



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 353 558**

51 Int. Cl.:
C11D 11/00 (2006.01)
C11D 17/00 (2006.01)
C11D 17/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07726683 .1**
96 Fecha de presentación : **07.03.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2004791**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.12.2008**

54 Título: **Granulados de agentes de lavado o de limpieza.**

30 Prioridad: **11.04.2006 DE 10 2006 017 312**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.03.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.03.2011

73 Titular/es: **HENKEL AG. & Co. KGaA**
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es: **Rahse, Wilfried y**
Larson, Bernd

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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).

GRANULADOS DE AGENTES DE LAVADO O DE LIMPIEZA.**DESCRIPCIÓN**

La presente invención se refiere a un procedimiento para llevar a cabo la
5 obtención de agentes de lavado o de limpieza, según el cual se granula sobre un
material de núcleo en forma de partículas un material de envoltura, más fino,
conduciéndose las materias primas, que acceden a la etapa de granulación, al menos
en parte a través de una instalación de secado y molienda.

Los procesos de granulación constituyen el estado de la técnica en las ramas
10 industriales más diversas y existe un gran número de monografías estándar así como
literatura de patentes relacionadas con este tema. En relación con la presente
invención es importante que pueda suministrarse por medio del proceso de
granulación una contribución importante para el diseño del producto.

Por medio de la enorme pluralidad de los artículos, que son ofrecidos para las
15 necesidades de la vida diaria, el consumidor se enfrenta con frecuencia al problema
de elegir entre una pluralidad de productos, que apenas puede ser abarcada,
precisamente aquél producto que corresponda del mejor modo posible a sus
necesidades. En este caso el diseño del producto puede facilitar la decisión de
compra del consumidor.

La decisión de compra está orientada en general por criterios completamente
20 diferentes pero, ante todo, por el precio del artículo ofrecido así como por su calidad.
No obstante, como criterio adicional para la decisión de compra es cada vez más
importante el diseño del producto. El consumidor desea, por regla general, emplear
un producto, que corresponda a su sensibilidad estética. Por este motivo muchos
25 productos son equipados con envases ópticamente atractivos. De igual modo, el
producto en sí mismo tiene en este caso un gran interés, por ejemplo con relación a
su color y a su forma. La sensibilidad estética del consumidor puede ser fácilmente
atraída a través de la forma del producto, lo cual también es válido para los agentes
de lavado y/o de limpieza en forma de polvo. Un producto muy atrayente desde el
30 punto de vista óptico en este sector es, por ejemplo, un polvo de agente de lavado,
que esté constituido de manera exclusiva por partículas de forma casi esférica. Un
polvo de agente de lavado de este tipo, constituido por partículas prácticamente

- 2 -

iguales y de forma casi esférica, denota un elevado cuidado en la obtención y una elevada competencia en la elaboración del polvo de lavado, como consecuencia de su elevada simetría y de su apariencia homogénea a los ojos del consumidor, mientras que un polvo, que esté constituido por partículas formadas de una manera muy irregular, no provoca en el consumidor cualquier tipo de asociación positiva correspondiente.

Partiendo de esta base, la tarea planteada por la presente invención consistía en proporcionar granulados estéticamente atractivos.

Esta tarea se resuelve por medio del objeto de la invención, que está constituido por un procedimiento para llevar a cabo la obtención de agentes de lavado o de limpieza, según el cual se granula sobre un material de núcleo, en forma de partículas, un material de envoltura más fino, conduciéndose las materias primas, que deben ser empleadas en la etapa de granulación, al menos en parte a través de una instalación de secado y molienda, presentando el producto un diámetro d_{50} , que es un 5 % como mínimo y un 66 % como máximo mayor que el diámetro d_{50} del material de núcleo y supone, al menos, cinco veces el diámetro medio (d_{50}) del material de envoltura que procede de una etapa de secado y molienda.

La etapa de secado y molienda debe servir de manera ventajosa para disminuir el diámetro medio de grano y para llevar a cabo el secado parcial del material de envoltura correspondiente. De conformidad con una forma preferente de realización, el material de núcleo no es sometido a cualquier tipo de etapa de secado y molienda.

El material de envoltura puede ser obtenido a partir de materias primas adecuadas y/o a partir de material de reciclaje del proceso de granulación. De manera preferente es empleada una mezcla de ambos componentes. El material de reciclaje correspondiente procede de una separación por tamizado después de la granulación y del secado opcional y está constituido por el grano que pasa a través del tamiz y/o por el grano que queda retenido en el tamiz. Ambos granos pueden ser sometidos a la etapa de secado y molienda y pueden ser empleados como material de envoltura.

Las materias primas sólidas adecuadas tanto para el material de núcleo así como también para el material de envoltura son, por ejemplo

(a) los materiales estructurantes (mixturas), tales como, de manera preferente, las

- 3 -

- zeolitas (mixturas), los policarboxilatos (mixturas), los copolímeros de Na-ácido acrílico / ácido maleico, el ácido nitrilotriacético, el ácido etilendiaminotetraacético y, respectivamente, sus sales de sodio,
- (b) los carbonatos, tal como, preferentemente, el carbonato de sodio,
- 5 (c) los hidrógenocarbonatos, especialmente los hidrógenocarbonatos alcalinos y/o alcalinotérreos,
- (d) los sulfatos, de manera especial los sulfatos alcalinos y/o los sulfatos alcalinotérreos,
- (e) los adyuvantes, tales como los silicatos y los fosfatos, tales como por ejemplo
10 el silicato de Na, los silicatos de carbonato de sodio, los disilicatos, el tripolifosfato, los silicatos estratificados,
- (f) las mixturas de tensioactivos aniónicos (que comprenden por ejemplo sulfatos de alcoholes grasos, alquilbencenosulfonatos, alcanosulfonatos, alquilétersulfatos, sulfatos de alquilo, α -olefinasulfonatos y/o éstersulfonatos
15 tales como, especialmente, los éstersulfonatos de metilo, y/o sus mezclas), los jabones,
- (g) los activadores de blanqueo tales como, de manera especial, la N,N,N',N'-tetraacetiletildiamina,
- (h) los citratos, de manera preferente los citratos alcalinos y/o los citratos
20 alcalinotérreos, de manera especial el citrato de Na, de K y/o de Mg, y/o el ácido cítrico,
- (i) los polvos de torre y, respectivamente, los productos procedentes del secado por pulverización, por ejemplo las mezclas que contienen componentes térmicamente estables de los agentes de lavado o de los agentes de limpieza,
- 25 (j) los polímeros, tales como, por ejemplo, de manera especial los éteres de celulosa (derivados) o, de manera preferente, los copolímeros bloque de polietilentereftalato-polioxietilentereftalato hidrófilos, lineales (polímeros PET-POET),
- (k) los polvos desespumantes, de manera preferente que comprenden productos
30 tales como las grasas y/o los aceites naturales, los derivados del petróleo y los aceites de silicona,
- (l) los agentes para el enjuagado suavizante, las bentonitas, las mixturas de

- 4 -

ésterquat,

(m) los inhibidores de la decoloración (PVP, y otros).

Los componentes (líquidos) típicos y preferentes, que intervienen en los agentes auxiliares para la granulación o que pueden estar contenidos en los mismos,
5 son o pueden contener, por ejemplo tensioactivos no iónicos (etoxilatos, APG),
ácidos / pastas tensioactivos aniónicos, compuestos / tensioactivos catiónicos,
fosfonatos, ácidos fosfónicos, solución de Sokalan (sal sódica del copolímero de
ácido maleico y ácido acrílico (30:70)), ácidos grasos, lejía de hidróxido de sodio,
vidrio soluble, siliconas, aceites para el acondicionamiento de la piel.

10 Los componentes (líquidos) típicos y preferentes para una capa opcional de
revestimiento de los granulados pueden contener, por ejemplo, polvo de zeolita,
material de envoltura, agentes de empolvado, tensioactivos no iónicos, agua, PEG,
glicerina, sistema tampón para la regulación del pH tal como por ejemplo ácido
cítrico / citrato, solución colorante, mica, sustancias irisantes y/o brillantes.

15 Los granulados, opcionalmente revestidos, pueden ser elaborados finalmente
además con polvo de zeolita y/o con material de envoltura.

A título de componentes independientes de mezcla para los granulados,
opcionalmente revestidos, pueden ser aportados, de manera ventajosa, agentes de
blanqueo, tal como por ejemplo el percarbonato, reforzadores de los agentes de
20 blanqueo, enzimas.

El material de núcleo puede ser obtenido, por ejemplo, por medio de la
separación por tamizado a partir de las materias primas y, respectivamente, de los
materiales que deben ser empleados. De la misma manera es posible y preferente
separar por tamizado las partículas de tamaño adecuado a partir de los granulados
25 obtenidos, cuyas partículas deben ser empleadas de nuevo como material de núcleo.
Por lo tanto, el material de núcleo está constituido, de manera preferente, por una o
varias materias primas separadas por tamizado, granulado reciclado, separado por
tamizado, que procede del procedimiento, con un tamaño adecuado para ser
empleado como material de núcleo o está constituido por mezcla de ambos.

30 Con objeto de que el proceso de granulación pueda desarrollarse de manera
ventajosa en el período de tiempo previsto, con relación a la calidad del grano y a la
distribución del tamaño de las partículas, debe presentarse un material de núcleo. Tal

- 5 -

como nuestros ensayos han mostrado, debería estar presente de manera preferente, al menos, desde un 3 hasta un 5 % en peso de material de núcleo, con relación al granulado. Es ventajoso desde un 10 hasta un 35 % en peso, de manera especial desde un 15 hasta un 25 % en peso de material de núcleo, referido al granulado. No se requiere más de un 35 % en peso de material de núcleo aún cuando el procedimiento permita también proporciones mayores que el 35 % en peso, incluso mayores que el 50 % en peso.

El producto del procedimiento presenta un diámetro d_{50} , que es un 5 % como mínimo y un 66 % como máximo mayor que el diámetro d_{50} del material de núcleo y, al menos, es cinco veces mayor que el diámetro medio (d_{50}) del material de envoltura que procede de una etapa de secado y molienda. Con el procedimiento, de conformidad con la invención, pueden ajustarse de manera controlada los diámetros medios de los productos.

Por medio de la forma especial y de la conducción especial de la granulación, que representa una granulación en crecimiento, pueden ser obtenidas partículas muy redondas. De manera preferente, en este caso son molidas hasta un estado fino las materias primas, que representan una parte del material de envoltura. Esto se lleva a cabo de manera preferente junto con los granos reciclados que pasan a través del tamiz y que quedan retenidos en el matiz del proceso (material de reciclaje) en una etapa de secado y molienda. El grano seleccionado puede ser ennoblecido a continuación por medio de la aplicación superficial de otros productos (material de revestimiento) sólidos y/o líquidos.

Se presenta una forma preferente de realización cuando los granos separados por tamizado, que pasan a través del tamiz así como también que quedan retenidos en el tamiz, son sometidos a un proceso de secado y de molienda después de la etapa de granulación / secado y son reciclados hasta el procedimiento, como parte del material de envoltura.

De la misma manera se presenta una forma preferente de realización cuando se separe por tamizado el grano seleccionado y/o el grano que pasa a través del tamiz a partir de la corriente del producto y, a continuación, es alimentado en el procedimiento como material de núcleo.

En la etapa de granulación se lleva a cabo la granulación en crecimiento,

- 6 -

adhiriéndose el material de envoltura fino preferentemente por medio de la adición de uno o de varios agentes auxiliares para la granulación, sobre un material de núcleo, preferentemente separado por tamizado, de manera preferente bajo movimientos de rodadura. La granulación en crecimiento transcurre preferentemente con índices de Froude comprendidos entre 1,5 y 25, de manera ventajosa comprendidos entre 2 y 15, en otra forma más ventajosa comprendidos entre 2 y 10, en una forma aún más ventajosa comprendidos entre 2,5 y 8, de manera especial comprendidos entre 2,5 y 4 en la forma deseada. De manera especial, con estos índices de Froude se obtienen granulados redondos, especialmente bonitos. El índice de Froude está dado por la ecuación $(w^2 \cdot r)/g$ (w = velocidad angular, r = longitud del útil a partir del eje central, g = aceleración terrestre).

Este tipo de la granulación puede ser fácilmente controlado por medio de los parámetros de trabajo de tal manera, que el producto presente un diámetro d_{50} , que sea como máximo un 66 % mayor que el diámetro d_{50} del material de núcleo y que al menos sea cinco veces mayor que el diámetro medio (d_{50}) del material de envoltura que procede de la etapa de secado y molienda.

Como agentes auxiliares para la granulación son empleados, de manera preferente, uno o varios líquidos para la granulación, tales como, por ejemplo, ácidos tensioactivos y/o ácidos adyuvantes neutralizados, uno o varios líquidos formadores de complejos (por ejemplo que contengan fosfonatos tal como el HEDP, etc.), una o varias soluciones de polímeros naturales y/o sintéticos, una o varias soluciones de vidrio soluble, pastas de tensioactivos aniónicos y tensioactivos no iónicos, soluciones salinas.

De la misma manera pueden ser empleadas, de manera preferente, espumas a modo de agentes auxiliares para la granulación.

Representa una forma preferente de realización de la invención un procedimiento, de conformidad con la invención, en el cual se aporten simultáneamente o, de manera preferente, de manera sucesiva, varios agentes auxiliares para la granulación químicamente diferenciables, de manera preferente en forma de soluciones, de suspensiones, de dispersiones, de espumas y/o de (nano-)emulsiones.

El proceso de molienda para llevar a cabo la preparación del material de

- 7 -

envoltura se lleva a cabo, de manera ventajosa, en una etapa de secado y molienda. De esta manera se simplifica el secado en lecho fluidizado del granulado y, respectivamente, puede suprimirse en algunos casos por completo esta etapa. El material de envoltura y el material de reciclaje se transporta preferentemente con aire hasta el molino. En este molino se lleva a cabo simultáneamente la molienda y el secado. De manera especial, puede ajustarse de manera específica el grado de secado del material de envoltura por medio de un posible calentamiento del aire de transporte de manera preferente entre 30 y 120°C, de manera especial entre 35 y 70°C. El aire de transporte puede tener así mismo una temperatura mínima por ejemplo de 40°C, de 42°C, de 44°C, de 46°C, de 48°C, de 50°C, de 52°C, de 54°C, de 56°C, de 58°C o de 60°C. De la misma manera es posible que el aire de transporte presente una temperatura máxima de 68°C, de 66°C, de 64°C o de 62°C. Por lo tanto, el aire de transporte puede tomar también valores comprendidos entre 42°C y 64°C o valores correspondientes a otra posible combinación de las temperaturas que han sido citadas más arriba. De la misma manera, es posible que sea empleado aire de transporte, que no haya sido calentado.

La etapa de secado y de molienda es especialmente efectiva para el material reciclado (material de reciclaje constituido por el grano de la granulación que pasa a través del tamiz y que queda retenido en el tamiz), que puede presentar antes de la etapa de secado y molienda una humedad residual preferentemente comprendida entre aproximadamente un 8 y un 11 % en peso y, a continuación de la misma, de manera preferente aproximadamente desde un 4 hasta un 8 % en peso, % en peso referido al material.

En la granulación puede aprovecharse de forma óptima la ventaja de las partículas sometidas a un secado fino, especialmente por medio del empleo de un agente auxiliar para la granulación de alta viscosidad puesto que dicho agente auxiliar permanece sobre la superficie (grande) y apenas es absorbido. Por lo tanto, el procedimiento está limitado de manera preferente a los agentes auxiliares para la granulación con viscosidades máximas de aproximadamente 500 mPas, junto a la posibilidad del empolvado superficial del o de los líquidos auxiliares para la granulación, siendo especialmente ventajoso cuando se lleva a cabo la utilización de

(a) espumas de granulación de viscosidad elevada (viscosidad preferentemente >

1.000 mPas),

(b) líquidos, suspensiones, pastas, dispersiones de viscosidad elevada que sean aportados / bombeados preferentemente en forma de chorro,

(c) productos auxiliares para la granulación de viscosidad elevada, que son bombeados en la sección de un molino / de un desmenuzador.

