



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 338 567**

51 Int. Cl.:

A23K 1/00 (2006.01)

A23K 1/16 (2006.01)

A23K 1/165 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05003959 .3**

96 Fecha de presentación : **24.02.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1695633**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.08.2006**

54

Título: **Gránulo para la preparación de pellets para alimentación animal.**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.05.2010

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.05.2010

73

Titular/es: **IPC Process-Center GmbH & Co.**
Grunaer Weg 26
01277 Dresden, DE

72

Inventor/es: **Van Lookeren Campagne, Constant;**
Jacob, Michael y
Kempe, Wolfgang

74

Agente: **Carpintero López, Mario**

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).

DESCRIPCIÓN

Gránulo para la preparación de pellets para alimentación animal.

5 La invención se refiere a un gránulo que contiene aditivos activos que puede utilizarse con especial preferencia como producto primario para la preparación de pellets para alimentación animal. Además, especialmente puede estar contenida una alta proporción de uno o varios aditivos alimentarios activos. En este caso, la proporción de aditivos activos se encuentra por encima del 30% en masa en los gránulos individuales.

10 Es habitual mezclar piensos para animales con aditivos activos siendo tales aditivos, por ejemplo, vitaminas, anti-oxidantes, colorantes y especialmente enzimas activas.

15 Pueden estar contenidos respectivamente solos o como mezcla. En este caso, las enzimas deberán ser preferiblemente descomponibles/digeribles durante la digestión. Muchos aditivos activos, como por ejemplo las enzimas, son sensibles a la temperatura y reducen su actividad a temperaturas por encima de 40°C. Las vitaminas, como por ejemplo la vitamina A-acetato o la vitamina C, también disminuyen su actividad igualmente en las condiciones en las que se presentan durante una pelletización. Estas condiciones durante la pelletización se determinan esencialmente por alta presión y fuerza de cizallamiento, así como temperaturas entre 70 y 150°C, y también la influencia del vapor de agua. El tiempo de permanencia durante la pelletización a estas condiciones es relativamente corto (generalmente aproximadamente sólo un minuto o menos). Al proceso de pelletización le sigue una fase de enfriamiento de los pellets para alimentación animal preparados.

20 En caso de que el gránulo sea grande y presente un tamaño medio de partícula de más de 1,5 mm, la temperatura en el núcleo de los gránulos no alcanza la temperatura que reina durante la pelletización y entonces puede reducirse la influencia de altas temperaturas en la zona del núcleo de los gránulos. De esto se deduce que partículas grandes con una baja proporción de aditivos activos absorben, hablando relativamente, más calor por masa de aditivos activos. Pero es ventajoso conseguir una alta concentración de aditivos activos en el gránulo ya que de esta manera puede reducirse el gasto para el transporte, el almacenamiento y los costes de preparación. Este hecho es especialmente importante cuando los gránulos que contienen aditivos activos se mezclan y deben formar un producto primario para la preparación de pellets.

25 Cuando los aditivos deben distribuirse uniformemente dentro del pellet para alimentación, entonces cada pellet para alimentación debe contener la misma concentración de aditivos activos, por lo que es importante que el número de gránulos que contienen aditivos activos pueda dosificarse de forma que se consiga una velocidad de dosificación determinada por masa en la alimentación animal.

30 Así, frecuentemente el número de gránulos individuales debe ser mayor que el de pellets para alimentación individuales por unidad de masa después de la pelletización. De esta manera se reduce la concentración de aditivos activos en los pellets. Cuando el gránulo que contiene aditivos presenta dimensiones más pequeñas y una distribución más pequeña de tamaños de partícula, los aditivos activos se exponen claramente más a la alta temperatura. Incluso cuando el espacio para la introducción de soportes protectores sea más pequeño, se produce una pérdida de actividad de los aditivos durante el proceso de pelletización para dar un pienso.

35 Este problema repercute claramente más en aditivos activos que son relativamente inestables a las temperaturas habituales que se producen durante la pelletización. Esto es aplicable, por ejemplo, especialmente a proteínas enzimáticas y a la vitamina C.

40 Por el documento US 4.187.322 se conoce una mezcla en polvo fluida seca que se prepara a partir de granos de cereal previamente hinchados que se absorbe con del 15 al 45% en masa de vitamina C como aditivo activo. Las partículas en polvo tienen dimensiones exteriores en el intervalo entre 250 µm y aproximadamente 2000 µm y no tienen capa protectora exterior que pueda reducir la influencia durante la preparación de pellets. Presentan una estabilidad reducida durante la pelletización cuando la proporción de vitamina C activa es superior al 30% en masa en comparación con partículas en polvo que están provistas de una capa protectora adecuada.

45 En este estado de la técnica no se facilita ninguna indicación sobre las temperaturas que reinan durante la pelletización y una pérdida de actividad que dado el caso se produce. Después de la pelletización, en este polvo deberá haberse alcanzado una baja concentración de vitamina C de 200 mg/kg. Pero es absolutamente cierto que la vitamina C absorbida sola debe presentar como aditivo activo a las temperaturas habituales que reinan durante la pelletización una pérdida considerable de actividad ya que las temperaturas de pelletización habituales se encuentran por encima de 70°C.

50 El documento EP 0 758 018 B1 se refiere a un gránulo recubierto con fitasa como aditivo activo. La proporción de fitasa deberá encontrarse en este caso en el intervalo entre el 5 y el 30% en masa del gránulo recubierto. Sólo se utilizan componentes orgánicos para el recubrimiento que presentan un bajo calor latente a las temperaturas que reinan en la pelletización. Los núcleos sin recubrir tienen un tamaño relativamente grande y una proporción pequeña de aditivos activos con un máximo del 35% en masa de manera que no son adecuados para un recubrimiento durante la preparación del gránulo para alimentación con aditivos activos con una proporción superior al 30% en masa. La desventaja de este gránulo para alimentación es en su baja proporción de aditivos activos en los altos costes resultantes de esto durante la formulación del alimento animal con alta proporción de aditivos activos.

