en lugar del grupo morfolino llevan un grupo dietanolamino, un grupo metilamino, un grupo anilino o un grupo 2-metoxietilamino. Además, pueden estar presentes los blanqueantes del tipo de los difenilestirilos sustituidos, por ejemplo las sales alcalinas del 4,4'-bis(2-sulfoestiril)-difenilo, 4,4'-bis(4-cloro-3-sulfoestiril)-difenilo, ó el 4-(4-cloroestiril-4'-(2-sulfoestiril)-difenilo. También pueden emplearse mezclas de los blanqueantes antes mencionados.

Pueden añadirse sustancias odoríferas a los granulados de los productos de lavado y limpieza obtenidos según la invención, para mejorar la impresión estética de los granulados obtenidos y juntamente con el rendimiento en la limpieza y la impresión sensorial producida por el color, poner a disposición del usuario un producto sensorialmente "típico e inequívoco" para el lavado y / o limpieza. Como esencias de perfume o respectivamente sustancias odoríferas pueden emplearse compuestos odoríferos individuales por ejemplo los productos sintéticos del tipo de los

ésteres, éteres, aldehidos, cetonas, alcoholes e hidrocarburos. Los compuestos de sustancias odoríferas del tipo de los ésteres son por ejemplo el acetato de bencilo, el isobutirato de fenoxietilo, el p-terc.-butilciclohexilacetato, el acetato de linalilo, el acetato de dimetilbencilcarbinilo, el acetato de feniletilo, el benzoato de linalilo, el formiato de bencilo, el glicinato de etilmetilfenilo, el propionato de alilciclohexilo, el propionato de estiralilo y el salicilato de bencilo. Entre los éteres se cuentan por ejemplo, el benciletiléter, entre los aldehidos por ejemplo los alcanos lineales con 8-18 átomos de carbono, el citral, el citronelal, el citroneliloxiacetaldehido, el ciclamenaldehido, el hidroxicitronelal, el lialil y el bourgeonal, entre las cetonas por ejemplo, las iononas, la α -isometillonona y la metilcedrilcetona, entre los alcoholes, el anetol, el citronelol, el eugenol, el geraniol, el linalool, el alcohol feniletílico y el terpineol, entre los hidrocarburos pertenecen principalmente los terpenos como el limoneno y el pineno. Se prefiere utilizar sin embargo, las mezclas de diferentes sustancias odoríferas para la obtención de los granulados de los productos de lavado y limpieza, los cuales conjuntamente producen una atractiva fragancia. Dichas esencias pueden también contener sustancias odoríferas naturales como son accesibles a partir de fuentes vegetales, por ejemplo esencias de pino, de cítrico, de jazmín, de pachulí, de rosas, o de ylang-ylang. Son igualmente apropiadas las esencias de moscatel, la esencia de salvia, la esencia de manzanilla, la esencia de claveles, la esencia de melisa, la esencia de menta, la esencia de cinamón, la esencia de tilo, la esencia de bayas de enebro, la esencia de vetiver, la esencia de olibanum, la esencia de galbanum y la esencia de ládano así como la esencia de flores de azahar, la esencia de neroli, la esencia de piel de naranja y la esencia de madera de sándalo.

Para facilitar la desintegración de los granulados de los productos de lavado y / o limpieza en forma sólida, obtenidos según la invención, por ejemplo en forma de comprimidos, es posible incorporar sustancias auxiliares de la desintegración, los llamados disgregantes de comprimidos, para acortar el tiempo de desintegración. Entre las sustancias disgregantes de comprimidos o respectivamente para acelerar antes de la desintegración están comprendidas sustancias auxiliares que provocan la rápida desintegración de los comprimidos en el agua o en el jugo digestivo y para la liberación de los fármacos en forma reabsorbible.

Estas sustancias que debido a su acción son llamadas también productos disgregantes, aumentan su volumen debido a la entrada de agua, en donde por una parte aumenta el propio volumen (hinchado), y por otra parte debido a la liberación de gases puede generar también una presión, que puede desmenuzar los comprimidos en pequeñas partículas. Viejos conocidos como productos auxiliares de la desintegración son por ejemplo los sistemas carbonato / ácido cítrico, en donde pueden emplearse también otros ácidos orgánicos. Productos auxiliares de la desintegración que se hinchan, son por ejemplo polímeros sintéticos como la polivinilpirrolidona (PVP) ó polímeros naturales o respectivamente sustancias naturales modificadas como la celulosa y el almidón y sus derivados, los alginatos o los derivados de la caseína.