5 El trabajo con varios agentes auxiliares para la granulación representan una forma preferente de realización, que pueden ser aportados en puntos diferentes (procedimiento continuo) o a intervalos de tiempo diferentes (proceso en tandas). De manera preferente, en este caso pueden ser empleados 2, 3, 4 o más agentes auxiliares para la granulación, por ejemplo en forma de agente auxiliar para la granulación 1: ácidos neutralizados, por ejemplo en forma de espuma,

agente auxiliar para la granulación 2: vidrio soluble en forma de líquido de viscosidad elevada (viscosidad preferentemente > 1.000 mPas),

15 agente auxiliar para la granulación 3: solución de polímeros, de igual modo en forma de líquido de viscosidad elevada (viscosidad preferentemente > 1.000 mPas),

agente auxiliar para la granulación 4: (nano-)emulsión, de manera preferente en forma de líquido de baja viscosidad (viscosidad ventajosamente < 250 mPas, de manera preferente < 75 mPas, de manera especial < 10 mPas). Las viscosidades están medidas en cada caso con el viscosímetro Brookfield a 25°C .

20 Se presenta una forma preferente de realización de la invención cuando se elimine en la etapa de secado y molienda desde un 0,05 hasta un 6 % en peso, de manera preferente hasta un 5 % en peso, de manera ventajosa hasta un 4 % en peso, de una forma más ventajosa hasta un 3 % en peso de agua. De la misma manera es posible eliminar mayores cantidades de agua, por ejemplo hasta un 10 % en peso o hasta un 15 % en peso.

El tamaño medio de grano del granulado que puede ser aplicado por medio del procedimiento, de conformidad con la invención, puede ser ajustado dentro de amplios límites, puesto que puede estar esencialmente determinado por medio del tamaño de grano del material de núcleo. Los productos finos, exentos de polvos volátiles, presentan, de manera preferente, un d_{50} comprendido entre 0,25 y 0,30 mm. De manera ventajosa, en este caso deberían disponerse inicialmente materiales

- 9 -

nucleares en cantidades comprendidas, de manera preferente, entre aproximadamente un 10 y un 25 % en un tamaño d_{50} comprendido de manera preferente entre 0,2 y 0,28 mm.

Para productos relativamente groseros con un d_{50} de preferentemente 1,5 mm
5 pueden ser aprovechados, de manera preferente, los materiales nucleares con un d_{50} comprendido aproximadamente entre 1,0 y 1,4 mm. El valor exacto depende entonces de manera especial de la cantidad del material de envoltura y de la conducción de la granulación. La correcta separación por tamizado del material de núcleo debe ser fijada de antemano por medio de un ensayo de rutina en el
10 laboratorio industrial.

El valor d_{50} representa el valor medio. El valor medio está definido como aquel tamaño de las partículas por debajo y por encima del cual se encuentra respectivamente el 50 % de la cantidad de las partículas. Por lo tanto en el caso de un d_{90} , el 90 % de la cantidad de las partículas se encuentra por debajo del valor, es
15 decir en un 10 % por encima. La relación d_{50}/d_{90} se aproxima al valor de 1 cuando las distribuciones de los tamaños de grano son muy estrechas, o bien se encuentra claramente por debajo de 0,5 cuando las distribuciones sean amplias.

De manera ventajosa, el procedimiento, de conformidad con la invención, proporciona granulados prácticamente en forma de esfera y, de manera preferente,
20 también muy estables al desgaste por rozamiento, con un tamaño muy unitario de las partículas, que puede ajustarse de una manera muy exacta por medio de la elección del tamaño del grano de partida (material de núcleo en forma de partículas). De este modo pueden generarse granulados de alto valor con fijación específica del tamaño del granulado.

25 Los granulados, que pueden ser obtenidos de conformidad con la invención, son estables al almacenamiento. De manera ventajosa, el procedimiento, de conformidad con la invención, es eficiente desde el punto de vista energético en comparación con los procedimientos de torre usuales (secado por pulverización). El procedimiento, de conformidad con la invención, posibilita, por otra parte, una gran
30 multiplicidad de productos por medio del concepto núcleo-envoltura y ofrece las posibilidades de la denominada liberación controlada "controlled release", por ejemplo integrándose en la envoltura aquellos componentes que deben ser liberados

- 10 -

en primer lugar y llevándose a cabo la incorporación en el núcleo de los productos que deben ser liberados más tarde. De manera adicional, también puede estar dotado con un revestimiento (Coating) un granulado, que puede ser obtenido de este modo.

Para llevar a cabo la granulación propiamente dicha puede ser empleado un
5 mezclador / granulador usual. Por medio del concepto de mezclador / granulador quieren indicarse, de manera preferente, los mezcladores de tambor y los mezcladores de platos y/o los granuladores de lecho fluidizado así como también los mezcladores de un árbol y de dos árboles con árboles giratorios de forma rápida hasta lenta así como mezcladores en zig-zag, de manera especial las máquinas que
10 trabajan de manera discontinua con un bajo aporte específico de energía. Las partículas en el mezclador se mueven de manera preferente por caída libre o por medio de la introducción de una fuerza de empuje, de proyección o centrífuga. De manera preferente, son empleados aquellos mezcladores en los que las partículas son sometidas a movimientos de rodadura. El aporte de una parte del líquido para la
15 granulación puede llevarse a cabo por delante del granulador en un mezclador rápido (CB, Schugi). De la misma manera, es posible concluir la granulación en el lecho fluidizado por medio del aporte de una cantidad residual del líquido. En la literatura de patentes y en la literatura técnica conocida en el ramo, especialmente dirigida a la ingeniería mecánica de operaciones y procesos se describen exactamente
20 mezcladores / granuladores. En el sentido más amplio de la palabra quiere indicarse con el concepto de mezcladores / granuladores aquellas máquinas y aparatos que sean adecuados para llevar a cabo la mezcla / granulación.

En una forma preferente de realización, están esencialmente exentos de polvo volátil los granulados, que pueden ser obtenidos y, a continuación, revestidos de
25 acuerdo con el procedimiento, de conformidad con la invención,.

De conformidad con una forma preferente de realización de la invención, los granulados que pueden ser obtenidos, de conformidad con la invención, presentan un factor de forma media de 0,78 como mínimo, de manera preferente de 0,81, de manera ventajosa de 0,83, de una manera más ventajosa de 0,85, de manera más
30 ventajosa de 0,87, de manera especial de 0,9. A continuación se describen detalles relativos al factor de forma y a las posibilidades para llevar a cabo su determinación.

De igual modo, se tratará de una forma preferente de realización de la

- 11 -

invención cuando el granulado, que puede ser obtenido de conformidad con la invención, se presente con una distribución del tamaño de grano tan uniforme como sea posible, en la que relación entre d_{50} y d_{90} tome al menos un valor de 0,5, de manera preferente al menos de 0,6, de manera ventajosa de, al menos, 0,75, de
5 manera especial de, al menos, 0,8.

De la misma manera, se presenta una forma preferente de realización de la invención cuando el peso a granel del granulado que puede ser obtenido de conformidad con la invención se encuentre en el intervalo comprendido entre 200 y 1.500 g/l. El límite inferior del peso a granel puede encontrarse también en un valor
10 preferentemente de 250, de 300, de 350, de 400, de 450, de 500, de 550, de 600, de 650, de 700 e incluso de 750 g/l. De la misma manera, es posible que el límite inferior se encuentre a un valor más elevado, por ejemplo en 800 g/l. Con el procedimiento pueden ser obtenidos también sin problemas granulados con pesos a granel mayores con recetas usuales en el intervalo comprendido entre 520 y 620 g/l.

15 El límite superior para el peso a granel puede encontrarse preferentemente en un valor de 1.450, de 1.400, de 1.350, de 1.300, de 1.250, de 1.200, de 1.150, de 1.100, de 1.050, de 1.000, de 950, de 900, de 850, de 800 o de 750 g/l.

De la misma manera es posible que el límite superior se encuentre todavía en un valor más bajo, por ejemplo de manera preferente en un valor de 700, de 650, de
20 600, de 550 o de 500 g/l.

De conformidad con una forma preferente de realización de la invención, los granulados, que pueden ser obtenidos de conformidad con la invención, presentan un contenido en tensioactivos de, al menos, un 1 % en peso, referido al conjunto del granulado. De conformidad con otra forma preferente de realización de la invención,
25 el contenido en tensioactivos está comprendido entre un 1 y un 99 % en peso, de manera preferente entre un 1 y un 95 % en peso, de manera ventajosa entre un 5 y un 50 % en peso, de una manera aún más ventajosa entre un 10 y un 40 % en peso, de manera especial entre un 15 y un 30 % en peso, referido al conjunto del granulado. De conformidad con otra forma preferente de realización, el límite inferior del
30 contenido en tensioactivo puede encontrarse, sin embargo, también en un valor, por ejemplo, de manera preferente, de un 2 % en peso, de un 3 % en peso, de un 4 % en peso, de un 5 % en peso, de un 6 % en peso, de un 7 % en peso, de un 8 % en peso,

- 12 -

de un 9 % en peso, de un 10 % en peso, de un 11 % en peso, de un 12 % en peso, de un 13 % en peso, de un 14 % en peso, de un 15 % en peso, de un 16 % en peso, de un 17 % en peso, de un 18 % en peso, de un 19 % en peso, de un 20 % en peso, de un 21 % en peso, de un 22 % en peso, de un 23 % en peso, de un 24 % en peso, de un 25 % en peso, de un 26 % en peso, de un 27 % en peso, de un 28 % en peso, de un 29 % en peso o de un 30 % en peso, respectivamente referido al conjunto del granulado. De manera especial, el límite inferior puede encontrarse incluso en valores aún mayores, por ejemplo en un valor de, preferentemente, de 35 % en peso, de 40 % en peso, de un 45 % en peso, de un 50 % en peso, de un 55 % en peso o de un 60 % en peso, respectivamente referido al conjunto del granulado.

De conformidad con otra forma preferente de realización, el límite superior puede encontrarse también en un valor, por ejemplo, de manera preferente, de un 70 % en peso, de un 71 % en peso, de un 72 % en peso, de un 73 % en peso, de un 74 % en peso, de un 75 % en peso, de un 76 % en peso, de un 77 % en peso, de un 78. % en peso, de un 79 % en peso, de un 80 % en peso, de un 81 % en peso, de un 82 % en peso, de un 83 % en peso, de un 84 % en peso, de un 85 % en peso, de un 86 % en peso, de un 87 % en peso, de un 88 % en peso, de un 89 % en peso, de un 90 % en peso, de un 91 % en peso, de un 92 % en peso, de un 93 % en peso, de un 94 % en peso o de un 95 % en peso, respectivamente referido al conjunto del granulado. De manera especial el límite inferior puede encontrarse incluso en valores más bajos, por ejemplo en un valor de, por ejemplo, de manera preferente, de un 65 % en peso, de un 60 % en peso, de un 55 % en peso, de un 50 % en peso, de un 45 % en peso, de un 40 % en peso, de un 35 % en peso, de un 30 % en peso o de un 25 % en peso o incluso sólo a valores tales como de un 20 % en peso, de un 15 % en peso o de un 10 % en peso, respectivamente referido al conjunto del granulado.

De conformidad con una forma preferente de realización de la invención, los granulados, que pueden ser obtenidos de conformidad con la invención, presentan un contenido en productos estructurantes de al menos un 1 % en peso, referido al conjunto del granulado. De conformidad con otra forma preferente de realización de la invención, el contenido en productos estructurantes del granulado está comprendido entre un 1 y un 99 % en peso, de manera preferente entre un 1 y un 95 % en peso, de manera ventajosa entre un 5 y un 90 % en peso, de una manera aún

- 13 -

más ventajosa entre un 10 y un 70 % en peso, de una forma aún más ventajosa entre un 20 y un 60 % en peso, referido al conjunto del granulado, de manera especial está comprendido entre un 25 y un 50 % en peso. De conformidad con otra forma preferente de realización, el límite inferior del contenido en productos estructurantes se encuentra también a un valor por ejemplo, preferentemente, de 1 % en peso, de un 2 % en peso, de un 3 % en peso, de un 4 % en peso, de un 5 % en peso, de un 6 % en peso, de un 7 % en peso, de un 8 % en peso, de un 9 % en peso, de un 10 % en peso, de un 11 % en peso, de un 12 % en peso, de un 13 % en peso, de un 14 % en peso, de un 15 % en peso, de un 16 % en peso, de un 17 % en peso, de un 18 % en peso, de un 19 % en peso, de un 20 % en peso, de un 21 % en peso, de un 22 % en peso, de un 23 % en peso, de un 24 % en peso, de un 25 % en peso, de un 26 % en peso, de un 27 % en peso, de un 28 % en peso, de un 29 % en peso o de un 30 % en peso, respectivamente referido al conjunto del granulado. El límite inferior puede encontrarse especialmente incluso en valores aún mayores, por ejemplo a un valor, por ejemplo: preferentemente, de un 35 % en peso, de un 40 % en peso, de un 45 % en peso, de un 50 % en peso, de un 55 % en peso o de un 60 % en peso, respectivamente referido al conjunto del granulado.

De conformidad con otra forma preferente de realización, el límite superior puede encontrarse también a un valor por ejemplo, preferentemente, de un 70 % en peso, de un 71 % en peso, de un 72 % en peso, de un 73 % en peso, de un 74 % en peso, de un 75 % en peso, de un 76 % en peso, de un 77 % en peso, de un 78 % en peso, de un 79 % en peso, de un 80 % en peso, de un 81 % en peso, de un 82 % en peso, de un 83 % en peso, de un 84 % en peso, de un 85 % en peso, de un 86 % en peso, de un 87 % en peso, de un 88 % en peso, de un 89 % en peso, de un 90 % en peso, de un 91 % en peso, de un 92 % en peso, de un 93 % en peso, de un 94 % en peso o de un 95 % en peso, respectivamente referido al conjunto del granulado. El límite inferior puede encontrarse de manera especial incluso a valores aún más bajos, por ejemplo a un valor preferentemente de un 65 % en peso, de un 60 % en peso, de un 55 % en peso, de un 50 % en peso, de un 45 % en peso, de un 40 % en peso, de un 35 % en peso, de un 30 % en peso o de un 25 % en peso o incluso sólo a un valor de un 20 % en peso; de un 15 % en peso o de un 10 % en peso, respectivamente referido al conjunto del granulado.

- 14 -

De conformidad con una forma preferente de realización de la invención, cada granulado individual, que puede ser obtenido de conformidad con la invención, contiene una receta completa de agente de lavado o de agente de limpieza, de manera ventajosa con excepción de los enzimas, del granulado inhibidor de la espuma y de los agentes de blanqueo, especialmente del percarbonato.

De conformidad con una forma preferente de realización de la invención, cada granulado individual, que puede ser obtenido de conformidad con la invención, está constituido por al menos 2, de manera preferente por al menos 3, de manera ventajosa por al menos 4, de una manera aún más ventajosa por al menos 5, de manera más ventajosa por al menos 6, de una manera aún más ventajosa por al menos 7 y, de manera especial, por al menos 8 o más productos químicamente diferenciables.

De conformidad con una forma preferente de realización de la invención, los granulados, que pueden ser obtenidos de conformidad con la invención, presentan un contenido de citrato de sodio de un 0,5 % en peso como mínimo, referido al conjunto del granulado.

De conformidad con una forma preferente de realización de la invención, los granulados, que pueden ser obtenidos de conformidad con la invención, presentan un contenido en policarboxilatos (polímero y/o copolímero) al menos de un 1 % en peso, referido al conjunto del granulado.

De conformidad con una forma preferente de realización de la invención, los granulados, que pueden ser obtenidos de conformidad con la invención, presentan un contenido en agua libre comprendido entre 0 y un 15 % en peso, referido al conjunto del granulado. El límite superior del agua puede encontrarse, por ejemplo, también, en un 14 % en peso, en un 13 % en peso, en un 12 % en peso, en un 11 % en peso, en un 10 % en peso, en un 9 % en peso, en un 8 % en peso, en un 7 % en peso, en un 6 % en peso, en un 5 % en peso, en un 4 % en peso, en un 3 % en peso, en un 2 % en peso o en un 1 % en peso, referido al conjunto del granulado.