El documento EP 0 969 089 A1 se refiere a una formulación de fitasa estabilizada que es adecuada para la utilización como aditivo alimentario. En el caso de esta formulación es desventajoso que presente una alta proporción de estabilizadores orgánicos como, por ejemplo, reticulantes y generalmente la proporción de aditivo activo en la formulación es inferior al 30% en masa.

En el documento EP 0 758 018 B1 también se describe un gránulo con menos del 30% en masa de fitasa. Los núcleos del gránulo contienen como máximo el 5% en masa de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ para mejorar la estabilidad durante el almacenamiento de las enzimas. Los núcleos también pueden estar recubiertos. En este caso no se facilita información sobre la estabilidad durante la pelletización de los gránulos. En este caso también es desventajosa la baja proporción de aditivo activo.

Por el documento WO 00/01793 se conoce un gránulo con un núcleo que contiene una enzima que está provisto de una capa protectora que encapsula el núcleo. En este caso están presentes al menos el 60% de un componente soluble en agua con un peso molecular por debajo de 500 g/mol, un valor de pH inferior 11 y una humedad constante a 20°C de más del 81%. El componente soluble en agua puede ser una sal inorgánica hidratada como MgSO_4 , ZnSO_4 u otra sal hidratada. El gránulo tiene una estabilidad durante el almacenamiento mejorada en condiciones difíciles y en atmósferas que contienen peróxidos. No se facilita ninguna información sobre la estabilidad durante la pelletización del gránulo o el tamaño del gránulo recubierto. La proporción de enzimas en los núcleos sin recubrir o soportes enzimáticos se especifica con un valor del 0,5 al 20% en masa de los núcleos. En este caso también es desventajosa la baja proporción por debajo del 30% en masa de proteína enzimática.

Por el documento WO 98/55599 se conoce una composición de fitasa. La actividad de la fitasa del gránulo se ha indicado como por debajo de 9000 FTU/g. La fitasa es una fitasa de *Aspergillus* y, por tanto, puede determinarse claramente encontrándose la proporción de proteína enzimática activa por debajo del 30% en masa. Esto es debido a que el gránulo presenta una alta proporción de almidón como soporte. El gránulo que contiene fitasa tiene un diámetro exterior promedio de 600 μm . No se han facilitado indicaciones sobre una capa protectora. Como estos gránulos que contienen fitasa no presentan ninguna capa protectora adecuada, la estabilidad durante la pelletización a una temperatura de 280°C es inferior al 50%. La desventaja de esto también es que la proporción de aditivo activo es inferior al 30% en masa.

Por el documento WO 01/83727 se conoce un gránulo que contiene fitasa con una actividad de aproximadamente 80.000 FTU/g. El gránulo tiene un tamaño medio de partícula de menos de 600 μm . No se ha especificado ninguna indicación sobre un recubrimiento o la estabilidad durante la pelletización.

Por el documento DE 103 26 231 A1 se conoce un proceso de fabricación favorable para núcleos con una alta proporción de aditivos activos. Los núcleos tienen una actividad claramente mayor y una proporción menor de proteínas enzimáticas inactivas y un tamaño adecuado como punto de partida para un recubrimiento. No contiene ninguna indicación sobre la estabilidad durante la pelletización o un recubrimiento protector. En este gránulo es desventajoso que no presenta capa protectora contra la pérdida de actividad a las elevadas temperaturas que reinan durante la pelletización.

En ningún caso se conocen por el estado de la técnica gránulos en los que la proporción de aditivos activos sea superior al 30% en masa y que presenten una capa protectora contra una pérdida de actividad durante el proceso de pelletización.

Por el documento EP 0 234 078 A1 se conocen microcápsulas y un procedimiento para su preparación que están provistas de una capa de cera.

En el documento WO 01/00042 A1 se dan a conocer aditivos para piensos que contienen enzimas granulados recubiertos de polímero y un procedimiento para su preparación.

Por tanto, es objetivo de la invención poner a disposición un gránulo para la preparación de pellets para alimentación animal en el que están contenidos aditivos activos con una alta proporción que consiguen una reducción de la pérdida de actividad de aditivos activos a las elevadas temperaturas que reinan durante un proceso de pelletización.

Según la invención, este objetivo se alcanza con un procedimiento que presenta las características de la reivindicación 1. Asimismo puede prepararse un gránulo según la reivindicación 9. Formas de configuración y variantes ventajosas de la invención pueden conseguirse con las características descritas en las reivindicaciones subordinadas.

El gránulo según la invención presenta a este respecto un núcleo con una proporción de al menos el 25% en masa, preferiblemente al menos el 30% en masa, con especial preferencia de al menos el 35% en masa, de uno o varios aditivos activos. Este núcleo está provisto por fuera de al menos un recubrimiento. El recubrimiento se ha formado a partir de una sustancia o mezcla de sustancias que puede hacer efectiva una transformación de fase en el intervalo de temperatura entre 30°C y 120°C.

Durante una transformación de fase, la sustancia respectiva o una mezcla de sustancias cambia al alcanzar una temperatura de transformación de fase determinada y al mismo tiempo la sustancia respectiva absorbe una determinada cantidad de calor que se llama calor latente o calor de transformación. La transformación de fase puede realizarse de

forma que el estado de agregación respectivo de la sustancia o mezcla de sustancias cambie de manera que pase parcial o completamente de una fase sólida a una fase líquida. Pero la transformación de fase también puede realizarse de forma que cambien su estructura de trabazón o red cristalina. A este respecto, la energía necesaria para abrir la red (energía reticular ΔH_u) repercute ventajosamente y puede alcanzarse un efecto térmico reducido con temperaturas menores que actúan sobre los aditivos activos. Por el contrario, la entalpía de hidratación y de disolución puede despreciarse en el proceso de pelletización.