Los granulados de productos de lavado y limpieza habituales, contiene ventajosamente desde un 0,5 hasta un 10 % en peso, de preferencia desde un 3 hasta un 7 % en peso, y en particular desde un 4 hasta un 6 % en peso, de uno o varios productos auxiliares de la desintegración, cada vez referidos al granulado del producto de lavado y / o limpieza.

Como productos de desintegración preferidos para la obtención de los granulados de productos de lavado y / o limpieza, se emplean en el marco de la presente invención productos de desintegración a base de celulosa. La celulosa pura tiene una composición formal en bruto ($C_6H_{10}O_5$) y constituye formalmente considerada un β -1,4-poliacetato de celobiosa, el cual por su parte está formado por dos moléculas de glucosa. Las celulosas apropiadas constan, a este respecto, de aproximadamente 500 hasta 5000 unidades de glucosa y tienen en consecuencia una masa molar media de 50.000 hasta 500.000. Como producto de desintegración a base de celulosa se emplean en el marco de la presente intención también derivados de celulosa, los cuales por analogía a los polímeros pueden obtenerse por reacciones de la celulosa. Estas celulosas químicamente modificadas comprenden a este respecto por ejemplo productos de esterificaciones o respectivamente eterificaciones, en las cuales han sido substituidos hidroxilos - átomos de hidrógeno. Pero también las celulosas en las cuales los grupos hidroxilo han sido substituidos frente a grupos funcionales que no están unidos mediante átomos de oxígeno, se pueden emplear como derivados de la celulosa. En los grupos de los derivados de la celulosa están por ejemplo las celulosas alcalinas, las carboximetilcelulosas (CMC), los ésteres de la celulosa y éteres de la celulosa así como las aminocelulosas. Los citados derivados de la celulosa se emplean de preferencia no solamente como productos de desintegración a base de celulosa, sino que se emplean en mezcla con celulosa. El contenido de estas mezclas en derivados de celulosa es de preferencia inferior a un 50 % en peso, con particular preferencia inferior a un 20 % en peso, referidos ambos al producto de desintegración a base de celulosa. Con particular preferencia se emplea como producto de desintegración a base de celulosa, la celulosa pura para la obtención de los granulados de los productos de lavado y / o limpieza según la invención, los cuales están libres de derivados de celulosa.

Como otros productos de desintegración a base de celulosa para la obtención de los granulados de los productos de lavado y limpieza según la invención, pueden utilizarse las celulosas microcristalinas. Estas celulosas microcristalinas se obtienen mediante hidrólisis parcial de las celulosas en condiciones tales, que atacan solamente la parte amorfa (aproximadamente un 30 % de la masa de celulosa total) de la celulosa y la descomponen completamente, pero la parte cristalina (aproximadamente un 70 %) queda sin ser alterada.

Para mejorar todavía más la impresión estética de los granulados de los productos de lavado y / o limpieza obtenidos según la invención, los granulados de los productos de lavado y / o limpieza pueden teñirse con colorantes apropiados, en donde se prefiere que la fase (s) que contiene(n) el blanqueante contenga(n) la cantidad total de colorante(s). Los colorantes preferidos, cuya elección no representa ninguna dificultad para el experto, poseen una alta estabilidad al almacenamiento y son insensibles frente al resto de componentes de los productos de lavado y / o limpieza y frente a la luz así como no tienen ninguna marcada substantividad frente a las fibras textiles para no teñirlas.