De conformidad con una forma preferente de realización de la invención, los granulados, que pueden ser obtenidos de conformidad con la invención, presentan un contenido en producto perfumante de un 0,05 % en peso como mínimo referido al conjunto del granulado. De conformidad con otra forma preferente de realización de

- 15 -

la invención, el contenido en producto perfumante del granulado está comprendido entre un 0,1 y un 30 % en peso, de manera preferente entre un 1 y un 25 % en peso, de manera más ventajosa entre un 5 y un 22 % en peso, de manera especial entre un 10 y un 20 % en peso.

5 De conformidad con una forma preferente de realización de la invención, el granulado, que puede ser obtenido de conformidad con la invención, está exento de enzimas, lo cual significa en el sentido de la invención, que el granulado contiene menos de un 30 % en peso, de manera preferente menos de un 25 % en peso, de manera ventajosa menos de un 20 % en peso, de manera más ventajosa menos de un
10 15 % en peso, de manera aún más ventajosa menos de un 10 % en peso, de una manera también más ventajosa menos de un 5 % en peso de enzimas, referido al conjunto del granulado. De manera especial, el granulado está, sin embargo, totalmente exento de enzima, es decir que contiene 0 % en peso de enzima referido al conjunto del granulado.

15 De conformidad con una forma preferente de realización de la invención, el granulado está exento de agentes de blanqueo.

De conformidad con una forma preferente de realización de la invención, el producto del procedimiento, de conformidad con la invención presenta un diámetro d_{50} , que, de manera ventajosa, es como máximo un 64 %, un 62 %, un 60 %, un 58
20 %, un 56 %, un 54 %, un 52 %, un 50 %, un 48 %, un 46 %, un 44 %, un 42 %, un 40 %, un 38 %, un 36 %, un 34 %, un 32 %, un 30 %, un 28 %, un 26 %, un 24 %, un 22 %, un 20 %, un 18 %, un 16 %, un 14 %, un 12 % o un 10 % mayor que el diámetro d_{50} del material de núcleo.

De conformidad con otra forma preferente de realización de la invención, el
25 producto del procedimiento, de conformidad con la invención, debería presentar un diámetro d_{50} , que fuese, de manera ventajosa, como mínimo un 6 %, un 8 %, un 10 %, un 12 %, un 14 %, un 16 %, un 18 %, un 20 %, un 22 %, un 24 %, un 26 %, un 28 % o un 30 % mayor que el diámetro d_{50} del material de núcleo.

Por lo tanto, el producto puede presentar, por ejemplo, un diámetro d_{50} , que
30 sea por ejemplo desde un 6 hasta un 64 %, o por ejemplo desde un 10 hasta un 58 %, o por ejemplo desde un 20 hasta un 44 % mayor que el diámetro d_{50} del material de núcleo. En este caso pueden combinarse de manera correspondiente los límites

- 16 -

superiores y los límites inferiores que han sido citados más arriba.

De conformidad con otra forma preferente de realización, el producto del procedimiento, de conformidad con la invención, presenta un diámetro d_{50} , que es, de manera ventajosa, al menos, 16 veces, 17 veces, 18 veces, 19 veces, 20 veces, 21 veces, 22 veces, 23 veces, 24 veces, 25 veces, 26 veces, 27 veces, 28 veces, 29 veces o 30 veces mayor que el diámetro medio (d_{50}) del material de envoltura.

Por otra parte, corresponde a una forma muy preferente de realización de esta invención el que el material de envoltura, que está granulado sobre el material de núcleo, sea resultante al menos en parte, especialmente en su totalidad, de un proceso de secado y de molienda.

Un proceso de secado y de molienda de conformidad con la invención se lleva a cabo en este caso ventajosamente en un molino tubular, en un molino por impacto, en un molino de clavijas, en un molino vibratorio, en un molino de martillos, en un molino de chorro de aire o en un molino de rodillos, pero preferentemente en un molino de torbellino de aire, de manera especial en un molino que trabaje con gas portador con placas quebrantadoras giratorias. El técnico en la materia conoce los molinos de este tipo por el estado de la técnica.

Se presentará, también, una forma preferente de realización, cuando sea utilizado en el proceso de secado y de molienda aire u otro gas portador con una temperatura comprendida entre 15 y 220°C, de manera preferente comprendida entre 25 y 120°C, de manera especial comprendida entre 35 y 70°C. La temperatura mínima del gas portador (por ejemplo aire) puede encontrarse por ejemplo de manera ventajosa también en 21°C, en 22°C, en 23°C, en 24°C, en 25°C, en 26°C, en 27°C, en 28°C, en 29°C, en 30°C, en 31°C, en 32°C, en 33°C, en 34°C, en 36°C, en 37°C, en 38°C, en 39°C, en 40°C, en 41°C, en 42°C, en 43°C, en 44°C, en 45°C, en 46°C, en 47°C, en 48°C, en 49°C o 50°C. Desde luego son preferentes las temperaturas situadas por encima de la temperatura ambiente, es decir de manera ventajosa mayores que 22°C. Las temperaturas a partir de 35°C son especialmente preferentes. La temperatura máxima del gas portador (por ejemplo aire) puede encontrarse ventajosamente, por ejemplo, también en 210°C, en 200°C, en 190°C, en 180°C, en 170°C, en 160°C, en 150°C, en 140°C, en 130°C; en 110°C, en 100°C, en 90°C, en 80°C, en 70°C o en 60°C.

- 17 -

De manera ventajosa, el material de núcleo, que interviene en el procedimiento, de conformidad con la invención,, se encuentra en una distribución del tamaño de grano tan uniforme como sea posible, en la que la relación entre d_{50} y d_{90} tome preferentemente al menos el valor de 0,50. La relación entre d_{50} y d_{90} puede
5 tomar un valor ventajosamente, por ejemplo, también de al menos 0,60, 0,65, 0,70, 0,75, o de 0,80.

En otra forma preferente de realización, es eliminado en la etapa opcional de secado, que está conectada aguas debajo de la granulación, entre un 0,1 y un 6 % en peso, de manera preferente hasta un 5 % en peso como máximo, de manera ventajosa
10 hasta un 4 % en peso como máximo, de manera más ventajosa hasta un 3 % en peso como máximo, de manera aún mas ventajosa hasta un 2 % en peso, de manera especial hasta un 1 % en peso como máximo de agua, refiriéndose las indicaciones en % en peso al granulado después del secado.

De la misma manera, también es posible eliminar por completo la etapa de secado, que está conectada aguas abajo. Según una forma preferente de realización,
15 un procedimiento en torre no constituye parte integrante del procedimiento.

Se presenta una forma preferente de realización cuando la etapa de granulación esté constituida por al menos un mezclador y un lecho fluidizado.

De la misma manera, se presenta una forma preferente de realización cuando
20 la etapa de granulación esté constituida por un mezclador rápido y por un mezclador lento y por un lecho fluidizado.

En el sentido de la invención es preferente, sobre todo, que el grano que pasa a través del tamiz así como también el grano que queda retenido en el tamiz, que resultan del procedimiento, sean sometidos a un proceso de secado y de molienda
25 después de la etapa de granulación y después de la etapa de secado, opcional, y sean reciclados hasta el procedimiento a título de material de envoltura. Esto conduce a productos resistentes al desgaste por rozamiento, especialmente valiosos y corresponde a una forma preferente de realización.

Se denominan grano que pasa a través del tamiz y, respectivamente, grano
30 que queda retenido en el tamiz, a aquellos granulados que son menores y, respectivamente, que son mayores que el denominado grano seleccionado. El grano seleccionado tiene por el contrario el tamaño de granulado deseado. Cuando a

- 18 -

continuación sean sometidos a un proceso de secado y de molienda tanto los granos separados por tamizado que pasan a través del tamiz así como, también, los que quedan retenidos en el tamiz después de una etapa de granulación / secado y sean reciclados hasta el procedimiento como parte integrante del material de envoltura, se
5 presentará una forma preferente de realización de la invención.

Otra forma preferente de realización corresponde a la separación por tamizado del grano seleccionado y/o del grano que pasa a través del tamiz a partir de la corriente del producto después de la etapa de granulación y de la etapa de secado opcional y este grano se utiliza de nuevo como material de núcleo. También esto
10 corresponde a una forma preferente de realización. Se presenta una forma preferente de realización cuando a partir de la corriente del producto sea separado por tamizado el grano seleccionado y/o el grano que pasa a través del tamiz y a continuación sea alimentado al procedimiento como material de núcleo.

En el procedimiento, de conformidad con la invención, pueden ser empleados
15 diversos agentes auxiliares para la granulación, concretamente por ejemplo líquidos en el sentido más amplio de la palabra, de manera preferente suspensiones, dispersiones, emulsiones, así como también espumas.

Como sabe el técnico en la materia, una espuma no es un líquido, sino que es una estructura constituida por células en forma de esfera o de forma poliédrica,
20 rellenas de gas, que está limitada por puentes celulares líquidos, semilíquidos, de viscosidad elevada o sólidos.

Se obtiene una espuma de granulación, por ejemplo, cuando un componente esparcible sea presurizado con un medio gaseoso y que, por lo tanto, se convierta en espuma. Una espuma de granulación es, por ejemplo, una espuma de tensioactivos,
25 que haya sido obtenida por medio de la transformación en espuma de un componente esparcible, que contiene tensioactivos, con un medio en estado gaseoso y que pueda ser empleada como agente auxiliar para la granulación.

En este caso, la espuma de granulación presenta, de manera preferente, tamaños medios de los poros por debajo de 10 mm, de manera preferente por debajo
30 de 5 mm y, de manera especial, por debajo de 2 mm. Por medio del empleo de una espuma de granulación en lugar de los líquidos de granulación tradicionales pueden conseguirse distribuciones de los líquidos todavía más homogéneas durante el

- 19 -

proceso de granulación. Con ocasión de la granulación, es preferente emplear, al menos, una espuma de granulación y, al menos, un líquido de granulación.

Las partículas, que deben ser granuladas, pueden ser humectadas de una manera mejor cuando se utilice una espuma de granulación y, en conjunto, se requiere una menor cantidad de líquido de granulación para llevar a cabo la formación de los granulados.

Por otra parte, cuando se emplea espuma de granulación se consigue una distribución aún más homogénea de los tamaños de las partículas de los granulados obtenidos. Nuevamente se enlazan de forma más efectiva las posibles partes de polvo y de finos.

Se presenta una forma preferente de realización cuando la generación de la espuma (para llevar a cabo la obtención de la espuma de granulación) se lleve a cabo bajo una presión que se encuentre por encima de la presión en la instalación de granulación. De manera preferente, en este caso la presión durante la generación de la espuma es, al menos, de 0,1 bar, de manera ventajosa es, al menos, de 0,5 bares y, de manera especial, es, al menos, de 0,85 bares mayor que la presión que reina en la instalación de granulación.

De manera preferente, el componente esparcible, que es presurizado con un medio en estado gaseoso para la transformación en espuma, presenta a 20°C una viscosidad comprendida entre 5 y 1.500 mPas, de manera preferente comprendida entre 10 y 1.000 mPas y, de manera especial, comprendida entre 50 y 800 mPas.

De manera ventajosa, el componente líquido, que debe ser transformado en espuma, puede contener uno o varios tensioactivos no iónicos y/o uno o varios polímeros para favorecer la formación de la espuma.

De manera ventajosa, un componente esparcible, que debe ser transformado en espuma, puede contener uno o varios polímeros naturales o sintéticos, que de manera preferente sean solubles en agua; de manera especial pueden elegirse tal o tales polímeros solubles en agua entre:

- i) los ácidos poliacrílicos y sus sales,
- ii) los ácidos polimetacrílicos y sus sales,
- iii) la polivinilpirrolidona,
- iv) los copolímeros de vinilpirrolidona / ésteres vinílicos,

- 20 -

- v) los éteres de celulosa, de almidón y de guar,
- vi) los acetatos de polivinilo, alcoholes polivinílicos y sus copolímeros ,
- vii) los copolímeros de injerto constituidos por polietilenglicoles y acetato de vinilo,
- 5 viii) los copolímeros de alquilacrilamida / ácido acrílico y sus sales,
- ix) los copolímeros de alquilacrilamida / ácido metacrílico y sus sales,
- x) los copolímeros de alquilacrilamida / ácido metilmetacrílico y sus sales,
- xi) los copolímeros de alquilacrilamida / ácido acrílico / ácido alquilaminoalquil(met)acrílico y sus sales,
- 10 xii) los copolímeros de alquilacrilamida / ácido metacrílico / ácido alquilaminoalquil(met)acrílico y sus sales,
- xiii) los copolímeros de alquilacrilamida / ácido metilmetacrílico / ácido alquilaminoalquil(met)acrílico y sus sales,
- xiv) los copolímeros de alquilacrilamida / metacrilato de alquilo / metacrilato de alquilaminoetilo / metacrilato de alquilo y sus sales,
- 15 xv) los copolímeros constituidos por
 - xv-i) los ácidos carboxílicos insaturados y sus sales,
 - xv-ii) los ácidos carboxílicos insaturados catiónicamente derivatizados y sus sales,
- 20 xvi) los copolímeros del cloruro de acrilamidoalquiltrialquilamonio / ácido acrílico así como sus sales alcalinas y de amonio,
- xvii) los copolímeros de cloruro de acrilamidoalquiltrialquilamonio / ácido metacrílico así como sus sales alcalinas y de amonio,
- xviii) los copolímeros de metacroiletilbetaína / metacrilato,
- 25 xix) los copolímeros de acetato de vinilo / ácido crotónico,
- xx) los terpolímeros de ácido acrílico / acrilato de etilo / N-terc.-butilacrilamida,
- xxi) los polímeros de injerto constituidos por ésteres vinílicos, ésteres del ácido acrílico o del ácido metacrílico, solos o en mezcla, copolimerizados con ácido crotónico, ácido acrílico o ácido metacrílico con óxidos de polialquilenos y/o con polialquilenglicoles,
- 30 xxii) los copolímeros de injerto a partir de la copolimerización de
 - xxii-i) al menos un monómero de tipo no iónico,

- 21 -

- xxii-ii) al menos un monómero de tipo iónico,
- xxiii) los copolímeros obtenidos por medio de la copolimerización de, al menos, un monómero de cada uno de los tres grupos siguientes:
- xxiii-i) los ésteres de alcoholes insaturados y de ácidos carboxílicos, saturados de cadena corta y/o ésteres de alcoholes saturados, de cadena corta y de ácidos carboxílicos insaturados,
- xxiii-ii) los ácidos carboxílicos insaturados,
- xxiii-iii) los ésteres de ácidos carboxílicos de cadena larga y de alcoholes insaturados y/o de ésteres constituidos por ácidos carboxílicos del grupo d6ii) con alcoholes saturados o insaturados, de cadena lineal o de cadena ramificada con 8 hasta 18 átomos de carbono,
- xxiv) los biopolímeros, especialmente xantano, carrageenano, agar, etc.
- De manera ventajosa un componente esparcible, que debe ser transformado en espuma, puede contener, con relación a su peso, desde un 0,1 hasta un 40 % en peso, de manera preferente entre un 0,5 y un 20 % en peso y, de manera especial, entre un 1 y un 10 % en peso de uno o de varios polímeros y/o desde un 0,01 hasta un 1 % en peso, de manera especial de uno o de varios tensioactivos no iónicos.
- La cantidad de gas, que es empleada para la transformación de la espuma, puede suponer, de manera preferente, desde una vez hasta trescientas veces, de manera ventajosa desde cinco veces hasta doscientas veces y, de manera especial, desde diez veces hasta cien veces el volumen de la cantidad del componente esparcible que debe ser transformado en espuma.
- Para llevar a cabo la transformación de la espuma, puede emplearse como medio gaseoso de manera preferente el aire, el nitrógeno o el dióxido de carbono.
- El componente esparcible, que debe ser transformado en espuma, puede presentar como paso previo a la transformación en espuma de manera ventajosa temperaturas comprendidas 15 y 120°C, de manera preferente comprendidas entre 25 y 90°C y, de manera especial, comprendidas entre 50 y 75°C.
- De manera preferente, también puede transformarse en espuma un componente líquido y la espuma formada puede ser combinada a continuación con una espuma generada a partir de otro componente líquido.

- 22 -

De manera ventajosa, la espuma puede presentar temperatura situadas por debajo de 115°C, de manera preferente comprendidas entre 20 y 80°C y, de manera especial, comprendidas entre 30 y 70°C.