Entonces, el gránulo recubierto según la invención puede introducirse en un proceso de pelletización en forma dosificada con otros aditivos. El calentamiento que se produce forzosamente en esto de los núcleos que contienen aditivos activos se reduce, por una parte, por la conducción de calor reducida que puede alcanzarse debida al recubrimiento adicional y, por otra parte, por la absorción de calor durante la transformación de fase. De esta manera, en los núcleos que contienen los aditivos activos pueden mantenerse temperaturas durante y después del proceso de pelletización que se encuentran por debajo de temperaturas críticas para la actividad de los aditivos. Pero al menos puede reducirse el tiempo de permanencia de tales temperaturas críticas de manera que se obtenga la proporción total de aditivos activos, o pero al menos sólo puede alcanzarse una reducción mínima de esta proporción.

A este respecto tampoco es crítico que una sustancia o mezcla de sustancias del recubrimiento se vuelva completa o parcialmente líquida durante el proceso de pelletización y seguidamente sea entonces un constituyente de una matriz de pellet en la que pueden incorporarse los núcleos que contienen los aditivos activos.

Para el recubrimiento pueden seleccionarse sustancias o mezclas de sustancias cuyas temperaturas de transformación de fase estén adaptadas a las temperaturas máximas que se producen durante el proceso de pelletización respectivo. Además, también puede considerarse el calor de transformación (calor latente) respectivo de la sustancia o mezcla de sustancias respectiva que deberá ascender a al menos 150 J/g. Otro parámetro también puede ser la masa total del recubrimiento cuando el recubrimiento se ha formado completamente a partir de una sustancia o mezcla de sustancias tal o es una proporción de una sustancia o mezcla de sustancias que hacen efectiva una transformación de fase en un recubrimiento.

A este respecto, el recubrimiento deberá formarse en toda la superficie en forma de una capa completamente cerrada alrededor de los núcleos para evitar especialmente puentes térmicos con elevada conducción de calor en la dirección hacia los núcleos que contienen aditivos activos. El espesor de capa del recubrimiento tampoco deberá desviarse en este aspecto más de $\pm 20\%$ de un espesor de capa medio.

Pero el gránulo según la invención también puede prepararse de forma que la proporción de aditivo activo disminuya desde dentro hacia fuera pudiendo realizarse esto en forma de gradiente continuo. Correspondientemente existe la posibilidad de ajustar proporciones muy altas de aditivo activo en el centro que se reducen sucesivamente desde dentro hacia fuera hasta que en la superficie o en la zona próxima a la superficie sólo esté presente una proporción muy pequeña de aditivo activo o ningún aditivo activo y correspondientemente el recubrimiento formado sobre la superficie con una sustancia o mezcla de sustancias que realiza una transformación de fase ya no contiene más aditivos activos o la proporción de aditivos activos se mantiene muy pequeña.

Pero también puede formarse un recubrimiento de dos o más capas formadas la una sobre la otra sobre núcleos del gránulo o el recubrimiento puede formarse con al menos dos sustancias y/o mezclas de sustancias que respectivamente realizan una transformación de fase a las diferentes temperaturas de transformación de fase. De esta manera puede conseguirse una absorción de calor casi retardada durante la transformación de fase respectiva para poder alcanzar una protección en la pelletización adicional mejorada para los aditivos activos contenidos en lo referente a su actividad.

La proporción de al menos una sustancia o mezcla de sustancias con las que se han formado recubrimientos sobre núcleos que contienen aditivos activos deberá presentar al menos el 25% en masa, preferiblemente al menos el 35% en masa, del gránulo.

Además de las propiedades que van a aprovecharse según la invención para una transformación de fase, las sustancias o mezclas de sustancias utilizadas para el recubrimiento también pueden promover propiedades ventajosas en términos de la fisiología nutricional en los pellets para alimentación animal fabricados. Así, por ejemplo, en el organismo respectivo pueden introducirse adicionalmente minerales y oligoelementos.

Para una alimentación muy dosificada del gránulo según la invención en un proceso de pelletización, el gránulo deberá introducirse al proceso de pelletización o en un tamaño de partícula relativamente uniforme o la alimentación de un gránulo deberá realizarse con una distribución de tamaños de partícula, por ejemplo, una distribución de Gauss, de manera que la proporción de aditivos activos en los pellets para alimentación animal fabricados pueda mantenerse constante al menos en determinados límites prefijados.

El tamaño medio de partícula preferido del gránulo se encuentra en el intervalo entre 100 y 1500 μm y la oscilación del tamaño de partícula del gránulo deberá ser inferior a más menos el 15%, preferiblemente inferior al 10% y de manera muy especialmente preferida inferior al 5%.

De esta manera, el uno o varios aditivos activos respectivos pueden formularse en un gránulo con una proporción superior al 30% en masa y el/los aditivo(s) activo(s) se expone(n) durante un proceso de pelletización a temperaturas

superiores a 75°C. En este caso se consigue una protección en la pelletización de más del 50% considerando la alta proporción de aditivo(s) activo(s). En una forma de realización preferida, los gránulos que contienen aditivos presentan un tamaño de partícula en el intervalo de 0,2 a 0,8 mm, más preferiblemente un tamaño de partícula en el intervalo entre 0,3 y 0,6 mm con una proporción de aditivos activos superior al 35% en masa.