Son preferidos para la obtención de los productos de lavado y / o limpieza según la invención, todos los colorantes que en el proceso de lavado pueden ser destruidos por oxidación, así como mezclas de los mismos con colorantes azules apropiados, los llamados azuletes. Se ha confirmado como ventajoso el emplear colorantes para la obtención de los granulados de los productos de lavado y / o limpieza, los cuales son solubles en agua o a temperatura ambiente en sustancias orgánicas líquidas. Son apropiados por ejemplo los colorantes aniónicos, por ejemplo los colorantes aniónicos nitrosos. Un posible colorante es por ejemplo el verde naftol (Colour Index (CI) Parte 1: Verde ácido 1; Parte 2: 10020), el cual puede obtenerse como producto registrado por ejemplo con el nombre de Basacid® verde 970 en la firma BASF, Ludwigshafen, así como mezclas de los mismos con colorantes azules apropiados. Como otros colorantes, se emplean el Pigmosol® azul 6900 (CI 74160), el Pigmosol® verde 8730 (CI 74260), el Basonyl® rojo 545 FL (CI 45170), el Sandolan® Rodamina EB400 (CI 45100), el Basacid® amarillo 094 (CI 47005), el Sicovit® Patent azul 85 E 131 (CI 42051), el azul ácido 183 (CAS12217-22-0, CI el azul ácido 183), el azul pigmento 15(CI 74160), el Supranol® azul GLW (CAS 12219-32-8, CI azul ácido 221), el Nylosan® amarillo N-7GL SGR (CAS 61814-57-1, CI amarillo ácido 218) y / o el Sandolan® azul (CI azul ácido 182, CAS 12219-26-0).

En la elección del colorante, debe tenerse en cuenta que el colorante no tenga una afinidad demasiado grande frente a las superficies textiles y en este caso en particular frente a las fibras artificiales. Al mismo tiempo hay que tener en cuenta también en la elección del colorante apropiado, que el colorante presente diferentes estabildades frente a la oxidación. En general sirve el que colorantes insolubles en agua sean estables frente a la oxidación como los colorantes solubles en agua. En función de la solubilidad y con ello también de la sensibilidad a la oxidación, varía la concentración del colorante en los granulados del producto de lavado y / o limpieza. En los colorantes que se disuelven bien en agua, por ejemplo en el arriba citado Basacid® verde, o el también citado más arriba Sandolan® azul, se escogen típicamente concentraciones de colorante en el margen de un 10^{-2} a un 10^{-3} % en peso, cada vez referidos sobre el total del granulado del producto de lavado y / o limpieza. En el caso de los colorantes pigmentos, particularmente preferidos debido a su brillo, aunque de una menor solubilidad en agua, por ejemplo los colorantes Pigmosol® más arriba citados, la concentración apropiada del colorante en el producto de lavado y / o limpieza es por el contrario típicamente desde un 10^{-3} hasta un 10^{-4} % en peso, referidos al producto total de lavado y / o limpieza.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención, y no deben considerarse como una limitación.

Ejemplos

A) obtención de un agregado núcleo / cubierta revestido, de componentes del producto de lavado y limpieza

Para la obtención de un material de núcleo se tamizó un polvo de torre conteniendo zeolita, con sulfonato de alquilbenzeno como tensioactivo aniónico, a un tamaño de grano entre 0,6 y 1,4 mm ($d_{50} = 0,77$ mm) mediante un tamiz de doble piso. Los gránulos superiores e inferiores a este tamaño se muelen juntamente con carbonato de sodio, sulfato de sodio, TAED y concentrado de inhibidor de espuma, hasta un tamaño de grano medio d_{50} de 9 μ m con un molino de turbulencia. El material del núcleo y la mezcla molida se añadieron a un mezclador por lotes Lödige. La mezcla se efectuó mediante elementos de mezclador de reja de arado con un número Froude de 6,5. Mediante la adición del líquido de granulación se adherieron las partículas finas al material del núcleo. Como líquido de granulación se empleó una solución acuosa al 25 % de Sokalan (sal de sodio del copolímero ácido maleico : ácido acrílico (30:70) . La aglomeración real duró sólo aproximadamente de 10 a 40 segundos. El agua de la solución de polímeros se eliminó de nuevo a continuación en un lecho fluidizado. Se efectuó a continuación un tamizado del material seco de 0,6 a 1,4 mm ($d_{50} = 1,02$ mm, $d_{90} = 1,32$ mm, factor de forma = Formfactor = $Q_3 = 0,87$). Los granos superiores e inferiores fueron molidos en un molino a aproximadamente 10 μ m y conducidos de nuevo al granulador. Los gránulos se pasaron a un mezclador de acabados y allí se revistieron con una mezcla de notensioactivo / blanqueante / perfume.