De manera ventajosa, la espuma puede presentar una densidad situada por
5 debajo de 0,80 gcm⁻³, de manera preferente comprendida entre 0,10 y 0,60 gcm⁻³ y, de manera especial, comprendida entre 0,30 y 0,55 gcm⁻³.

De manera ventajosa, la espuma puede presentar tamaños medios de los poros situados por debajo de 10 mm, de manera preferente por debajo de 5 mm y, de manera especial, por debajo de 2 mm.

10 De conformidad con la invención, puede ser muy preferente una espuma neutralizada, que puede ser obtenida, por ejemplo, por medio de la combinación de un tensioactivo aniónico, en su forma ácida, con un agente de neutralización y transformación en espuma para dar una espuma neutralizada, presentando esta
15 espuma de manera ventajosa tamaños medios de los poros situados por debajo de 10 mm, de manera preferente por debajo de 5 mm y, de manera especial, por debajo de 2 mm. El agente de neutralización puede ser sólido o líquido.

De manera preferente, puede ser obtenida una espuma neutralizada por medio de la combinación de un tensioactivo aniónico transformado en espuma con un medio en estado gaseoso, en su forma ácida, y un componente acuoso alcalino,
20 altamente concentrado, transformado en espuma con un medio en estado gaseoso.

La espuma neutralizada puede ser obtenida, de manera ventajosa, por medio de la combinación de un tensioactivo aniónico, en su forma ácida, que contiene, en caso dado, otros componentes, preferentemente ácidos, de los agentes de lavado y de limpieza y un agente de neutralización, ventajosamente que comprende productos del
25 grupo de los carbonatos y/o de los hidrógenocarbonatos, preferentemente de los carbonatos alcalinos y/o de los hidrógenocarbonatos alcalinos y, de manera especial, del grupo del carbonato de sodio y/o del hidrógenocarbonato de sodio.

A título de componentes alcalinos acuosos (agentes de neutralización) pueden ser empleadas de manera ventajosa también soluciones de hidróxidos de metales
30 alcalinos, preferentemente soluciones de hidróxido de sodio con concentraciones de un 40 % en peso de NaOH como mínimo, de manera preferente de un 50 % en peso de NaOH como mínimo y, de manera especial, de un 65 % en peso de NaOH como

- 23 -

mínimo, respectivamente referido al componente alcalino acuoso, que debe ser transformado en espuma. De manera ventajosa, pueden ser aportados a los componentes alcalinos acuosos, como paso previo a la transformación en espuma, otros componentes de los agentes de lavado y de limpieza en cantidades
5 comprendidas entre un 0,1 y un 80 % en peso, de manera preferente entre un 10 y un 75 % en peso y, de manera especial, entre un 25 y un 70 % en peso, respectivamente referido al peso de la mezcla que debe transformarse en espuma. Como paso previo a la transformación en espuma pueden aportarse tensioactivos a los componentes alcalinos acuosos, de manera preferente tensioactivos aniónicos y/o no iónicos, y, de
10 manera especial, alcoholes etoxilados y/o jabones.

Como tensioactivos aniónicos en forma de ácida pueden ser empleados, de manera ventajosa, uno o varios productos del grupo formado por los ácidos carboxílicos, por los semiésteres del ácido sulfúrico y por los ácido sulfónicos, de manera preferente elegidos entre el grupo formado por los ácidos grasos, los ácidos
15 alquilsulfúricos grasos y los ácidos alquilarilsulfónicos. A título de tensioactivos aniónicos en forma ácida pueden ser empleados, de manera preferente, los ácidos alquilbencenosulfónicos con 8 hasta 16 átomos de carbono, de manera preferente con 9 hasta 13 átomos de carbono. Puede aportarse al tensioactivo aniónico en forma ácida, como paso previo a la transformación en espuma, otros ingredientes,
20 preferentemente ácidos, de los agentes de lavado y de limpieza en cantidades comprendidas entre un 0,1 y un 40 % en peso, de manera preferente comprendidas entre un 1 y un 15 % en peso y, de manera especial, comprendidas entre un 2 y un 10 % en peso, respectivamente referido al peso de la mezcla que debe ser transformada en espuma. Pueden aportarse al tensioactivo aniónico en forma ácida, como paso
25 previo a la transformación en espuma, tensioactivos no iónicos en cantidades comprendidas entre un 0,1 y un 40 % en peso, de manera preferente comprendidas entre un 1 y un 15 % en peso y, de manera especial, comprendidas entre un 2 y un 10 % en peso, respectivamente referido al peso de la mezcla que debe ser transformada en espuma.

30 La espuma neutralizada puede presentar, de manera ventajosa, contenidos en tensioactivos comprendidos entre un 10 y un 99 % en peso, de manera preferente comprendidos entre un 20 y un 98 % en peso y, de manera especial, comprendidos

- 24 -

entre un 30 y un 97 % en peso, respectivamente referido al peso de la espuma.

A título de líquidos para la granulación pueden ser empleados agua o soluciones acuosas. Sin embargo es preferente evitar el empleo de agua como tal o de agua en soluciones / dispersiones / suspensiones / emulsiones, es decir que es
5 preferente recurrir a la menor cantidad posible de agua en el conjunto del agente auxiliar para la granulación.

De manera ventajosa, pueden ser empleados otros agentes auxiliares para la granulación diferentes del agua, por ejemplo tensioactivos no iónicos líquidos, polietilenglicoles u otros disolventes orgánicos. Son especialmente preferentes
10 aquellos líquidos para la granulación que contengan, por ejemplo, sales, vidrio soluble, alquilpoliglicósidos, hidratos de carbono, polímeros naturales, polímeros sintéticos, por ejemplo éteres de la celulosa, almidones, polietilenglicol, alcohol polivinílico y/o biopolímeros tal como por ejemplo el xantano. De la misma manera son posibles disolventes orgánicos con polímeros hinchados. También son posibles
15 fusiones de productos adecuados.

Se presenta de nuevo una forma preferente de realización cuando el agente auxiliar para la granulación comprenda un líquido constituido por ácidos tensioactivos y ácidos adyuvantes neutralizados, de manera preferente con un contenido en agua situado por debajo de un 10 % en peso, de manera ventajosa
20 situado por debajo de un 6 % en peso, referido al granulado.

De la misma manera, se presenta una forma preferente de realización cuando sean incorporados en la etapa de granulación, de conformidad con la invención, además de uno o de varios líquidos para la granulación, otros líquidos y/o sales hidrófilos y/o lipófilos, a título de agentes auxiliares para la granulación.

Los líquidos hidrófilos son conocidos por el técnico en la materia. Estos líquidos son aquellos que muestren una interacción marcada con los disolventes polares, especialmente con el agua. Los grupos hidrófilos típicos son, por ejemplo, las funciones aniónicamente cargadas de tipo carboxilato, sulfato y sulfonato así como de tipo amonio, en caso dado substituido de forma catiónica, o las cadenas de
25 poliéter no iónicas (cadenas de etoxilato). Los líquidos lipófilos presentan una marcada interacción por atracción con las grasas (lípidos). Los lípidos son, por
30 ejemplo, hidrocarburos hidrófugos.

- 25 -

De la misma manera, representa una forma preferente de realización un procedimiento, de conformidad con la invención,, en el cual el agente auxiliar para la granulación comprende una solución de productos polímeros, de manera preferente con un contenido en agua situado por debajo de un 10, de manera preferente situado
5 por debajo de un 6 % en peso, referido al granulado.

Se presenta nuevamente una forma preferente de realización cuando sean empleados como agentes auxiliares para la granulación, al menos, dos líquidos diferentes, de manera preferente en forma de suspensión, de dispersión y/o de emulsión, que se diferencien preferentemente en cuanto a su viscosidad y/o en cuanto
10 al valor de su pH.

Un líquido muy preferente, para ser empleado como agente auxiliar para la granulación, es una solución de vidrio soluble. Otro líquido muy preferente, para ser empleado como agente auxiliar para la granulación, es una solución de sal de sodio de ácido poliacrílico. De conformidad con la invención, es preferente emplear como
15 agente auxiliar para la granulación tanto una solución de vidrio soluble así como, también, una solución de la sal de sodio del ácido poliacrílico. Por otra parte es preferente, de conformidad con la invención, emplear como agente auxiliar para la granulación una espuma, de manera preferente una espuma neutralizada, de manera especial que puede ser preparada a partir de ácido, que comprende ventajosamente
20 ácidos grasos, ácidos alquilbencenosulfónicos y/o ácido etidrónico, así como a partir de una solución alcalina, preferentemente de una solución de NaOH. En este caso es preferente que los ácidos, tal como por ejemplo los ácidos grasos, los ácidos alquilbencenosulfónicos y/o el ácido etidrónico sean mezclados en primer lugar y que sean combinados a continuación con la solución alcalina.

De la misma manera, representa una forma preferente de realización un procedimiento, de conformidad con la invención, según el cual el conjunto del agente auxiliar para la granulación contenga en total menos de un 12 % en peso, de manera preferente menos de un 10 % en peso, de manera ventajosa menos de un 8 % en peso, de manera especial menos de un 6 % en peso de agua, referido a los granulados
25 acabados. El agente auxiliar para la granulación como tal constituye de manera preferente como máximo un 15 % en peso referido al granulado acabado.
30

En una forma de realización muy especialmente preferente, el agente auxiliar

- 26 -

para la granulación comprende un líquido, que contiene agentes para el acondicionamiento de la piel y/o agentes para el acondicionamiento de los artículos textiles, especialmente aceite de silicona.

De manera ventajosa, el agente auxiliar para la granulación comprende
5 mejoradores de la solubilidad (hidrótrópos). Los hidrótrópos típicos son, por ejemplo, el sulfonato de xileno y el sulfonato de cumol u otras sustancias tales como, por ejemplo, la urea o la N-metilacetamida.

Los agentes para el acondicionamiento de la piel pueden ser especialmente aquellos agentes que proporcionen a la piel una ventaja sensorial, por ejemplo debido
10 a que aportan lípidos y/o factores para el mantenimiento de la humedad. Los agentes para el acondicionamiento de la piel pueden ser, por ejemplo, proteínas, aminoácidos, lecitinas, lipoides, fosfátidos, extractos vegetales, vitaminas; de la misma manera pueden actuar como agentes para el acondicionamiento de la piel los
15 alcoholes grasos, los ácidos grasos, los ésteres de los ácidos grasos, las ceras, las vaselinas, las parafinas. Los agentes para el acondicionamiento de los artículos textiles son, por ejemplo, los productos para el acondicionamiento de los artículos textiles tales como, por ejemplo, los tensioactivos catiónicos.

Los granulados, que pueden ser obtenidos de conformidad con la invención, pueden ser revestidos en otra etapa (recubrimiento). La capa de revestimiento
20 opcional (recubrimiento) resulta por ejemplo a partir de mezclas y, respectivamente, de suspensiones exentas de agua o pobres en agua, sin embargo también puede contener agua después del secado final, lo cual corresponde, respectivamente, a una forma preferente de realización. Lo importante consiste en que el recubrimiento representa una forma preferente de realización pero, sin embargo, sólo opcional, del
25 procedimiento, de conformidad con la invención,. Este carácter únicamente opcional debe tenerse en consideración en las explicaciones siguientes relativas a las configuraciones ventajosas del recubrimiento.

Es preferente, lo cual corresponde a una forma preferente de realización, cuando el recubrimiento (opcional) sea aplicado sin un secado final subsiguiente.

30 De conformidad con otra forma preferente de realización, puede ser ventajoso sin embargo que el recubrimiento vaya seguido por un secado final.

El espesor del recubrimiento (opcional) puede ajustarse de manera variable y

- 27 -

está comprendido de manera preferente en el intervalo comprendido entre el orden de magnitud de una cobertura monomolecular hasta 50 μm inclusive, siendo fuertemente preferente, sin embargo, que el espesor del recubrimiento sea claramente menor que 5 μm .

5 De conformidad con una forma preferente de realización, es aplicado superficialmente, a título de recubrimiento, un líquido, preferentemente pobre en agua, de manera especial exento de agua, de manera ventajosa que contiene tensioactivos, tales como, por ejemplo, de manera preferente los tensioactivos no iónicos, los tensioactivos anfóteros y/o los tensioactivos catiónicos, abrillantadores,
10 triglicéridos, terpenos, glicerina, aceite de silicona, parafina (aceite), perfume, vitamina E, (co)polímeros (soluciones) y/o aceites naturales.

De manera ventajosa, un líquido de este tipo no permanece líquido sobre la superficie del granulado, sino que se extiende sobre la gran superficie del material de envoltura, que se consigue por medio de la molienda fina, de tal manera que, de
15 manera ventajosa, la superficie del granulado no está húmeda ni es pegajosa.

En este caso es muy preferente un tensioactivo no iónico, que pueda ser combinado de manera ventajosa con otros componentes. Son preferentes, por ejemplo, las siguientes combinaciones:

- (a) tensioactivo no iónico, abrillantador, perfume opcional
- 20 (b) tensioactivo no iónico, aceite de silicona, parafina (aceite) opcional, perfume opcional
- (c) aceite de silicona, abrillantador, perfume opcional, tensioactivo no iónico opcional
- (d) tensioactivo no iónico, vitamina (derivados) tal como, de manera preferente,
25 vitamina E, perfume opcional
- (e) tensioactivo no iónico, aceites naturales, perfume opcional
- (f) tensioactivo no iónico, vitamina (derivados), aceites naturales, perfume opcional
- (g) una mezcla formada por diversos tensioactivos, tales como betaínas,
30 tensioactivos no iónicos y/o sustancias catiónicas.

En este contexto el concepto de pobre en agua significa que el líquido para el recubrimiento empleado contiene menos de un 35 % en peso de agua, referido al

- 28 -

conjunto del líquido para el recubrimiento. En las formas preferentes de realización en este caso, este límite superior del contenido en agua puede encontrarse también a valores más bajos, por ejemplo a un valor preferentemente de un 30 % en peso, de un 25 % en peso, de un 20 % en peso, de un 15 % en peso, de un 10 % en peso o de un 5 % en peso o entre estos valores, es decir por ejemplo que puede tomar un valor preferentemente de un 9 %, de un 8 %, de un 7 % o de un 6 % en peso, referido al conjunto del líquido para el recubrimiento.

Un líquido para el recubrimiento, exento de agua, contiene, como máximo, un 4 % en peso, de manera ventajosa contiene, como máximo, un 3 % en peso, de forma más ventajosa contiene, como máximo, un 2 % en peso, de manera preferente contiene, como máximo, un 1 % en peso o de manera especial incluso no contiene agua, referido al conjunto del líquido para el recubrimiento. Esto corresponde a una forma preferente de realización.

Sin embargo, de conformidad con otra forma preferente de realización, el líquido para el recubrimiento puede contener también cantidades mayores de agua, es decir más de preferentemente un 35 % en peso, referido al conjunto del líquido para el recubrimiento. En estas formas preferentes de realización, en este caso, el límite mínimo del contenido en agua puede encontrarse también a valores mayores, por ejemplo a un valor preferentemente de un 40 % en peso, de un 45 % en peso, de un 50 % en peso, de un 55 % en peso, de un 60 % en peso o de un 65 % en peso o entre estos valores, es decir por ejemplo a un valor tal como un 41, un 42, un 43 o un 44 % en peso, referido al conjunto del líquido para el recubrimiento. Un líquido muy rico en agua puede presentar, de conformidad con una de las formas preferentes de realización, incluso un límite superior del contenido en agua aún mayor, por ejemplo con un valor preferentemente de un 70 % en peso, de un 75 % en peso, de un 80 % en peso, de un 85 % en peso, de un 90 % en peso o de un 95 % en peso de agua referido al conjunto del líquido para el recubrimiento.

De conformidad con una forma preferente de realización, el recubrimiento (opcional) contiene (co-)polímeros, especialmente contiene (co-)polímeros solubles en agua, en caso dado contiene (co-)polímeros modificados tales como, por ejemplo

(a) polímeros sintéticos tales como, por ejemplo, polietilenglicoles, polivinilpirrolidona, alcoholes polivinílicos, homopolímeros y copolímeros

- 29 -

del ácido (met)acrílico y sus derivados, del ácido maleico, del ácido vinilsulfónico, del ácido vinilfosfónico, polietilenimina y/o PAA,

- (b) polímeros de base natural, en caso dado modificados, tales como por ejemplo los almidones, los alginatos, las pectinas, las resinas vegetales, la caseína, las gelatinas, el guar, la celulosa, los éteres de celulosa y/o los éteres de almidón,
- (c) productos generados por biotecnología tales como por ejemplo el pululano, el curdlano y/o el xantano,
- (d) mezclas de los precitados.