Debido al pequeño tamaño de partícula en combinación con la alta concentración de aditivo activo, además de otras ventajas, también pueden influirse favorablemente los costes.

En otra forma de realización preferida, sobre el gránulo se forma una segunda capa de envoltura exterior de un componente no soluble en agua, al menos difícilmente soluble en agua. El componente no soluble en agua también deberá poder ejercer ventajosamente una transición de fase. Otra propiedad esencial es la solubilidad en agua que no deberá ser superior a 1 g en disolución en 100 g de agua a 20°C. El punto de fusión del componente no soluble en agua deberá ser en este caso superior a 40°C para evitar una adhesión de los gránulos entre sí a temperatura ambiente. En este caso, el componente no soluble en agua e hidrófobo puede ser una cera de parafina o un ácido graso de cadena larga que presenta un punto de fusión entre 40 y 90°C. Las ceras de parafina adecuadas son pentacosano y hexacosano. Los ácidos grasos adecuados son ácido caprílico, ácido láurico, ácido palmítico y ácido esteárico que presentan una solubilidad en agua inferior a 1 g en disolución en 100 g de agua a 20°C.

Pero solo o adicionalmente, directamente sobre la superficie de núcleos también puede formarse una capa barrera de una sustancia o mezcla de sustancias no soluble en agua o sólo difícilmente soluble en agua (hidrófoba) correspondiente sobre la que luego se aplica de nuevo el recubrimiento según la invención.

De esta manera puede considerarse especialmente la influencia negativa de la humedad, especialmente del vapor de agua, como se produce en el proceso de pelletización, y así también protegerse mejor los aditivos activos.

Además de las sustancias adecuadas ya descritas, esto también puede conseguirse con PVA como sustancia adecuada.

En otra forma de realización preferida, la sustancia o la mezcla de sustancias para el recubrimiento que hace efectiva una transformación de fase es un componente inorgánico con una temperatura a la que se produce el cambio de fase que se encuentra en el intervalo entre 105 y 120°C. Las sustancias o mezclas de sustancias adecuadas son en este caso hidratos de sales y mezclas de los mismos. Éstos son, por ejemplo, $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ con un calor latente (calor de transformación) de 160 J/g, $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ con un calor latente de 170 J/g, $\text{ZnSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ con un calor latente de 150 J/g, $\text{NaC}_2\text{O}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ con un calor latente de 240 J/g.

Los carbonatos, fosfatos, citratos, acetatos hidratados y mezclas de estas sales que presentan una proporción de agua de cristalización incluida también son sustancias adecuadas que presentan temperaturas correspondientes con transiciones de cambio de fase en el intervalo de temperatura descrito.

El trihidrato de acetato de sodio es el más adecuado ya que presenta un alto calor latente (calor de transformación). De esta manera, un pequeño recubrimiento con pequeño espesor de capa y volumen de capa ya puede garantizar con alta proporción una buena protección durante el proceso de pelletización para los aditivos activos contenidos en los pellets. Otras sustancias inorgánicas adecuadas son zeolitas y mezclas de óxidos metálicos (por ejemplo, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaAl}(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{KFe}(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Las mezclas de sales hidratadas y mezclas de óxidos metálicos son especialmente adecuadas con una temperatura de transición de fase en el intervalo de las temperaturas que influyen en el proceso de pelletización. Las temperaturas de transición de fase de estas sustancias o mezclas de las mismas pueden mantenerse y también ajustarse en el intervalo entre 105 y 120°C que influye durante todo el proceso de pelletización, es decir, desde su principio hasta su fin.

En otra realización preferida de la invención, la sustancia utilizada para el recubrimiento o una mezcla de sustancias utilizada también puede ser un componente orgánico. Los componentes orgánicos adecuados son ácidos grasos con temperaturas de transición de fase en el intervalo entre 30 y 120°C. Los ácidos grasos preferidos son ácido caprílico, ácido láurico, ácido palmítico y ácido esteárico. También son adecuadas ceras de parafina como, por ejemplo, pentacosano, hexacosano y heptacosano. Estas sustancias orgánicas tienen un calor latente (calor de transformación) superior a 150 J/g.

En otra realización preferida, como aditivo activo se utiliza una proteína enzimática. Por tanto, la enzima tiene una actividad de fitasa, una actividad de xilanasas, una actividad de B-glucanasa y/o una actividad de proteasa. Las enzimas pueden estabilizarse con un estabilizador adecuado. Éste puede ser una pequeña proporción de sulfato de cinc y/o sulfato de magnesio que está incorporada en un núcleo que contiene una enzima.

En otra forma de realización de la invención, como aditivo activo también puede estar contenido adicionalmente o solo una vitamina o varias vitaminas. Preferiblemente, ésta puede ser vitamina C y/o un derivado de vitamina C como un ascorbato de sodio que es muy sensible a las temperaturas de pelletización.

En otra forma de realización, el aditivo activo también puede ser un carotinoide como, por ejemplo, β -carotina o un derivado de carotinoide como, por ejemplo, xantina.

ES 2 338 567 T3

Pero el gránulo también puede prepararse según la invención. En este caso, en el proceso de fabricación deberá prepararse un núcleo con un tamaño medio de partícula en el intervalo entre 0,1 y 1,5 mm en el que al menos están contenidos el 30% en masa, preferiblemente al menos el 35% en masa, de aditivos activos que a continuación deben recubrirse en su superficie. El recubrimiento deberá presentar al menos una sustancia o una mezcla de sustancias que realiza una transición de fase en el intervalo de temperatura entre 30 y 120°C. La preparación de los núcleos se realiza en este caso preferiblemente en la forma que se describe en el documento DE 103 26 231 A1. Los núcleos así preparados presentan una baja proporción de aditivos activos desestabilizados ya que la duración a la que están sometidos a temperaturas elevadas durante el proceso de granulación es baja. El recubrimiento de los núcleos con la sustancia/mezcla de sustancias que realizan una transición de fase puede realizarse de forma convencional en un lecho fluidizado.