Con ello se obtuvo un agregado de núcleos / cortezas, revestido.

El agregado de núcleos / cortezas revestido, se mezcló a continuación con partículas recubiertas con enzimas (tamaño uniforme de los granos d_{50} de aproximadamente 0,9 mm) y partículas recubiertas conteniendo percarbonato (tamaño uniforme de los granos d_{50} de aproximadamente 1,0 mm) con un producto de lavado.

Las ventajas en comparación con los productos habituales del mercado fueron:

Los agregados de núcleos-cortezas revestidos, no pueden desmezclarse, puesto que casi todos los componentes se encuentran en cada grano. Los agregados núcleo-corteza revestidos, están libres de polvo en el margen según la invención y estables a la abrasión. Las partículas son casi de forma esférica con los correspondientes factores de forma altos. Las distribuciones por tamaño de las partículas son relativamente estrechos. La aparición óptica de un agregado individual núcleo-corteza revestido, así como del agregado colectivo son excelentes. Los agregados núcleos-cortezas revestidos presentan excelentes propiedades de ausencia de polvo, capacidad de fluidez y estabilidad al almacenamiento.

B) Se obtuvo un granulado de partida en un procedimiento de secado por pulverización estándar

Este granulado de partida estaba compuesto por:

Silicato de sodio y aluminio	45,74 % en peso
Alcohol graso de sebo etoxilado (5 unidades de etoxilo)	1,24 % en peso
Edenor® ST 1	1,37 % en peso
Sal de sodio del ácido alquilbencenosulfónico	24,70 % en peso
Sosa calcinada	3,92 % en peso
Sokalan® CP 5	8,30 % en peso
Turpinal® 4 NL	1,66 % en peso
Sosa cáustica	0,47 % en peso
Sales (de materias primas)	0,72 % en peso
Agua	11,88 % en peso

en donde

Edenor® ST 1 = mezcla de ácido palmítico-ácido esteárico (ex Cognis)

Sokalan® CP 5 = sal de sodio del copolímero ácido maleico- ácido acrílico (ex BASF)

Turpinal® 4 NL = sal de sodio del ácido hidroxietan-1,1-difosfónico

Este granulado de partida se preparó cada vez mediante tamizado, de manera que se obtuvieron materiales en forma de partículas en gran parte uniformes (en adelante llamadas "partículas a modificar"), de las cuales se separaron la proporción fina y los granos gruesos. Se obtuvieron en conjunto 3 diferentes partículas presentadas A, B, C, a saber:

- partículas a modificar A: aquí se separó una parte fina inferior a 1 mm, y granos gruesos mayores de 0,4 mm
- partículas a modificar B: aquí se separó una parte fina inferior a 0,4 mm, y granos gruesos mayores de 0,8 mm.
- partículas a modificar C: aquí se separó una parte fina inferior a 0,6 mm, y granos gruesos mayores de 1,0 mm.

A partir de estas partículas a modificar A, B, C se obtuvieron, independientemente entre si, granulados / aglomerados.

Las distintas partes finas y el grano grueso se molieron a este respecto cada vez con una molienda hasta aproximadamente una doceava parte del diámetro de las partículas d_{50} de las partículas a modificar. El género molido cada vez de esta forma recibió en adelante el nombre de "partículas a añadir".

A continuación, las partículas presentadas A, B, C fueron granuladas / aglomeradas, mediante la adición de las partículas molidas correspondientes a añadir y un líquido de granulación (solución acuosa al 25 % en peso de Sokalan® CP 45 (= sal de sodio del copolímero ácido acrílico - ácido maleico, ex BASF) en un mezclador / aglomerador. Las partículas molidas a añadir y el líquido de granulación se añadieron en un periodo de tiempo de 10 minutos. La potencia específica del mezclador / granulador fue de $1,4 \text{ kW} / \text{m}^3$.

La cantidad de líquido de granulación a añadir fue cada vez de 9 partes en peso referidos a una cantidad de 100 partes en peso de partículas (suma de las partículas existentes y las partículas a añadir).