De conformidad con otra forma preferente de realización, es aplicada superficialmente, a título de recubrimiento (opcional), una fusión, de manera preferente fusiones de (co-)polímeros, ceras, ésteres y/o grasas. De manera ventajosa, una fusión de este tipo no deja sobre la superficie del granulado una fusión, sino que se solidifica ventajosamente después de la absorción y del enfriamiento de tal manera, que, de manera ventajosa, no la superficie del granulado es pegajosa.

De manera preferente, el recubrimiento (opcional) comprende ceras. Entre las ceras pueden ser preferentes ventajosamente las siguientes:

- (a) las ceras vegetales tales como, de manera preferente, la cera de carnauba, la cera de candelilla, la cera de esparto, la cera de guaruma, la cera de Japón, la cera de corcho, la cera de Montana, la cera de ouricuri, la cera de aceite de semillas de arroz y/o la cera de caña de azúcar,
- (b) las ceras animales tales como, de manera preferente, la cera de abejas, la grasa de la glándula uropigial, la lanolina, la cera de goma laca y/o el esperma de ballena,
- (c) las ceras minerales tales como preferentemente la ceresina y/o la ozoquerita,
- (d) las ceras químicamente modificadas, de manera preferente ceras duras, especialmente las ceras de jojoba hidrogenada, las ceras de éster de Montana y/o las ceras de sasol,
- (e) las ceras sintéticas tales como, de manera preferente, las ceras de parafina (especialmente la parafina blanda con un punto de fusión $> 38^{\circ}\text{C}$), las ceras de polialquileno y/o las ceras de polietilenglicol,
- (f) las microceras, es decir de manera preferente ingredientes de elevado punto de fusión del petróleo, que están constituidos de manera especial por una

- 30 -

mezcla de hidrocarburos saturados (iso-alcanos) y que contienen, de manera ventajosa, además cicloparafinas substituidas por alquilo e hidrocarburos aromáticos substituidos por alquilo y, respectivamente, substituidos por nafteno, de manera ventajosa petrolatos, microceras plásticas y microceras duras,

- (g) las mezclas de ceras vegetales, de ceras animales, de ceras minerales, de ceras sintéticas, de microceras y/o de ceras químicamente modificadas.

De manera preferente, el recubrimiento (opcional) comprende ésteres. De manera ventajosa, los ésteres son preferentemente los ésteres de los ácidos grasos de cadena larga, especialmente con al menos 22 átomos de carbono tales como, por ejemplo, el ácido behénico, el ácido tetracosanoico, el ácido cerotínico y/o el ácido triacontanoico, etc.

De manera preferente, el recubrimiento (opcional) comprende grasas. Por grasas quieren indicarse, de manera preferente, los productos sólidos o semisólidos que están constituidos químicamente, de manera fundamental, a partir de ésteres mixtos de glicerina de los ácidos grasos superiores.

De manera preferente, el recubrimiento (opcional) contiene (co-)polímeros. En el caso de los (co-)polímeros son especialmente preferentes los polietilenglicoles, los ácidos poliacrílicos, las poliacrilamidas, las polivinilpirrolidonas, los acetatos de polivinilo y los alcoholes polivinílicos.

En este caso son preferentes los polietilenglicoles con pesos moleculares aproximadamente comprendidos entre 200 y 5.000.000 g/mol, de conformidad con los grados de polimerización P_n comprendidos aproximadamente entre 5 y > 100.000 .

Los productos líquidos con pesos moleculares < 25.000 g/mol pueden ser empleados también como material de recubrimiento.

También son preferentes los polietilenglicoles sólidos de elevado peso molecular, que se denominan también óxidos de polietileno.

En general es muy preferente que el recubrimiento opcional contenga lípidos y/o aceites de silicona, lo cual corresponde a una forma preferente de realización.

Los lípidos preferentes son

- (a) los hidrocarburos lipófilos (tales como, por ejemplo, también triacontano,

- 31 -

escualeno o carotinoides, etc.),

- (b) los alcoholes lipófilos (tales como, por ejemplo, los alcoholes céreos, el retinol o la colesteroína, etc.),
- (c) los eterlípidos,
- 5 (d) los ácidos carboxílicos lipófilos (ácidos grasos),
- (e) los ésteres lipófilos [tales como las grasas neutras es decir la monoacilglicerina, la diacilglicerina y la triacilglicerina (triglicéridos), ésteres de esterina, etc.],
- (f) las amidas lipófilas (tales como, por ejemplo, las ceramidas, etc.),
- 10 (g) las ceras,
- (h) los lípidos con más de 2 productos de hidrólisis tales como por ejemplo los glicolípidos, los fosfolípidos, los esfingolípidos y/o los glicerolípidos, etc.,
- (i) los lípidos en forma de conjugados de elevado peso molecular con más de 2 productos de hidrólisis, tales como por ejemplo las lipoproteínas y/o los lipopolisacáridos, etc.,
- 15 (j) los glicolípidos exentos de fósforo tales como, por ejemplo, los glicoesfingolípidos (tales como, de manera preferente, los cerebrósidos, los gangliósidos, los sulfátidos) o tales como, por ejemplo, los glicoglicerolípidos (tales como, de manera preferente, los glicosildiglicéridos y los glicosilmonoglicéridos), etc.,
- 20 (k) los fosfolípidos exentos de hidrato de carbono tales como, por ejemplo, los esfingofosfolípidos (tales como, de manera preferente, las esfingomielinas) o tales como, por ejemplo, los glicerofosfolípidos (tales como, de manera preferente, las lecitinas, las cefalinas, las cardiolipinas, los fosfatidilinositos y los fosfatidilinositofosfatos, etc.),
- 25 (l) las mezclas de los precitados.

En otra forma preferente de realización, el recubrimiento (opcional) presenta un lípido insaponificable, preferentemente elegido entre los ácidos grasos libres, los lípidos isoprenoides, tales como de manera especial los esteroides, los carotinoides, los monoterpénos, etc. y/o los tocoferoles.

En otra forma preferente de realización, el recubrimiento (opcional) presenta un lípido saponificable, de manera preferente elegido entre los monoacilglicéridos,

- 32 -

los diacilglicéridos, los triacilglicéridos, los fosfolípidos (fosfátidos), los glicolípidos, los diollípidos, las ceras y/o los ésteres de esterina.

En otra forma preferente de realización, el recubrimiento (opcional) presenta respectivamente al menos un lípido no saponificable y un lípido saponificable.

- 5 En otra forma preferente de realización, el recubrimiento (opcional) presenta un lípido neutro, preferentemente elegido entre los ácidos grasos (> 12 átomos de carbono), los monoacilglicéridos, los diacilglicéridos, los triacilglicéridos, las esterinas, los ésteres de esterina, los carotinoides, las ceras y/o los tocoferoles.

- 10 En otra forma preferente de realización, el recubrimiento (opcional) presenta un lípido polar, de manera preferente elegido entre los glicerofosfolípidos, los gliceroglicolípidos, los esfingofosfolípidos y/o los esfingoglicolípidos.

En otra forma preferente de realización, el recubrimiento (opcional) presenta respectivamente, al menos, un lípido polar y un lípido apolar. En otra forma de realización el recubrimiento (opcional) contiene un aceite de silicona.

- 15 Según una forma preferente de realización, el recubrimiento (opcional) está aplicado superficialmente en forma de dispersión, es decir de manera ventajosa como sistema constituido por varias fases, una de las cuales es continua (agente de dispersión) y, al menos, otra está distribuida (de forma fina) (fase dispersada), de manera preferente en forma de emulsión, de aerosol o de suspensión.

- 20 En este caso, las suspensiones son las más preferentes, es decir las dispersiones de partículas de productos sólidos insolubles con tamaños de partícula que va hasta por debajo de las dimensiones coloidales ($< 10^{-6}$ cm) en líquidos, en masas plásticas o en fusiones sólidas.

- 25 Son especialmente preferentes las suspensiones que contienen disolventes, de manera ventajosa las suspensiones acuosas, de los componentes pulverulentos con, de manera preferente, un diámetro de pocas μm , por ejemplo las suspensiones acuosas de pigmentos.

En este caso, los sistemas que contienen disolventes contienen, de manera preferente, agentes dispersantes tales como, de manera especial

- 30 (a) los titanatos y/o los silanos oligómeros,
 (b) los agentes dispersantes anfóteros tal como, por ejemplo, la lecitina de soja, etc.,

- 33 -

- (c) los agentes dispersantes aniónicos tales como, por ejemplo, ácidos carboxílicos oligómeros o polímeros, etc.,
- (d) los agentes dispersantes catiónicos tales como, por ejemplo, poliaminas, etc.,
- (e) los agentes dispersantes eléctricamente neutros tales como, por ejemplo, sales de poliaminas de cadena larga y de ácidos policarboxílicos, etc. y/o
- (f) los polímeros funcionales de amina / amida y/o poliacrilatos funcionales de amina / amida.

En este caso, los sistemas acuosos contienen, de manera preferente, agentes dispersantes tales como, de manera especial

- 10 (a) los agentes dispersantes inorgánicos, en este caso de manera preferente los denominados agentes dispersantes de Pickering, es decir compuestos inorgánicos de grano fino, insolubles, tales como por ejemplo el CaCO_3 o el $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, los polifosfatos, tales como, de manera preferente, las sales del ácido pirofosfórico, del ácido metafosfórico o del ácido polifosfórico de la fórmula general $\text{M}_{n+2} \text{P}_n \text{O}_{3n+1}$ o $\text{M}_n [\text{H}_2\text{P}_n \text{O}_{3n+1}]$ con $\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$; $n = 2-10$ los oligofosfatos, por ejemplo el trifosfato pentasódico $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, $n > 10$ los polifosfatos,
- 15 (b) los productos naturales modificados tales como, por ejemplo, la goma arábica, los alginatos, la caseína, las gelatinas, la lecitina de soja, los tanatos y/o los ligninasulfonatos y/o
- 20 (c) los polímeros sintéticos, por ejemplo las sales de Na^+ o de NH_4^+ preponderantemente solubles en agua de los polímeros sintéticos aniónicos con grupos carboxilato, sulfato o sulfonato, los homopolímeros tales como, de manera preferente, el ácido poliacrílico, el ácido polimetacrílico,
- 25 (d) los copolímeros, tales como, de manera preferente, el ácido acrílico o el ácido metacrílico con vinil-(eteno), el ácido alilsulfónico, el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), la acrilamida o el acrilonitrilo, el anhídrido del ácido maleico con etileno o con otros 1-alquenos, el metilviniléter o el estireno, los ácidos polialdehidocarboxílicos tales como, de manera
- 30 preferente, los copolímeros y, respectivamente, los terpolímeros del ácido acrílico, de la acrilamida, del acrilonitrilo, en presencia y con incorporación de mercaptanos de cadena larga, ramificados o lineales, como reguladores,

- 34 -

productos de condensación de sulfonato de naftalina-formaldehído.

En otra forma preferente de realización, el recubrimiento (opcional) presenta sustancias coloreadas y, respectivamente, colorantes, abrillantadores y/o pigmentos, de manera ventajosa en el intervalo a nanoescala o en el intervalo micrométrico, de manera preferente pigmentos blancos, de manera especial elegidos entre los pigmentos de dióxido de titanio, tales como, de manera especial, los pigmentos de anatasa y/o los pigmentos de rutilo, los pigmentos de sulfuro de cinc, de óxido de cinc (blanco de cinc), el trióxido de antimonio (blanco de antimonio), el carbonato básico de plomo (blanco de plomo) $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$, el litopon $\text{ZnS} + \text{BaSO}_4$. De manera preferente pueden estar contenidos también productos auxiliares blancos tales como, de manera preferente, el carbonato de calcio, el talco, el $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y/o el sulfato de bario.

En otra forma preferente de realización, los pigmentos pueden estar constituidos por

- 15 (a) los pigmentos de color (de manera preferente pigmentos de color inorgánicos, de manera especial pigmentos de óxido de hierro, pigmentos de cromato, pigmentos de azul de hierro, pigmentos de óxido de cromo, pigmentos ultramarinos, pigmentos en fases mixtas de tipo óxido y/o pigmentos de vanadato de bismuto),
- 20 (b) los pigmentos negros (por ejemplo el negro de anilina, el negro de perileno, los pigmentos de óxido de hierro, el negro de manganeso y/o el negro de espinela),
- (c) los pigmentos brillantes (de manera preferente pigmentos de efecto en forma de plaquetas, pigmentos de efecto metálicos tales como, por ejemplo, los pigmentos de aluminio (bronces de plata), pigmentos de cobre y pigmentos de cobre / cinc (bronces de oro) y pigmentos de cinc, pigmentos de brillo perlado tales como, por ejemplo, el estearato de magnesio, el estearato de cinc, el estearato de litio o el diestearato de etilenglicol y, respectivamente, el tereftalato de polietileno, los pigmentos de interferencia tales como, por ejemplo, los pigmentos de óxidos metálicos-mica) y/o
- 25 (d) los pigmentos luminiscentes tales como, por ejemplo, el amarillo fluorescente de azometina, los pigmentos de sulfuro de cinc dopados con plata y/o
- 30

- 35 -

dopados con cobre.

De igual modo, el recubrimiento (opcional) puede comprender también, de manera preferente, los productos siguientes:

- 5 (a) carbonatos, tales como, de manera preferente, la creta, la piedra caliza molida, la calcita y/o el carbonato de calcio precipitado, la dolomita y/o el carbonato de bario,
- (b) sulfatos, tales como, de manera preferente, la barita, el blanco fijo y/o el sulfato de calcio,
- 10 (c) silicatos, tales como, de manera preferente, el talco, la pirofilita, la clorita, la hornablenda, la mica, el caolín, la wollastonita, la pizarra en polvo, los silicatos precipitados de Ca, de Al, de Ca/Al, de Na/Al, el feldespatos y/o la mullita,
- (d) ácidos silícicos tales como, de manera preferente, el cuarzo, la sílice fundida, la cristobalita, el kieselgur, la tierra silíceas de Neuburg, el ácido silícico precipitado, el ácido silícico pirógeno, el vidrio molido, la piedra pómez molido, la perlita, el metasilicato de Ca y/o las fibras procedentes de fusiones de vidrio, de basaltos, de escorias,
- 15 (e) óxidos, tales como, de manera especial, el hidróxido de aluminio y/o el hidróxido de magnesio,
- 20 (f) fibras orgánicas tales como, de manera especial, las fibras textiles, las fibras de celulosa, las fibras de polietileno, las fibras de polipropileno, las fibras de poliamida, las fibras de poliacrilonitrilos y/o las fibras de poliéster, de manera preferente con longitudes a escala nanométrica y, respectivamente, a escala micrométrica y/o
- 25 (g) harinas, tal como por ejemplo la harina de almidón.

En una forma preferente de realización el recubrimiento (opcional) reduce la velocidad de disolución del conjunto de la partícula en un 5 % referido a agua fría a 20°C, es decir que los granulados recubiertos requieren de manera correspondiente un tiempo mayor para disolverse completamente en agua fría a 20°C, referido a la disolución de 60 gramos de partículas en un litro de agua de la cañería en un vaso de precipitados de 2 litros con agitación con una varilla de agitación / agitador magnético (250 revoluciones por minuto) a 20°C. En otra forma preferente de

- 36 -

realización, la reducción de la velocidad de disolución del conjunto de la partícula puede encontrarse en un valor preferentemente de un 10 %, de un 15 %, de un 20 %, de un 25 %, de un 30 %, de un 35 %, de un 40 %, de un 45 %, de un 50 %, de un 55 %, de un 60 %, de un 65 %, de un 70 %, de un 75 %, de un 80 %, de un 85 %, de un 90 %, de un 95 % o de un 100 %. En el caso de un valor del 100 % la disolución completa de las partículas dura el doble que en el caso en que no exista recubrimiento. De conformidad con otra forma preferente de realización, la reducción de la velocidad de disolución del conjunto de la partícula puede encontrarse a un valor aún mayor, de manera preferente en un 150 %, en un 200 %, en un 250 %, en un 300 %, en un 350 %, en un 400 %, en un 450 % o en un 500 %.