Así, el gránulo que contiene aditivos activos según la invención puede prepararse introduciendo por la parte inferior mediante orificios de ranura en una cámara de proceso en forma de chorros de gas el gas de proceso calentado mediante una cámara de entrada de aire. El gas de proceso introducido de la cámara de entrada de aire en la cámara de proceso debería desviarse en ella hacia arriba en la cámara de proceso mediante una parte de desviación y formarse en forma de un rayo libre. Repercute ventajosamente cuando la sección transversal dentro de la cámara de proceso aumenta desde abajo hacia arriba de manera que la velocidad de circulación del gas de proceso disminuye en esta dirección.

El gas de proceso puede extraerse por la parte superior de la cámara de proceso mediante una parte de aire evacuado pudiendo estar integrada en la parte de aire evacuado una eliminación de polvo.

Las partículas se arrastran dentro de la cámara de proceso con el chorro de gas y en la parte superior salen lateralmente del chorro de gas debido a la velocidad de circulación reducida y caen de nuevo a la cámara de proceso.

En la zona inferior, la cámara de proceso está diseñada de forma estrechada en esta dirección de manera que las partículas se mueven de nuevo en dirección hacia la ranura de entrada de gas debido a la fuerza de la gravedad y a continuación son arrastradas de nuevo por el chorro de gas a la cámara de proceso.

Así puede conseguirse una circulación de partículas uniforme dentro de la cámara de proceso. De esta manera, en una zona del núcleo de la cámara de proceso por encima de una parte de desviación también se encuentra una alta densidad de partículas con baja proporción de sólidos.

Mediante varias boquillas, un líquido puede inyectarse hacia arriba en esta zona con alta densidad de partículas. En este caso, en el líquido puede estar contenido un aditivo activo o también varios aditivos activos pudiendo ser posible esto en forma de una suspensión o también como disolución.

Debido a la alta densidad de partículas en esta zona en la que se inyecta el líquido pueden conseguirse condiciones ventajosas para la transmisión de calor y materia. Además, es posible que el líquido se deposite en grandes partes sobre la superficie de la partícula y pueda formar una película de líquido uniforme.

El líquido puede evaporarse mediante el gas de proceso calentado y puede abandonar la cámara de proceso en forma gaseosa.

Así se aumenta uniforme y homogéneamente el tamaño de partícula de manera que pueda conseguirse una distribución de tamaños de partícula pequeña.

La eliminación de polvo ya aludida puede accionarse mediante impulsos de aire a presión de manera que a partir de la eliminación de polvo también se separan partículas ya formadas y pueden recircularse a la cámara de proceso.

En una manera de proceder tal y en la ingeniería de plantas correspondiente puede ajustarse, especialmente en comparación con la tecnología en lecho fluidizado en sí conocida, una corriente de gas de proceso localmente limitada y conseguirse una circulación mejorada mediante el arrastre de partículas formadas con el chorro de gas y el descenso posterior a esto.

Debido a la velocidad de circulación del chorro de gas saliente en la zona de una rendija de entrada de gas, las partículas finas son succionadas, arrastradas y se introducen a una zona de inyección en la que puede realizarse la humectación de las superficies con líquido.

Adicionalmente también pueden preverse alimentaciones para sólidos mediante las que pueden introducirse en el proceso, por ejemplo, aditivos activos como sólido.

Además, también pueden recircularse partículas previamente trituradas formadas previamente en el proceso para humectarse de nuevo con líquido de manera que pueda mantenerse la fracción de tamaños de partícula respectivamente deseada.

Un punto esencial en la formación de partículas consiste en que en el chorro de gas en dirección axial de la cámara de proceso se produce una circulación de sólido similar a un círculo.

ES 2 338 567 T3

Pero en la preparación de un gránulo en el que están contenidos aditivos activos con una proporción correspondientemente alta también puede recurrirse a la tecnología de lecho fluidizado como esto también especialmente en el documento WO 01/83727 A2 a cuyo contenido de publicación debe remitirse en su totalidad.

5 En este caso, el líquido que contiene aditivos activos deberá inyectarse a ser posible por la parte inferior en un lecho fluidizado.

En este caso, el gránulo puede formarse similarmente a como ya se describe previamente con un tamaño de partícula prefijado determinado y se realiza un secado mediante la circulación de gas dentro de un lecho fluidizado.

10 En una solución tal también es posible una recirculación en un lecho fluidizado de pequeñas partículas separadas mediante una eliminación de polvo.

15 Por lo demás, también puede procederse de forma que, como ya se explicó previamente, varíe la proporción de aditivos activos en el líquido y dado el caso también una proporción de una sustancia o mezcla de sustancias que puede realizar una transformación de fase.

20 Durante la preparación también puede procederse de forma que se reduzca poco a poco la proporción de aditivo activo en un líquido con el que se humectan las superficies de partículas pudiendo realizarse la reducción continuamente. De esta manera puede reducirse desde dentro hacia fuera la proporción respectiva de aditivo activo dentro de las partículas/núcleos.

25 Pero al mismo tiempo también puede aumentarse la proporción de al menos una sustancia o mezcla de sustancias que realiza la transformación de fase deseada dentro del líquido de manera que pueda formarse el recubrimiento esencial según la invención sobre la superficie de gránulos.

30 Así, por ejemplo, al final del proceso de preparación puede introducirse líquido en la cámara de proceso en la que ya no están contenidos aditivos activos y de esta manera puede formarse una capa superficial con la sustancia o mezcla de sustancias respectiva que realiza una transformación de fase que está libre de aditivo activo.