Después del secado de los granulado / aglomerados A, B, C resultantes, obtenidos cada vez en un lecho fluidizado, se liberaron éstos de los granos gruesos y de la parte fina mediante tamizado, a saber:

- granulado / aglomerado A obtenido: se separaron las partes finas inferiores a 0,1 mm y el grano grueso mayor de 0,6 mm.
- granulado / aglomerado B obtenido: se separaron las partes finas inferiores a 0,4 mm y el grano grueso mayor de 1,0 mm.
- granulado / aglomerado C obtenido: se separaron las partes finas inferiores a 0,6 mm y el grano grueso mayor de 1,2 mm.

Los granulados / aglomerados resultantes obtenidos, tuvieron cada vez un factor de forma de 0,87 para A, de 0,85 para B, y de 0,83 para C. La relación d_{50} / d_{90} fue de = 0,75 a 0,82.

La densidad aparente fue para el:

- 5
- granulado / aglomerado A obtenido: de 510 g / litro
 - granulado / aglomerado B obtenido: de 500 g / litro
 - granulado / aglomerado C obtenido: de 530 g / litro

10 Se ha demostrado, que la estabilidad al almacenamiento de los granulados resultantes obtenidos A, B, C, en comparación con el granulado de partida, es claramente mejor. Los granulados resultantes preparados presentaban después de un almacenamiento durante un período de tiempo de 6 semanas todavía una muy buena fluidez y un fácil vertido y no se pegaron entre sí, o respectivamente no mostraron ninguna tendencia al apelmazamiento, estuvieron libres de polvo en el margen según la invención, y fueron estables a la abrasión.

15

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de granulados en un mezclador / granulador mediante la modificación de un material en forma de partículas, en adelante llamadas "partículas a modificar", el cual mediante la adición de un producto auxiliar de granulación y de otros materiales en forma de partículas, en adelante llamadas "partículas a añadir", se granula / aglomera, caracterizado porque:
- las partículas a modificar tienen un tamaño de partícula lo más uniforme posible,
 - las partículas a añadir tienen un diámetro de partícula d_{50} el cual es como máximo una décima parte del diámetro de partícula d_{50} de las partículas a modificar, estando el diámetro de partícula d_{50} de las partículas a añadir, de preferencia en el margen desde 3 hasta 50 μm .
 - las partículas a añadir se añaden juntamente con un producto auxiliar de granulación, de preferencia durante un período de tiempo de por lo menos un minuto,
 - las partículas a añadir se obtienen mediante un proceso de molienda,
- en donde los granulados a modificar, los granulados a añadir y / o los componentes del producto auxiliar de granulación contienen ingredientes que pertenecen al campo de los productos de lavado y limpieza, en donde los granulados resultantes comprenden menos de un 5 % en peso de enzimas, referido al total del granulado.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, el diámetro d_{50} de las partículas a modificar está en el margen de 0,15 a 6 mm, de preferencia en el margen de 0,2 a 2 mm, en particular en el margen de 0,3 a 1 mm.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque, la distribución de tamaños de grano de las partículas a modificar es de tal forma, que la relación d_{50} a d_{90} de las partículas a modificar es esencialmente por lo menos de 0,5, de preferencia por lo menos de 0,6, ventajosamente por lo menos de 0,75, y en particular por lo menos de 0,8.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque, en el caso del producto auxiliar de granulación, se trata de una espuma de granulación.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque, las partículas a añadir tienen un diámetro de partícula d_{50} que es como máximo un 1 / 12, de preferencia como máximo un 1 / 14, ventajosamente como máximo un 1 / 16, más ventajosamente como máximo un 1 / 18, ventajosamente como máximo un 1 / 20, todavía más ventajosamente como máximo un 1 / 22, muy ventajosamente como máximo un 1 / 24, y en particular como máximo un 1 / 26 del diámetro de partícula d_{50} de las partículas a modificar.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque, las partículas a modificar son menos de un 50 % en peso, de preferencia menos de un 45 % en peso, ventajosamente menos de un 40 % en peso, en forma ventajosa desde un 15 a un 35 % en peso, en particular desde un 20 hasta un 30 % en peso, y que las partículas a añadir son más de un 50% en peso, de preferencia más de un 55 % en peso, de manera ventajosa más de un 60 % en peso, de manera todavía más ventajosa desde un 65 hasta un 85 % en peso, en particular desde un 70 hasta un 80 % en peso, del total de substancias que participan en el proceso de granulación.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque, las partículas a añadir tienen un tamaño de partícula lo más uniforme posible, en donde ventajosamente la distribución por tamaños del grano de las partículas a añadir es de tal forma que la relación entre d_{50} y d_{90} de las partículas a añadir, es de preferencia por lo menos un 0,5, más ventajosamente por lo menos un 0,6, particularmente por lo menos un 0,75%.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque los granulados obtenidos, de preferencia después del secado, se someten a un tamizado y / o a una selección para separar el grano deseado del grano grueso y de las partes finas, en donde el grano grueso y las partículas finas,
- se someten a un proceso de molienda, de manera que estas partículas después de la molienda tengan un diámetro de partícula d_{50} que sea como máximo una décima parte del diámetro de las partículas a modificar, de manera que las partículas resultantes tengan de preferencia un diámetro de partícula d_{50} de 3 a 50 μm , y a continuación,
 - estas partículas se conducen de nuevo como partículas a añadir, al mezclador / granulador,
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por los siguientes pasos:
- un proceso de tamizado para la separación de un material en forma de partículas con un tamaño de partícula de la máxima uniformidad, en adelante llamadas partículas a modificar, del grano grueso y de las partes finas de un material de partida,
 - molienda del grano grueso separado y de las partes finas, eventualmente con adición de otros componentes, hasta por lo menos una décima parte del diámetro de partícula d_{50} de las partículas a