Cuando las partículas no recubiertas se disuelvan ya al cabo de 1 minuto, la tableta recubierta se hubiese disuelto sólo al cabo de 5 minutos en el caso de un valor del 500 %.

En una forma preferente de realización están contenidos en el granulado, opcionalmente recubierto, componentes efervescentes y, respectivamente, componentes generadores de gases de manera preferente en el núcleo y/o en la envoltura.

Un granulado, de conformidad con la invención, está constituido por un núcleo y por un material de envoltura que rodea al anterior. Esto no significa incondicionalmente que el material de envoltura tenga que cubrir por completo al núcleo. Únicamente es necesario que las partículas que rodean al núcleo lo rodeen y, respectivamente, lo cubran al menos en parte de tal manera, que de manera preferente al menos el 10 %, de una manera más ventajosa al menos el 15 %, de una manera aún más ventajosa al menos el 20 %, de una manera ventajosa al menos el 25 %, de una manera todavía más ventajosa al menos el 30 %, de una manera muy ventajosa al menos el 35 %, de una manera considerablemente ventajosa al menos el 40 %, de una forma totalmente ventajosa al menos el 45 %, de manera especial al menos el 50 % de la superficie visible externa del núcleo esté cubierta por partículas circundantes (= grado de cobertura), lo cual corresponde a una forma preferente de realización.

Sin embargo, de conformidad con otra forma preferente de realización, el grado de cobertura no debería sobrepasar determinados valores máximos,

- 37 -

encontrándose dichos valores máximos de manera especial en valores de un 50 %, de un 55 %, de un 60 %, de un 65 %, de un 70 %, de un 75 %, de un 80 %, de un 85 %, de un 90 %, de un 95 % o de un 100 %, pudiendo encontrarse sin embargo también a valores más bajos tal como, especialmente, de un 10 %, de un 15 %, de un 20 %, de un 25 %, de un 30 %, de un 35 %, de un 40 % o de un 45 %. Sin embargo, de conformidad con otra forma preferente de realización también puede ser deseable que el grado de cobertura alcance valores elevados, de manera preferente el grado de cobertura puede encontrarse en un valor de, al menos, un 55 %, un 60 %, un 65 %, un 70 %, un 75 %, un 80 %, un 85 %, un 90 %, un 95 % o un 100 %.

De conformidad con una forma preferente de realización de la invención, el núcleo está configurado como tal de forma uniforme, preferentemente de forma casi esférica o elipsoide. El elipsoide es similar a la esfera pero, sin embargo, son diferentes el eje longitudinal y el eje transversal. Sin embargo, de conformidad con otras formas de realización, el núcleo

- (a) puede estar moldeado de forma cúbica (en forma de dado) o, al menos, puede estar moldeado de forma aproximadamente cúbica o
- (b) puede estar moldeado en forma de paralelepípedo (por ejemplo en forma de sillar) o al menos puede estar moldeado aproximadamente en forma de paralelepípedo o
- (c) puede estar moldeado en forma laminar (forma de plaquetas y similares) o, al menos, puede estar moldeado de forma aproximadamente laminar o
- (d) puede estar moldeado en forma de agujas o en forma de fibras o, al menos, puede estar moldeado aproximadamente en forma de agujas o en forma de fibras o
- (e) puede estar moldeado en forma de barra o, al menos, puede estar aproximadamente en forma de barra.

De conformidad con otra forma preferente de realización, el núcleo como tal está configurado de manera irregular es decir que, de manera preferente, no tiene forma esférica o elipsoide, sino que tiene una forma irregular. Una forma de este tipo se caracteriza, por ejemplo, por la presencia irregular de esquinas, dientes, puntas y cantos, abombamientos y entalladuras, rasgaduras o burbujas. Por lo tanto, la mayoría de los puntos de la superficie tienen una distancia esencialmente desigual

- 38 -

desde el centro del núcleo. Una forma de este tipo puede discurrir, por ejemplo, de forma puntiaguda por un lado, puede presentar una abolladura o puede presentar un lado plano.

- Un colectivo de granulados, opcionalmente recubiertos, por ejemplo un polvo de lavado, que está constituido por granulados, puede caracterizarse ahora porque
- (a) la mayoría, preferentemente al menos el 75 %, de manera especial la totalidad de los núcleos de los granulados, opcionalmente recubiertos, están configurados esencialmente de forma uniforme, de manera preferente de forma casi esférica o elipsoidal, o
 - 10 (b) la mayoría, preferentemente al menos el 75 %, de manera especial la totalidad de los núcleos de los granulados, opcionalmente recubiertos, están configurados de forma irregular, o
 - (c) están presentes mezclas de núcleos configurados esencialmente de forma regular y de forma irregular, preferentemente en la relación comprendida entre 200 : 1 y 1 : 200. Esto corresponde a una forma preferente de
 - 15 realización.

En este caso el colectivo de los granulados, opcionalmente recubiertos, también puede ser un subcolectivo de un colectivo total de mayor tamaño, es decir que el colectivo de los granulados, opcionalmente recubiertos, forma junto con otras

20 partículas un colectivo total.

- Un colectivo de granulados, opcionalmente recubiertos, por ejemplo un polvo de lavado constituido por granulados, puede caracterizarse porque los núcleos del colectivo
- (a) presentan en su mayoría, de manera preferente al menos en un 75 %, especialmente la totalidad de los núcleos, un tamaño de grano preponderantemente unitario, o
 - 25 (b) presentan en su mayoría, de manera preferente al menos en un 75 %, especialmente la totalidad de los núcleos, un tamaño de grano preponderantemente desigual, o
 - 30 (c) representan una mezcla de núcleos con un tamaño de grano muy unitario con núcleos con un tamaño de grano muy desigual, preferentemente en la relación comprendida entre 200 : 1 y 1 : 200. Esto corresponde a una forma preferente

- 39 -

de realización.

En este caso, el colectivo de los granulados, opcionalmente recubiertos, puede ser también un subcolectivo de un colectivo total de mayor tamaño, es decir que el colectivo de los granulados, opcionalmente recubiertos, forma un colectivo total
5 junto con otras partículas.

Un tamaño de grano preponderantemente unitario se presenta preferentemente cuando los núcleos se presenten esencialmente con una distribución del tamaño de grano tan uniforme como sea posible, en la que la relación entre d_{50} y d_{90} sea, al menos, de 0,50, de manera preferente que sea, al menos, de 0,6, de manera
10 ventajosa que sea, al menos, de 0,75, en otra forma más ventajosa que sea, al menos, de 0,80.

Un colectivo de granulados, opcionalmente recubiertos, por ejemplo un polvo de lavado, que esté constituido por granulados, puede caracterizarse porque los núcleos del colectivo

- 15 (a) presentan en su mayoría, de manera preferente, al menos en un 75 %, especialmente la totalidad de los núcleos, una densidad preponderantemente unitaria, o
- (b) presentan en su mayoría, de manera preferente, al menos en un 75 %, especialmente la totalidad de los núcleos, una densidad preponderantemente
20 desigual, o
- (c) representan una mezcla de núcleos de densidad muy unitaria con núcleos de densidad muy desigual, preferentemente en la relación comprendida entre 200 : 1 y 1 : 200. Esto corresponde a una forma preferente de realización.

En este caso, el colectivo de los granulados, opcionalmente recubiertos,
25 también puede ser un subcolectivo de un colectivo total de mayor tamaño, es decir que el colectivo de los granulados, opcionalmente recubiertos, forma un colectivo total junto con otras partículas.

Un colectivo de granulados, opcionalmente recubiertos, por ejemplo un polvo de lavado que está constituido por granulados, puede caracterizarse porque los
30 núcleos del colectivo

- (a) presentan en su mayoría, de manera preferente, al menos en un 75 %, especialmente la totalidad de los núcleos, una constitución estructural

- 40 -

preponderantemente unitaria, es decir, por ejemplo, que son o bien monograno, cuerpos extruidos o aglomerados, etc., o

- (b) presentan en su mayoría, de manera preferente, al menos en un 75 %, especialmente la totalidad de los núcleos, una constitución estructural preponderantemente desigual, es decir que se presenta tanto en forma de cuerpos extruidos, de aglomerados, de monogranos, etc., o
- (c) representan una mezcla de núcleos constituidos estructuralmente de una forma muy unitaria con núcleos con una densidad muy desigual. Esto corresponde a una forma preferente de realización.

En este caso, el colectivo de los granulados, opcionalmente recubiertos, puede ser también un subcolectivo de un colectivo total de mayor tamaño, es decir que el colectivo de los granulados, opcionalmente recubiertos, forma un colectivo total junto con otras partículas.

Un colectivo de granulados, opcionalmente recubiertos, por ejemplo un polvo de lavado constituido por granulados, puede caracterizarse porque los núcleos del colectivo

- (a) presentan en su mayoría, de manera preferente, al menos en un 75 %, de manera especial la totalidad de los núcleos, una composición química preponderantemente unitaria, referido al colectivo, o
- (b) presentan en su mayoría, de manera preferente, al menos en un 75 %, de manera especial la totalidad de los núcleos, una composición química preponderantemente desigual, referido al colectivo, o
- (c) representan una mezcla de núcleos con una composición química preponderantemente unitaria con núcleos con una composición química preponderantemente desigual, referido al colectivo. Esto corresponde a una forma preferente de realización.

En este caso el colectivo de los granulados, opcionalmente recubiertos, puede ser también un subcolectivo de un colectivo total de mayor tamaño, es decir que el colectivo de los granulados, opcionalmente recubiertos, forma un colectivo total junto con otras partículas.

Por otra parte, los casos (i) hasta (iv) siguientes representan formas preferentes de realización de la invención:

- 41 -

- (i) un colectivo de granulados, opcionalmente recubiertos, por ejemplo un polvo de lavado constituido por granulados, puede caracterizarse porque los núcleos del colectivo presentan respectivamente, como objetos individuales, una distribución homogénea al menos de uno (preferentemente uno y mismo) de los productos activos contenidos en los mismos (por ejemplo tensioactivos o adyuvantes, etc.) dándose en el colectivo, que está formado por los mismos granulados, opcionalmente recubiertos
- 5 α) igualmente una distribución homogénea del o de los productos activos correspondientes a través del colectivo, o bien
- 10 β) una distribución heterogénea del o de los productos activos correspondientes a través del colectivo.
- Expresado de manera simplificada esto significa que se presenta un colectivo de partículas ψ . En todas las partículas de este colectivo ψ está distribuido de manera homogénea al menos un (preferentemente uno y mismo) producto activo. En el caso α) todas las partículas del colectivo ψ contienen además la misma cantidad del producto activo correspondiente. Este es el caso de una
- 15 distribución individual homogénea en un colectivo homogéneo. En el caso β) las partículas contienen, por el contrario, cantidades diversas del producto activo correspondiente, aún cuando las diversas cantidades estén distribuidas de manera homogénea en cada partícula individual. Este es el caso de una
- 20 distribución individual homogénea en un colectivo heterogéneo.
- En este caso el colectivo de los granulados, opcionalmente recubiertos, puede ser también un subcolectivo de un colectivo total de mayor tamaño, es decir que el colectivo de los granulados, opcionalmente recubiertos, forma un
- 25 colectivo total junto con otras partículas.
- (ii) Un colectivo de granulados, opcionalmente recubiertos, por ejemplo un polvo de lavado que está constituido por granulados, puede caracterizarse porque los núcleos del colectivo presentan, como objetos individuales, respectivamente una distribución heterogénea al menos de un producto activo contenido en los mismos (preferentemente uno y mismo) (por ejemplo tensioactivos o adyuvantes, etc.) (es decir que presentan un gradiente de concentración del producto activo a través de una partícula y,
- 30

- 42 -

respectivamente, que se presentan enriquecimientos locales del producto activo), dándose en el colectivo formado por los mismos granulados, opcionalmente recubiertos

- 5 χ) igualmente una distribución heterogénea del o de los productos activos correspondientes a través del colectivo, o bien
- δ) una distribución homogénea del o de los productos activos correspondientes a través del colectivo.

10 Expresado de manera simplificada esto significa que se presenta un colectivo de partículas ξ . En todas las partículas de este colectivo está distribuido de manera heterogénea al menos un producto activo (uno y mismo). En el caso χ) todas las partículas del colectivo ξ contienen además cantidades variables del producto activo correspondiente. Este es el caso de una distribución individual heterogénea en un colectivo heterogéneo. En el caso δ) las

15 partículas contienen, por el contrario, cantidades iguales del producto activo correspondiente, aún cuando estén distribuidas de manera no homogénea cantidades iguales en cada partícula individual. Este es el caso de una distribución individual heterogénea en un colectivo homogéneo.

En este caso el colectivo de los granulados, opcionalmente recubiertos, puede ser también un subcolectivo de un colectivo total de mayor tamaño, es decir

20 que el colectivo de los granulados, opcionalmente recubiertos, forma un colectivo total junto con otras partículas.

(iii) Un colectivo de granulados, opcionalmente recubiertos, por ejemplo un polvo de lavado que está constituido por granulados, puede caracterizarse porque los núcleos del colectivo presentan, como objetos individuales,

25 respectivamente una distribución másica homogénea (es decir que no existe un gradiente de densidad en el núcleo individual), dándose en el colectivo formado por los mismos granulados, opcionalmente recubiertos

- ϵ) igualmente una distribución másica homogénea a través del colectivo (es decir que no existe un gradiente de densidad a través del colectivo
- 30 como conjunto, de tal manera que todas las partículas, que forman el colectivo, presentan prácticamente la misma densidad), o bien
- ϕ) una distribución másica heterogénea a través del colectivo (es decir

- 43 -

que se presenta un gradiente de densidad a través del colectivo como conjunto, de tal manera que las partículas, que forman el colectivo, no presentan casi la misma densidad).

Expresado de manera simplificada esto significa que se presenta un colectivo de partículas ϑ . En ninguna de las partículas de este colectivo ϑ se presenta un gradiente de densidad. En el caso ϵ) todas las partículas del colectivo ϑ tienen además la misma densidad. Este es el caso de una distribución individual homogénea en un colectivo homogéneo. En el caso ϕ) no todas las partículas del colectivo ϑ tienen la misma densidad. Este es el caso de una distribución individual homogénea en un colectivo heterogéneo.

En este caso el colectivo de los granulados, opcionalmente recubiertos, puede ser también un subcolectivo de un colectivo total de mayor tamaño, es decir que el colectivo de los granulados, opcionalmente recubiertos, forma un colectivo total junto con otras partículas.

(iv) Un colectivo de granulados, opcionalmente recubiertos, por ejemplo un polvo de lavado que está constituido por granulados, puede caracterizarse porque los núcleos del colectivo presentan, como objetos individuales, respectivamente una distribución másica heterogénea (es decir que se presenta respectivamente un gradiente de densidad en el núcleo individual), dándose en el colectivo que está formado por los mismos granulados, opcionalmente recubiertos

γ) igualmente una distribución másica heterogénea a través del colectivo (es decir que se presenta un gradiente de densidad a través del colectivo como conjunto, de tal manera que las partículas, que forman el colectivo, no presentan todas la misma densidad), o bien

η) una distribución másica homogénea a través del colectivo (es decir que no existe un gradiente de densidad a través del colectivo como conjunto, de tal manera que las partículas, que forman el colectivo, presentan la misma densidad).

Expresado de manera simplificada esto significa que se presenta un colectivo de partículas Π . Las partículas individuales de este colectivo Π presentan un gradiente de densidad. En el caso γ) las partículas del colectivo Π presentan

- 44 -

en comparación entre sí, además, densidades diferentes. Este es el caso de una distribución individual heterogénea en un colectivo heterogéneo. En el caso η) las partículas del colectivo Π presentan, en comparación entre sí, respectivamente densidades iguales. Este es el caso de una distribución individual heterogénea en un colectivo homogéneo.

5

En este caso el colectivo de los granulados, opcionalmente recubiertos, puede ser también un subcolectivo de un colectivo total de mayor tamaño, es decir que el colectivo de los granulados, opcionalmente recubiertos, forma un colectivo total junto con otras partículas.