35 Pero también existe la posibilidad de extraer del proceso las partículas formadas dentro del proceso, es decir, los núcleos que contienen aditivos activos, con una alta proporción de aditivos y a continuación dotarlas de un recubrimiento que se forma con una sustancia o mezcla de sustancias correspondientemente esencial según la invención. Esto puede realizarse, por ejemplo, en una planta de lecho fluidizado convencional.

Procedimiento analítico

40 Las temperaturas de transición de fase y el calor latente (calor de transformación) de la sustancia de recubrimiento/mezcla de sustancias se realizaron con un aparato Mettler Toledo Star SW7.01 según su manual. La actividad de la enzima fitasa que se utilizó en este caso se determinó con fitato de sodio como sustrato mediante la determinación de la liberación de fósforo. La actividad de la fitasa se expresa como FTU y define el valor de la liberación de sustrato de 1 μmol de fosfato por minuto a partir de 5,1 μmol de fosfato por minuto de un fitato de sodio 5,1 mM a 37°C y un valor de pH de 5,5.

45 La determinación de la proteína enzimática se realizó con el método de Kjeldahl utilizando un factor de conversión estándar para la proteína de 6,25. La muestra de enzima se ultrafiltró mediante una membrana adecuada para separar la enzima y para eliminar el nitrógeno no enzimático con menor peso molecular.

50 La vitamina C o la proporción de ácido ascórbico en el gránulo se determinó del siguiente modo:

55 La muestra se dispuso en el estado de partida como polvo fino. Se preparó una disolución de extracción mediante mezcla de 100 ml de metanol, 20 ml de una disolución acuosa de ácido oxálico al 0,1% y 200 ml de benceno. El polvo fino se extrajo con 250 ml de esta disolución. Se mezclaron 50 ml del extracto con 25 ml de una disolución de ácido oxálico al 0,1% y se agitó durante un espacio de tiempo de aproximadamente 1 minuto y luego sedimentó. Después de la sedimentación se eliminaron 2 ml de la fase orgánica y la proporción de ácido ascórbico se eliminó mediante una valoración con una disolución 0,001 de sal sódica y 2,6-diclorofenolindo-fenol que previamente se normalizó frente a disolución de ascorbato de sodio con concentración conocida.

60 A partir de estos datos de valoración se determinó la proporción de ácido ascórbico de la muestra. El tamaño medio de partícula de los gránulos que contenían aditivos activos se determinó mediante un análisis granulométrico.

A continuación, la invención se explicará más detalladamente a modo de ejemplo debiendo aclarar la invención los ejemplos y no limitándola en absoluto.

65 Ejemplo 1

Un concentrado de fitasa que puede obtenerse comercialmente (Natuphos 5000 L, BASF, Ludwigshafen, Alemania) se filtró con agua desmineralizada a través de un ultrafiltro con un tamaño de poro que evita que las enzimas lo

ES 2 338 567 T3

atravesen para eliminar conservantes y otras sustancias de bajo peso molecular. El concentrado de enzimas que se obtuvo después de la ultrafiltración tenía una alta proporción de enzima en disolución. A la disolución de enzimas concentrada con una proporción seca del 30% y una actividad de la fitasa de 24.000 FTU/g se añadieron poli(alcohol vinílico) y maltodextrina como aglutinantes y sulfato de cinc como estabilizador enzimático con una proporción del 1% en masa, el 5% en masa y el 1,3% en masa. La disolución de enzimas concentrada se introdujo luego en un lecho por pulverización como es el caso de una planta que puede obtenerse de la empresa Glatt GmbH bajo el nombre comercial ProCell. El procedimiento de preparación correspondiente para tales núcleos que contienen enzimas se describe en el documento DE 103 26 231 A1 a cuyo contenido de publicación debe remitirse en su totalidad en el presente documento. La temperatura del aire de entrada se encontraba en 105°C y la temperatura de salida era de 55°C. Las partículas en polvo que presentaron un tamaño de partícula inferior a 200 µm se recircularon al lecho por pulverización y se eliminaron y se tamizaron las partículas con un tamaño de partícula superior a 600 µm. Los núcleos así obtenidos tenían una actividad enzimática de 72.000 FTU/g, una proporción de proteínas enzimáticas activas del 82% en masa y un tamaño medio de partícula de 300 µm.

Los núcleos así preparados se introdujeron en una planta de lecho fluidizado Glatt con una disolución al 50% en masa de $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Entonces, los núcleos se recubrieron con 47 g de $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ por 100 g de núcleos. El gránulo así recubierto tenía una actividad de 37.800 FTU/g y una proporción de proteínas enzimáticas activas del 43% en masa. El tamaño medio de partícula del gránulo se encontró después de este proceso en 400 µm. El $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tenía un calor latente de más de 200 kJ/kg.

Ejemplo 2

El gránulo según el ejemplo 1 se pulverizó luego desde arriba y se recubrió con un segundo recubrimiento de un ácido esteárico líquido en una planta de lecho fluidizado Glatt. La solubilidad del ácido esteárico en agua a 20°C se encontraba en 0,00029 g/100 g en agua. La actividad de este gránulo doblemente recubierto alcanzó 28.900 FTU/g y la proporción de la proteína enzimática de fitasa activa en el gránulo recubierto dos veces se encontraba en el 33% en masa. El tamaño medio de partícula se encontraba en aproximadamente 450 µm.

Prueba I de pelletización de alimentos

El núcleo y el gránulo según el ejemplo 1 y el gránulo recubierto dos veces según el ejemplo 2 se mezclaron con una muestra convencional de un gránulo de aditivo para alimentos Rhonozyme P 2500 CT para dar una mezcla de pienso. Rhonozyme 2500 CT tenía una actividad de 3490 FTU/g y una proporción relativa de proteínas enzimáticas por debajo del 20% en masa.