- modificar o inferior, para obtener las "partículas a añadir", de manera que éstas tengan de preferencia un diámetro de partícula d_{50} de 3 a 60 μm ,
- 5 c) granulado / aglomerado de las partículas a modificar con adición de las partículas a añadir y sustancias auxiliares del granulado, en un mezclador / granulador,
- d) secado y / o enfriado del granulado / aglomerado en un lecho fluidizado,
- 10 e) separación del grano deseado del grano grueso y de las partes finas mediante tamizado y / o seleccionado,
- f) conducción del grano grueso y de las partes finas a un molino y molienda de estas partículas a un diámetro de partícula d_{50} que tenga como máximo una décima parte del diámetro de partícula d_{50} de las partículas a modificar, de manera que de preferencia el diámetro de las partículas d_{50} sea de 3 a 50 μm y a continuación,
- g) reconducción de las partículas molidas, como partículas a añadir, al mezclador / granulador.
- 15 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque, los granulados a modificar y / o los granulados a añadir, son productos de torre de pulverización y / o productos (materias primas) de tecnologías "sin torre", de preferencia resultantes de la granulación en granuladores de tambor, de placas, granuladores mezcladores y granuladores de lecho fluidizado, o se derivan de éstos, y de preferencia proceden del mismo proceso.
- 20 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque, los granulados obtenidos como producto final del procedimiento tienen esencialmente un factor de forma medio de por lo menos de 0,77, de preferencia por lo menos de 0,79, ventajosamente por lo menos de 0,81, más ventajosamente de por lo menos de 0,83, y de manera ventajosa por lo menos de 0,85, en particular por lo menos de 0,87.
- 25 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque, los granulados obtenidos, el producto final del procedimiento, tienen esencialmente una distribución por tamaño de grano lo más uniforme posible, donde la relación entre d_{50} y d_{90} es por lo menos de 0,50, de preferencia por lo menos de 0,6, ventajosamente por lo menos de 0,75 y más ventajosamente por lo menos de 0,80.
- 30 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque, el primer producto de procedimiento resultante del procedimiento se emplea de nuevo como partículas a modificar en el paso de granulación, para obtener un granulado mayor y / o más redondo.
- 35 14. Procedimiento según una de las precedentes reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque, el procedimiento, por lo menos parcialmente, se efectúa de preferencia en todos los pasos a temperaturas elevadas, las cuales de preferencia están en el margen desde 15 hasta 75 $^{\circ}\text{C}$, en particular desde 20 hasta 40 $^{\circ}\text{C}$.

40