10

En este caso el colectivo de los granulados, opcionalmente recubiertos, también puede ser un subcolectivo de un colectivo total de mayor tamaño, es decir que el colectivo de los granulados, opcionalmente recubiertos, forma un colectivo total junto con otras partículas.

En el ámbito de la invención, es posible que sea recubierto el núcleo, como tal, como paso previo a que sea rodeado con el material de envoltura, es decir que sea recubierto, por ejemplo, con una solución, con una dispersión, con una fusión o con una emulsión de determinados productos activos. Esto corresponde a una forma preferente de realización. Para llevar a cabo el recubrimiento (opcional) del núcleo entran en consideración materiales que abarcan productos tales como los tensioactivos no iónicos, los tensioactivos catiónicos, los tensioactivos anfóteros, el aceite de silicona, los triglicéridos, los terpenos, los perfumes, la glicerina y/o (co-)polímeros (soluciones). Por otra parte también entran en consideración todos aquellos productos que han sido divulgados en otra parte de esta descripción para el recubrimiento del granulado.

20

De la misma manera, es posible que sea impregnado previamente como tal un granulado no recubierto, como paso previo al recubrimiento opcional, es decir que sea impregnado, por ejemplo, con una solución, con una dispersión o con una emulsión de determinados productos activos, con objeto de modificar las propiedades del granulado. Esto corresponde a una forma preferente de realización.

25

Para llevar a cabo la impregnación del núcleo o del granulado pueden ser empleados agentes de impregnación, de manera preferente agentes de impregnación que contengan silicona, es decir mezclas que contengan, de manera ventajosa,

30

- 45 -

diversos polisiloxanos con grupos capaces de intervenir en una condensación, que provoquen, de manera ventajosa, una hidrofugación más o menos pronunciada. De manera preferente son empleados para llevar a cabo la impregnación aquellos agentes, que sirvan para la hidrofugación del núcleo o bien del granulado.

- 5 Los agentes de hidrofugación preferentes son, además de los agentes que contienen silicona, también aquellos agentes que contengan, por ejemplo, parafinas, ceras, jabones metálicos (en parte incluso con aportes de sales de aluminio o de circonio), compuestos de amonio cuaternario con restos alquilo de cadena larga, derivados de la urea, resinas de melamina modificadas con ácidos grasos, sales
- 10 complejas del cromo, compuestos orgánicos del estaño y/o glutarodialdehído.

Naturalmente es posible básicamente, también, llevar a cabo una hidrofilación, lo cual corresponde a una forma preferente de realización. La hidrofilación se lleva a cabo con ayuda de agentes de hidrofilación, que, por ejemplo, sean aplicados en forma de soluciones acuosas. En este caso se trata, por ejemplo, de

15 preparaciones de polímeros ionógenos o bien no ionógenos, de productos de etoxilación y similares. Es posible, por ejemplo, llevar a cabo la hidrofilación del núcleo como paso previo a que sea rodeado por la envoltura.

Para llevar a cabo la impregnación son empleados de manera preferente agentes que contengan lípidos.

- 20 Los lípidos preferentes son
- (a) los hidrocarburos lipófilos (tales como, por ejemplo, también el triacontano, el escualeno o los carotinoides, etc.),
 - (b) los alcoholes lipófilos (tales como, por ejemplo, los alcoholes céricos, el retinol o la colesteroína, etc.),
 - 25 (c) los eterlípidos,
 - (d) los ácidos carboxílicos lipófilos (ácidos grasos),
 - (e) los ésteres lipófilos [tales como las grasas neutras - es decir la monoacilglicerina, la diacilglicerina y la triacilglicerina (triglicéridos), los ésteres de esterina, etc.],
 - 30 (f) las amidas lipófilas (tales como por ejemplo las ceramidas, etc.),
 - (g) las ceras,
 - (h) los lípidos con más de 2 productos de hidrólisis, tales como por ejemplo los

- 46 -

glicolípidos, los fosfolípidos, los esfingolípidos y/o los glicerolípidos, etc.,

- (i) los lípidos en forma de conjugados de elevado peso molecular con más de 2 productos de hidrólisis tales como, por ejemplo, las lipoproteínas y/o los lipopolisacáridos, etc.,
- 5 (j) los glicolípidos exentos de fósforo tales como, por ejemplo, los glicoesfingolípidos (tales como, de manera preferente, los cerebrósidos, los gangliósidos, los sulfátidos) o tales como, por ejemplo, los glicoglicerolípidos (tales como, de manera preferente, los glicosildiglicéridos y los glicosilmonoglicéridos), etc.,
- 10 (k) los fosfolípidos exentos de hidratos de carbono tales como, por ejemplo, los esfingofosfolípidos (tales como, de manera preferente, las esfingomielinas) o tales como, por ejemplo, los glicerofosfolípidos (tales como, de manera preferente, las lecitinas, las cefalinas, las cardiolipinas, los fosfatidilinositos y los fosfatidilinositofosfatos, etc.) y/o
- 15 (l) las mezclas de los precedentes.

En otra forma preferente de realización, el material de impregnación presenta un lípido no saponificable, de manera preferente elegido entre los ácidos grasos, libres, los lípidos isoprenoides tales como, de manera preferente, los esteroides, los carotinoides, los monoterpenos, etc. y/o los tocoferoles.

- 20 En otra forma preferente de realización, el agente de impregnación presenta un lípido saponificable, de manera preferente elegido entre los monoacilglicéridos, los diacilglicéridos, los triacilglicéridos, los fosfolípidos (fosfátidos), los glicolípidos, los diolípidos, las ceras y/o los ésteres de esterina.

- 25 En otra forma preferente de realización, el agente de impregnación presenta respectivamente, al menos, un lípido no saponificable y un lípido saponificable.

En otra forma preferente de realización, el agente de impregnación presenta un lípido neutro, de manera preferente elegido entre los ácidos grasos (> 12 átomos de carbono), los monoacilglicéridos, los diacilglicéridos, los triacilglicéridos, las esterinas, los ésteres de esterina, los carotinoides, las ceras y/o los tocoferoles.

- 30 En una forma preferente de realización, el agente de impregnación presenta un lípido polar, de manera preferente elegido entre los glicerofosfolípidos, los gliceroglicolípidos, los esfingofosfolípidos y/o los esfingoglicolípidos.

- 47 -

En otra forma preferente de realización, el agente de impregnación presenta, respectivamente, al menos, un lípido polar y un lípido no polar.

De la misma manera es posible llevar a cabo durante el recubrimiento (opcional) de los granulados una hidrofugación parcial, es decir es posible hacer que la superficie de la partícula se vuelva hidrófuga, aportándose como recubrimiento agentes de hidrofugación, preferentemente medios que contengan, por ejemplo siliconas, parafinas, ceras, jabones metálicos (en parte incluso con adiciones de sales de aluminio o de circonio), compuestos de amonio cuaternario con restos alquilo de cadena larga, derivados de la urea, resinas de melamina modificadas con ácidos grasos, sales complejas de cromo, compuestos orgánicos de estaño y/o glutarodialdehído.

De la misma manera, en el caso del recubrimiento (opcional) de los granulados, es posible llevar a cabo una hidrofilación parcial, es decir es posible hacer que la superficie de la partícula se vuelva hidrófila, por ejemplo aplicándose soluciones acuosas como recubrimiento sobre el granulado, especialmente preparaciones de polímeros ionógenos o bien de polímeros no ionógenos, productos de etoxilación y similares. Los ésteres de polietilenglicolsorbitán de los ácidos grasos y las sustancias similares son, por ejemplo, especialmente idóneos para llevar a cabo la hidrofilación.

De la misma manera, puede ser manipulada individualmente la solubilidad de la envoltura como tal y, concretamente, de manera ventajosa por medio de la elección del agente auxiliar para la granulación. El agente auxiliar para la granulación puede ser por ejemplo preponderantemente hidrófugo, lo que tiene como consecuencia que la envoltura se disuelva más lentamente en el medio ambiente acuoso. Cuando el agente auxiliar para la granulación sea preponderantemente hidrófugo, se hablará en el contexto de esta invención en la descripción que sigue ventajosamente de una envoltura "enlazada de forma hidrófuga".

El agente auxiliar para la granulación puede ser, por ejemplo, preponderantemente hidrófilo, lo que tiene como consecuencia que la envoltura se disuelva más rápidamente en el medio ambiente acuoso. Cuando el agente auxiliar para la granulación sea preponderantemente hidrófilo, se hablará en el contexto de esta invención en la descripción que sigue de una envoltura "enlazada de forma

hidrófila".

En este caso apenas existen limitaciones para la libertad de configuración por parte del técnico en la materia. Evidentemente los granulados, que pueden ser obtenidos de conformidad con la invención, pueden ser aplicados ventajosamente también en bolsitas, en bolsas o en saquetes. Otro objeto de la invención se refiere a una bolsita, a una bolsa o a un saquete, que contengan granulados que pueden ser obtenidos de conformidad con la invención.

Otro objeto de la invención está constituido por un cuerpo moldeado, de manera preferente por tabletas, que contengan granulados, que pueden ser obtenidos de conformidad con la invención.

Otro objeto de la invención consiste en un agente de lavado o de limpieza que contenga granulados, que pueden ser obtenidos de conformidad con la invención, de manera especial un agente de lavado que contenga componentes de acondicionamiento.

Otro objeto de la invención se refiere a un agente de limpieza que contiene granulados que pueden ser obtenidos de conformidad con la invención, de manera preferente un agente para el fregado de la vajilla, que contiene

- (a) componentes de limpieza, que contienen, por ejemplo, tensioactivos tales como, por ejemplo, alcanosulfonatos, alquilétersulfatos, alquilpoliglucósidos y/o cocoamidopropil-betaína,
- (b) componentes de aclarado por enjuagado, que contienen, por ejemplo, tensioactivos no iónicos, de manera preferente a base de alcoholes grasos, especialmente con adiciones de alcoholes inferiores como solubilizantes y, de manera ventajosa, de ácido cítrico,
- (c) componentes desendurecedores, que contienen, por ejemplo, fosfonato, policarboxilato, gluconatos de sodio, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido nitrilotriacético (NTA) y/o silicatos de aluminio (zeolitas),
- (d) de manera opcional: otros constituyentes tales como, de manera preferente, componentes protectores de la plata / cristalería.

De conformidad con otra forma preferente de realización, el recubrimiento opcional (Coating) de los granulados, que pueden ser obtenidos de conformidad con la invención, es sensible al pH y/o a la temperatura y/o a la fuerza iónica o bien

- 49 -

contienen materiales sensibles al pH y/o a la temperatura y/o a la fuerza iónica. Según otra forma de realización, la envoltura es sensible al pH y/o a la temperatura y/o a la fuerza iónica o bien contiene materiales sensibles al pH y/o a la temperatura y/o a la fuerza iónica. De conformidad con otra forma de realización, el núcleo es

5 sensible al pH y/o a la temperatura y/o a la fuerza iónica o bien contiene materiales sensibles al pH y/o a la temperatura y/o a la fuerza iónica.

A continuación se explicará el significado de sensibilidad al pH y/o a la temperatura y/o a la fuerza iónica preponderantemente tomándose como ejemplo el recubrimiento opcional (Coating). Sin embargo es evidente para el técnico en la

10 materia que puede emplear sin más de los mismos mecanismos también para la preparación del núcleo y de la envoltura (material de envoltura). El núcleo puede ser, por ejemplo, un granulado, que esté constituido por subpartículas, que estén cohesionadas por medio de un material sensible al pH y/o a la temperatura y/o a la fuerza iónica. Por lo tanto bajo condiciones ajustables en lo que se refiere al pH y/o a

15 la temperatura y/o a la fuerza iónica, el núcleo puede perder su integridad, es decir puede descomponerse. La envoltura puede estar aplicada sobre el núcleo por ejemplo con un líquido de granulación sensible al pH y/o a la temperatura y/o a la fuerza iónica. Por lo tanto la envoltura puede perder su integridad y disolverse bajo condiciones ajustables en lo que se refiere al pH y/o a la temperatura y/o a la fuerza

20 iónica.

En este caso quiere indicarse por el concepto de sensibilidad al pH, sensibilidad a la temperatura y sensibilidad a la fuerza iónica, que el recubrimiento o bien que los materiales que forman el recubrimiento, cuando se produce una modificación del valor del pH, de la temperatura y/o de la fuerza iónica en el medio,

25 al cual está sometido el recubrimiento (por ejemplo baño de lavado),

- (a) sufre / sufren una modificación (aumento o disminución) de la solubilidad (de manera preferente en agua); y/o
- (b) sufre / sufren una modificación (aumento o disminución) de la densidad de difusión; y/o
- 30 (c) sufre / sufren una modificación (aceleración o ralentización) de la cinética de disolución; y/o
- (d) sufre / sufren una modificación (aumento o disminución) de la estabilidad

- 50 -

mecánica.

Con relación a la sensibilidad a la temperatura se cumple que, además de las opciones citadas (a) hasta (d), adicionalmente la opción (e), según la cual el recubrimiento o bien los materiales que forman el recubrimiento, sufren una modificación del estado de agregación de sólido a líquido o a la inversa, cuando se produce una modificación de la temperatura, es decir que los materiales se funden o se solidifican.

En este caso, como materiales de recubrimiento adecuados a este respecto, en el sentido de la invención, sirven todos aquellos materiales cuya integridad sea una función de la temperatura y/o del valor del pH y/o de la fuerza iónica o también aquellos materiales que pierdan su integridad como consecuencia de una sollicitación mecánica tal como la que se presenta, por ejemplo, en el transcurso de un proceso automático de lavado de la colada. De manera ventajosa, puede ser aprovechada la sensibilidad al pH del recubrimiento (opcional). De manera ejemplificativa, puede ser configurado el recubrimiento (opcional) de tal manera, que se disuelva por completo o de forma parcial cuando el valor del pH caiga por debajo de un valor crítico. Esto puede suceder, en el caso de un proceso de lavado, cuando el agua de lavado alcalina sea retirada de la máquina y se alimente a la máquina agua fresca, de manera preferente en la etapa de enjuagado del proceso de lavado. El recubrimiento pierde totalmente o de forma parcial su integridad cuando entra en contacto con el agua fresca y, por lo tanto, hace que el granulado pueda ser penetrado por el agua. El correspondiente valor del pH, al cual se desintegra en su totalidad o de forma parcial el recubrimiento puede ajustarse de manera arbitraria de tal manera, que el material pierda por ejemplo su integridad de forma total o parcial cuando el valor del pH caiga por ejemplo por debajo de 9,0, pero que permanezca inerte de forma esencial en tanto en cuanto el valor del pH se encuentre por encima de 10,0.

El concepto de "inerte" se entenderá de conformidad con la invención en el sentido usual, es decir de tal manera que esencialmente no se verifique una reacción física o química del material del recubrimiento con el medio ambiente sino que el material del recubrimiento sea estable desde el punto de vista físico y químico frente a éste medio ambiente, de tal manera que el granulado esté esencialmente protegido contra una penetración del medio, por ejemplo del baño de lavado.

- 51 -

Los granulados, que pueden ser obtenidos de conformidad con la invención, pueden presentar varias envolturas y sobre éstas pueden estar aplicados varios recubrimientos. De conformidad con una forma preferente de realización de la invención, las partículas que rodean al núcleo del granulado están aplicadas en forma de varias capas sobre el núcleo. De conformidad con otra forma preferente de realización de la invención, los granulados están recubiertos varias veces.

Pueden obtenerse los granulados con varias envolturas, en el sentido de esta solicitud, cuando un granulado obtenido sea tomado como "núcleo" para otra (o para otras) etapas de granulación. Por lo tanto, el propio granulado es utilizado como nuevo núcleo y es rodeado con otras partículas. En este caso se aplican nuevas partículas sobre el granulado original. En este caso es preferente que las envolturas se diferencien entre sí al menos en un parámetro, por ejemplo por medio de parámetros físicos tales como su densidad, su tamaño y/o por medio de parámetros químicos, es decir por productos químicos diferentes.

En una forma preferente de realización, los materiales nucleares y el material de envoltura se diferencian también al menos en 1 parámetro físico y/o químico.