La composición de pienso se resume en la Tabla 1. Esta composición de pienso se pelletizó en una prensa calentándose con vapor a una temperatura de 85°C. Después de prensarse presentó una temperatura de 84°C en los pellets preparados.

TABLA 1
Composición de pienso

Sustancia contenida	% en peso/peso
Maíz	42,97
Harina de soja	32,23
Almidón al 65% de tapioca	47,50
Grasa animal	1,39
Caliza	0,54
Fosfato monocálcico	0,68
Vitaminas y oligoelementos	1,00
Premezcla al 25% de lisina	0,12
Premezcla de lasalócido	0,50
Sal	0,12
TOTAL	100

ES 2 338 567 T3

La protección en la pelletización alcanzada para la fitasa activa se especifica en la Tabla 2.

TABLA 2

	Núcleo	Gránulo con recubrimiento	Gránulo con capa de envoltura	Rhonozyme P 2500 CT
Actividad de la fitasa FTU/g	72000	37800	28900	3490
Proporción de enzima	82%	43%	33%	< 25%
% en peso/peso de enzima				
Recubrimiento	No	Sí	Sí	
Sustancia de recubrimiento		ZnSO ₄ ·6H ₂ O	Ácido esteárico	
Actividad enzimática FTU/g	4000	3000	3350	3900
Actividad enzimática en pellets FTU/g	890	1600	2500	2850
% de protección en la pelletización	22,3%	53,3%	74,6%	73,1%

Ejemplo 3

El mismo núcleo según el ejemplo 1 se recubrió con una mezcla del 55% en masa de ZnSO₄·6H₂O y el 45% en masa de polvo de caolín. En este caso se procedió como en el ejemplo 1. El gránulo así obtenido tenía una actividad de 35.650 FTU/g y una proporción de proteínas enzimáticas del 41% en masa con un tamaño medio de partícula de 400 µm. La masa del recubrimiento se encontró en 46 g respecto a 100 g del gránulo total.

Ejemplo 4

El gránulo según el ejemplo 3 se recubrió con una emulsión de una parafina con una solubilidad por debajo de 0,0001 g en 100 g de agua a 20°C. La parafina tenía un calor latente de 174 kJ/kg y una temperatura de fusión de 43°C. La masa del recubrimiento de parafina tenía un valor de 5 g por 100 g de gránulo doblemente recubierto. El gránulo doblemente recubierto tenía un tamaño medio de partícula de 400 µm.

Ejemplo 5

Los núcleos según el ejemplo 1 se recubrieron con una mezcla del 50% en masa de hidrato de acetato de sodio que un calor latente de 220 kJ/kg a una temperatura de transición de fase de 47°C y 50% en masa de zeolita. El recubrimiento tenía una masa de 30 g por 100 g de gránulo recubierto. El gránulo así recubierto tenía un tamaño medio de partícula de 400 µm y una proporción de proteínas enzimáticas activas del 57% en masa.

Ejemplo 6

El gránulo recubierto según el ejemplo 5 se recubrió con una emulsión de una parafina según el ejemplo 4. La masa de la parafina para el recubrimiento tenía una masa de 5 g en 100 g de un gránulo doblemente recubierto.

Ejemplo 7

Un núcleo del 85% en masa de ascorbato de sodio y el 10% en masa de maltodextrina con 5% de humedad se preparó según el procedimiento ProCell como se ha explicado en los núcleos según el ejemplo 1. El procedimiento proporciona núcleos con un alto contenido de enzimas activas y se describe en el documento DE 103 26 231 A1. Los núcleos se recubrieron con una disolución acuosa de trihidrato de acetato de sodio para obtener un recubrimiento de trihidrato de acetato de sodio con una proporción del 30% en masa de gránulos recubiertos. El gránulo se recubrió con

ES 2 338 567 T3

una emulsión de parafina según los ejemplos previamente descritos para poner a disposición un gránulo que contenía aditivos activos teniendo el recubrimiento de parafina una proporción del 5% en masa de los gránulos doblemente recubiertos.

5 Prueba II de pelletización

Los núcleos según el ejemplo 1 y el ejemplo 7, así como el gránulo según los ejemplos 3 a 7, se mezclaron con una muestra que puede obtenerse comercialmente del gránulo para alimento Rhonozyme P 2500 CT y una muestra del gránulo para alimento Natuphos 5000 G para dar una mezcla de pienso.

El gránulo convencional Rhonozyme P 2500 CT tenía una actividad de 3500 FTU/g y Natuphos 5000 G tenía una actividad de 6420 FTU/g. Ambos tenían una proporción relativa de proteínas enzimáticas del 20% en masa del gránulo. La proporción de proteínas enzimáticas activas presenta una relación directa con el valor de actividad.

La composición de pienso se desprende de la Tabla 1.

Esta composición de pienso se pelletizó en una prensa de pelletización calentándose la masa de pelletización con vapor a una temperatura entre 84 y 86°C. Después de prensarse, los pellets preparados tenían una temperatura en el intervalo entre 85°C y 87°C.

	Ej. de núcleo	Ej.	Ej.	Ej.	Ej. de núcleo	Ej.	Rhonozyme P 2500 CT	Natuphos
	1	4	5	6	7	7		5000 G
Actividad de la fitasa	72000	35250	41030	83368			3340	6420
Proteína enzimática	82%	40%	57%	44%			< 30%	< 30%
Proporción en % en peso/peso								
Recubrimiento	No	Sí	Sí	Sí	No	Sí		
Proporción de ascorbato en %					85%	62%		
Protección en la pelletización	42%	73%	69%	89%	49%	92%	87%	83%

En todos los casos, el gránulo según la invención tenía una proporción de aditivos activos superior al 30% en masa y una protección en la pelletización por encima del 53%. El gránulo alternativo convencional o los núcleos sólo alcanzaron una proporción de aditivos activos por debajo del 30% en masa y/o una estabilidad durante la pelletización de por debajo del 49% en pruebas de pelletización comparables.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de gránulos para pellets para alimentación animal, **caracterizado** porque un líquido que contiene al menos un aditivo activo se inyecta mediante al menos un dispositivo de pulverización en un chorro de gas o un lecho fluidizado en el que se mueven partículas;
las partículas humectadas con el líquido se secan mediante gas de proceso calentado en el chorro de gas o lecho fluidizado y se granulan,
y al aumentar el tamaño de partícula del gránulo formado se reduce la proporción de aditivo activo en el líquido y aumenta la proporción de una sustancia o mezcla de sustancias que hace efectiva una transformación de fase en el intervalo de temperatura entre 30 y 120°C en el líquido o
los núcleos formados a partir de las partículas en los que está contenido al menos un aditivo activo con una proporción de al menos el 25% en masa se forman a continuación con un recubrimiento exterior de una sustancia o mezcla de sustancias que hace efectiva una transformación de fase en el intervalo de temperatura entre 30 y 120°C.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la proporción de aditivo activo en el líquido se reduce al 0% en masa y sobre el gránulo formado se forma un recubrimiento libre de aditivo activo con la sustancia o mezcla de sustancias que hacen efectiva una transformación de fase.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque las partículas se separan del chorro de gas después de un tiempo de permanencia prefijado y se recirculan a una cámara de proceso,
las partículas separadas se conducen entonces a una zona de entrada de gas y en el chorro de gas se produce una corriente de sólido similar a un círculo en dirección axial de la cámara de proceso.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el líquido se inyecta por la parte inferior en el lecho fluidizado.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque mediante una eliminación de polvo se recirculan pequeñas partículas separadas.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque los núcleos que contienen al menos un aditivo activo se retiran del proceso y a continuación se forma un recubrimiento de una sustancia o mezcla de sustancias que hacen efectiva una transformación de fase sobre la superficie de los núcleos.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el recubrimiento se forma en un procedimiento de lecho fluidizado.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque sobre el recubrimiento se forma una capa de envoltura con una sustancia o mezcla de sustancias hidrófobas.
9. Gránulo preparado con un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque el gránulo se forma con al menos el 25% en masa de un núcleo que contiene al menos un aditivo activo, en este caso
los núcleos se recubren con una sustancia o mezcla de sustancias,
la sustancia o mezcla de sustancias que forma al menos un recubrimiento hace efectiva una transformación de fase en el intervalo de temperatura entre 30 y 120°C y
presenta un calor de transformación de al menos 150 J/g o en la transformación de fase cambian la estructura de la trabazón o red cristalina de la sustancia o mezcla de sustancias y
la sustancia o la mezcla de sustancias representa una proporción del gránulo de al menos el 25% en masa.
10. Gránulo según la reivindicación 9, **caracterizado** porque está contenido al menos el 30% en masa de al menos un aditivo activo.
11. Gránulo según la reivindicación 9 ó 10, **caracterizado** porque el gránulo presenta un tamaño de partícula de 100 a 1500 μm .
12. Gránulo según una de las reivindicaciones 9 a 11, **caracterizado** porque el recubrimiento se forma en forma de una capa completamente cerrada en toda la superficie alrededor de los núcleos.
13. Gránulo según una de las reivindicaciones 9 a 12, **caracterizado** porque el espesor de capa del recubrimiento se desvía un espesor de capa medio de cómo máximo $\pm 20\%$.

ES 2 338 567 T3

14. Gránulo según una de las reivindicaciones 9 a 13, **caracterizado** porque el recubrimiento se forma con al menos dos sustancias y/o mezclas de sustancias que hacen efectiva una transformación de fase a diferentes temperaturas de transformación de fase.

5 15. Gránulo según una de las reivindicaciones 9 a 14, **caracterizado** porque el recubrimiento se forma por dos o más capas formadas la una sobre la otra y las capas se forman con diferentes sustancias o mezclas de sustancias.

16. Gránulo según una de las reivindicaciones 9 a 15, **caracterizado** porque como aditivos activos están contenidas vitaminas, antioxidantes, colorantes y/o enzimas en los núcleos.

10

17. Gránulo según una de las reivindicaciones 9 a 16, **caracterizado** porque el recubrimiento se forma con una sustancia o mezcla de sustancias seleccionadas de un hidrato de sal, un carbonato, fosfato, citrato, acetato que presenta una proporción de agua de cristalización incorporada, una zeolita y/u óxido metálico.

15

18. Gránulo según una de las reivindicaciones 9 a 17, **caracterizado** porque el recubrimiento está formado con un ácido graso y/o cera de parafina.

19. Gránulo según una de las reivindicaciones 9 a 18, **caracterizado** porque sobre el recubrimiento se forma otra capa de envoltura de una sustancia o mezcla de sustancias hidrófobas.

20

20. Gránulo según una de las reivindicaciones 9 a 19, **caracterizado** porque entre la superficie del núcleo y del recubrimiento se forma una capa barrera formada con una sustancia o mezcla de sustancias hidrófobas.

21. Gránulo según una de las reivindicaciones 9 a 20, **caracterizado** porque la sustancia hidrófoba es una cera de parafina y/o un ácido graso de cadena larga.

25

22. Gránulo según una de las reivindicaciones 9 a 21, **caracterizado** porque la proporción de aditivo activo se reduce desde dentro hacia fuera.

30

35

40

45

50

55

60

65