Pueden obtenerse los granulados con varios recubrimientos cuando se aplique sobre el granulado formado, acabado, sobre el cual se ha aplicado superficialmente ya un recubrimiento, ulteriormente uno (o varios) recubrimientos adicionales. De este modo pueden ser aplicados, por ejemplo, un primer recubrimiento, que contenga tensioactivos no iónicos, y sobre el mismo, a continuación, un recubrimiento que contenga perfume, etc.

De conformidad con otra forma preferente de realización de la invención, el diámetro d_{50} de las partículas nucleares del agente de conformidad con la invención se encuentra situado, de manera preferente, en el intervalo comprendido entre 0,05 y 5 mm.

El límite inferior del diámetro d_{50} de las partículas nucleares del agente de conformidad con la invención puede encontrarse de manera preferente también a un valor tal como, de manera especial, de 0,06 mm, de 0,07 mm, de 0,08 mm, de 0,09 mm, de 0,1 mm, de 0,11 mm, de 0,12 mm, de 0,13 mm, de 0,14 mm, de 0,15 mm, de 0,16 mm, de 0,17 mm, de 0,18 mm, de 0,19 mm, de 0,2 mm, de 0,21 mm, de 0,22 mm, de 0,23 mm, de 0,24 mm, de 0,25 mm, de 0,26 mm, de 0,27 mm, de 0,28 mm,

- 52 -

de 0,29 mm, de 0,30 mm, de 0,4 mm, de 0,5 mm, de 0,6 mm, de 0,7 mm, de 0,8 mm, de 0,9 mm o de 1,0 mm o incluso puede encontrarse situado entre estos valores, es decir, por ejemplo de 0,35 mm, de 0,45 mm, etc.

También sería posible, aún cuando es menos ventajoso, de conformidad con otra forma de realización, que el diámetro d_{50} de las partículas nucleares del agente de conformidad con la invención presentasen valores menores que 0,05 mm, por ejemplo un valor preferentemente de 0,01 mm, de 0,02 mm, de 0,03 mm o 0,04 mm.

El límite superior del diámetro d_{50} de las partículas nucleares del agente de conformidad con la invención puede encontrarse preferentemente también en un valor tal como, de manera especial, de 4,8 mm, de 4,6 mm, de 4,4 mm, de 4,2 mm, de 4,0 mm, de 3,8 mm, de 3,6 mm, de 3,4 mm, de 3,2 mm, de 3,0 mm, de 2,8 mm, de 2,6 mm, de 2,4 mm, de 2,2 mm, de 2,0 mm, de 1,8 mm, de 1,6 mm, de 1,4 mm, de 1,2 mm o de 1,0 mm o incluso puede encontrarse situado entre estos valores, es decir, por ejemplo, puede ser de 4,7 mm, de 4,5 mm, etc.

Sería posible también, aún cuando es menos ventajoso, de conformidad con otra forma de realización, que el diámetro d_{50} de las partículas nucleares del agente de conformidad la invención presente valores mayores que 5,0 mm, por ejemplo un valor tal como, de manera especial, de 6 mm, de 7 mm, de 8 mm, de 9 mm o de 10 mm o valores que se encuentren situados entre estos valores, es decir, por ejemplo, de 5,5 mm, de 6,5 mm, etc.

Sin embargo, las partículas que rodean al núcleo no están constituidas, de manera ventajosa, por un polvo. Según el conocimiento general, el polvo es un tipo de harina, es decir una acumulación de partículas sólidas con un tamaño de las partículas preferentemente situado por debajo de 100 nm. Sin embargo también es ventajoso, por motivos de la tecnología de procesos, que las partículas no desciendan por debajo de un valor mínimo determinado. De conformidad con una forma preferente de realización de la invención, las partículas, que rodean al núcleo, presentan por lo tanto un diámetro de partícula d_{50} , que corresponden de manera preferente, al menos, a 1/100, de manera ventajosa, al menos, a 1/80, de manera más ventajosa, al menos, a 1/70, de manera más ventajosa, al menos, a 1/60, de manera aún más ventajosa, al menos, a 1/50, de manera totalmente ventajosa, al menos, a 1/40 y, de manera especial, al menos, a 1/35 del diámetro de las partículas d_{50} del

núcleo.

Sin embargo, el diámetro de las partículas d_{50} de las partículas que rodean al núcleo, es, de manera preferente, mayor que 2, que 3, que 4 o que 5 μm .

De conformidad con otra forma preferente de realización de la invención, las
5 partículas que rodean al núcleo presentan de manera esencial un tamaño de partícula unitario, siendo ventajosamente la distribución del tamaño del grano de las partículas que rodean al núcleo, tal que la relación entre d_{50} y d_{50} de las partículas que rodean al núcleo, sea preferentemente, al menos, de 0,5, de manera más ventajosa, al menos, de 0,6, de manera especial, al menos, de 0,75.

10 De conformidad con otra forma preferente de realización de la invención los agentes de conformidad con la invención, es decir los granulados que pueden ser obtenidos de conformidad con la invención, presentan esencialmente un factor de forma medio de, al menos, 0,79, de manera preferente de, al menos, 0,81, de manera ventajosa de, al menos, 0,83, de manera aún más ventajosa de, al menos, 0,85, de
15 manera especial de, al menos, 0,87. De conformidad con otra forma preferente de realización de la invención, los agentes de conformidad con la invención, es decir los granulados que pueden ser obtenidos de conformidad con la invención, se presentan de manera esencial en una distribución del tamaño de grano tan uniforme como sea posible, en la que la relación entre d_{50} y d_{90} sea al menos de 0,50, de manera
20 preferente de, al menos, 0,6, de manera ventajosa de, al menos, 0,75, de manera más ventajosa de, al menos, 0,80.

De conformidad con una forma preferente de realización, los granulados, opcionalmente recubiertos (especialmente aquellos que contienen materiales sensibles al pH, a la fuerza iónica y/o a la temperatura) son capaces de flotar en agua,
25 es decir que no se depositan en agua o en una lejía acuosa, sino que flotan en la superficie del agua.

Con objeto de hacer que los granulados sean flotantes, está indicado de manera preferente ajustar su densidad a valores situados por debajo de 1 g/cm^3 , en caso necesario. Para esta finalidad se dispone de un gran espectro de posibilidades.
30 De manera ejemplificativa pueden ser incorporados, por ejemplo, gases, especialmente aire, en los granulados. En caso dado, los granulados presentan per se una densidad correspondientemente baja de tal manera que no es necesaria la

- 54 -

incorporación adicional por ejemplo de gases, lo cual es igualmente preferente. De la misma manera es preferente llevar a cabo la incorporación en el granulado de productos sólidos, de manera preferente de materiales de soporte con una densidad menor que 1 g/cm^3 , estando constituidos los soportes por productos sólidos a la temperatura ambiente, de manera preferente están constituidos por adyuvantes, carbonatos, hidrógenocarbonatos, sulfatos, fosfatos y/o ácidos oligocarboxílicos sólidos a la temperatura ambiente.

Con objeto de llevar a cabo el ajuste de una densidad menor que 1 g/cm^3 pueden ser incorporados en los granulados, por ejemplo en el núcleo, de manera preferente microesferas huecas, es decir materiales de carga ligeros muy voluminosos. Las microesferas huecas están rellenas, por ejemplo, con aire, con nitrógeno o con dióxido de carbono, las envolturas de las esferas están constituidas, por ejemplo, por vidrio (por ejemplo vidrio de borosilicato) o, de manera especial, están constituidas por materiales orgánicos, por ejemplo constituidos por un termoplástico (por ejemplo polímero de estireno / acrilato, poliacrilato). Estas microesferas huecas pueden estar cargadas también con otros materiales convenientes tales como, por ejemplo, aceites vegetales (por ejemplo aceite de almendras, densidad aproximada $0,91\text{-}0,92 \text{ g/cm}^3$). La densidad de las microesferas huecas toma un valor preferente de $< 1 \text{ g/cm}^3$, de manera preferente está comprendida entre $0,176$ y $0,9 \text{ g/cm}^3$ o entre $0,176$ y $0,8 \text{ g/cm}^3$ o entre $0,176$ y $0,7 \text{ g/cm}^3$ o entre $0,176$ y $0,6 \text{ g/cm}^3$ o entre $0,176$ y $0,5 \text{ g/cm}^3$ o entre $0,176$ y $0,4 \text{ g/cm}^3$. El diámetro medio de las partículas está situado, de manera preferente, en el intervalo comprendido entre $0,4$ y $10 \text{ }\mu\text{m}$. Los límites superiores del tamaño de grano se encuentran preferentemente comprendidos entre $0,4$ y $250 \text{ }\mu\text{m}$. La conductibilidad térmica está comprendida de manera preferente entre $0,110$ y $0,156 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. La presión interna toma un valor preferente $0,2$ bares aproximadamente. De manera preferente, las envolturas esféricas huecas pueden reventar cuando se presentan sollicitaciones por cizallamiento mayores. De manera especial, las microesferas huecas de poliacrilato son incorporadas de manera preferente en forma de suspensión acuosa, por ejemplo en el momento de la obtención de los núcleos, por ejemplo por medio de una granulación o de un secado por pulverización, o en el momento de la obtención de los granulados, por ejemplo por medio de una aglomeración. Para llevar

- 55 -

a cabo el ajuste de una densidad menor que 1 g/cm^3 también puede ser incorporada en el granulado por ejemplo harina de corcho. Como consecuencia de su baja densidad, que está comprendida entre 0,12 y $0,25 \text{ g/cm}^3$, es adecuada de manera excelente para esta finalidad.

5 La harina de corcho es obtenida, de manera preferente, por medio del desmenuzado y, a continuación, del tamizado o de la clasificación de desperdicios de corcho.

 De conformidad con una forma preferente de realización, el medio de conformidad con la invención (granulado que puede ser obtenido de conformidad con la invención) contiene ingredientes destinados a la limpieza, al mantenimiento, al
10 acondicionamiento y/o al tratamiento final de artículos textiles.

 De conformidad con una forma preferente de realización, el medio de conformidad con la invención (granulado que puede ser obtenido de conformidad con la invención) contiene ingredientes destinados a la limpieza y/o al cuidado de la
15 vajilla, de la cristalería, de la cubertería y similares.

 En una forma preferente de realización, el núcleo del granulado, que puede ser obtenido de conformidad con la invención, contiene ingredientes destinados al cuidado, al acondicionamiento y/o al tratamiento final de artículos textiles, de manera preferente elegidos entre el grupo constituido por los agentes de avivaje, los
20 productos odorizantes, los agentes para ajustar el pH, los agentes fluorescentes, los colorantes, los hidrótrofos, los aceites de silicona, los agentes antirredeposición, los brillantadores ópticos, los inhibidores del agrisado, los agentes protectores contra la formación de pliegues, los productos activos antimicrobianos, los germicidas, los fungicidas, los antioxidantes, los antiestáticos, los agentes auxiliares para el
25 planchado, los agentes fobizantes y los agentes de impregnación, los agentes de blanqueo, los agentes de acidificación y/o los absorbedores de los UV.

 En una forma preferente de realización, el núcleo del granulado de conformidad con la invención contiene uno o varios productos activos destinados al acondicionamiento de la piel y/o protectores de la piel y/o para la curación de la piel.

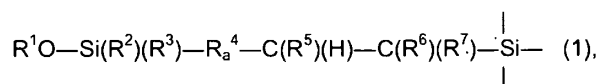
30 En una forma preferente de realización, los agentes de conformidad con la invención se caracterizan porque los productos activos destinados al acondicionamiento de la piel y/o a la protección de la piel y/o a la curación de la piel,

- 56 -

que están contenidos en el núcleo, que son liberados en el transcurso del proceso de lavado, de manera preferente en la etapa de enjuagado, migran, al menos en parte, sobre las fibras del artículo textil lavado y permanecen, al menos en parte, sobre las mismas, incluso una vez que ha concluido el proceso de lavado, siendo liberados sobre la piel, al menos en parte, por el artículo textil este producto activo destinado al acondicionamiento de la piel y/o a la protección de la piel y/o a la curación de la piel cuando la piel entra en contacto con dicho artículo textil lavado de manera correspondiente y en este caso pueden propagarse de manera ventajosa hasta la piel.

Los granulados, de conformidad con la invención, pueden contener ingredientes destinados al cuidado y/o al tratamiento final de los artículos textiles. En una forma preferente de realización la proporción en peso del ingrediente que está preferentemente contenido en el núcleo, para llevar a cabo el cuidado y/o el tratamiento final de los artículos textiles, supone más de un 5 % en peso, de manera especial está comprendido entre un 20 y un 50 % en peso, referido al núcleo.

En otra forma preferente de realización, el granulado de conformidad con la invención, preferentemente el núcleo, contiene oligómeros, polímeros y/o copolímeros que liberan el olor de forma retardada y/o con actividad biocida retardada, que contienen al menos una vez un elemento estructural de conformidad con la fórmula (1) siguiente



en la que R^2 , R^3 significan respectivamente, de manera independiente entre sí, un resto hidrocarbonado alifático o aromático, de cadena lineal o de cadena ramificada, saturado o no saturado, sustituido o no sustituido, que puede contener respectivamente heteroátomos tales como oxígeno, nitrógeno, azufre o halógenos u otros, y en la que R_a^4 significa un miembro puente hidrocarbonado, que es un resto hidrocarbonado alifático o aromático, de cadena lineal o de cadena ramificada, saturado o no saturado, sustituido o no sustituido, que puede contener respectivamente heteroátomos tales como oxígeno, nitrógeno, azufre o halógenos u otros, estando comprendido el subíndice a entre 0 y 10, y en la que R^5 , R^6 , R^7 significan respectivamente, de manera independiente entre sí, hidrógeno o un resto hidrocarbonado alifático o aromático, de cadena lineal o de cadena ramificada,

- 57 -

saturado o no saturado, sustituido o no sustituido, que puede contener respectivamente heteroátomos tales como oxígeno, nitrógeno, azufre o halógenos u otros, y en la que el silicio situado en la posición extrema en la fórmula (I) presenta en sus tres valencias remanentes, independientemente entre sí, restos arbitrarios del oligómero, del polímero o del copolímero, y en la que R¹O representa bien un resto, que es un grupo alcoxi de un producto odorizante y/o que es un grupo alcoxi de un producto biocida, que se deriva del correspondiente alcohol del producto odorizante y/o del producto biocida R¹OH, o bien

R¹O representa un resto, que se deriva de un éster, de una cetona o de un aldehído enolizable del producto odorizante y/o del producto biocida. De manera preferente en los granulados que pueden ser obtenidos de conformidad con la invención, que están recubiertos de manera opcional, o en el agente de lavado de otro tipo, está contenido al menos un compuesto que es absorbido sobre las superficies de substrato duros y/o blandos, de manera preferente que portan al menos una carga catiónica. Estos oligómeros, polímeros y/o copolímeros que liberan el olor de forma retardada, son capaces de generar un efecto de olor excelente y de gran duración sobre los substratos tratados con los mismos, especialmente en cooperación con los compuestos que son absorbidos sobre las superficies de substrato y/o blandos, preferentemente que portan, al menos, una carga catiónica.

En el sentido de la presente invención se entenderá por el concepto de "producto odorizante" todos aquellos productos perfumantes o bien todos aquellos productos o sus mezclas, que son apreciados como olor por los seres humanos y que producen en los seres humanos una sensación de olor, preferentemente una sensación de olor agradable. Por lo tanto los "alcoholes de los productos odorizantes" en el ámbito de la presente invención son productos odorizantes o bien productos perfumantes que disponen de grupos hidroxilo libres, independientemente del modo en que esté estructurada la molécula. En analogía a lo anterior, los ésteres, las cetonas, los aldehídos de los productos odorizantes designan aquellos productos odorizantes que dispongan de manera correspondiente de funcionalidades libre de tipo éster, ceto o aldehído. Esto implica que determinadas moléculas, tales como por ejemplo los ésteres del ácido salicílico pueden funcionar en el sentido de esta invención, por ejemplo, tanto como alcohol de producto odorizante así como,

- 58 -

también, como éster de producto odorizante. De manera correspondiente, se entenderá por alcohol, aldehído, éster o bien cetona de producto biocida todos los compuestos que tengan en el sentido citado la funcionalidad de alcohol, de aldehído, de éster o bien de cetona correspondiente y que sean capaces al menos de inhibir el crecimiento de los gérmenes. Los biocidas son aquellos compuestos que inhiben al menos en parte el crecimiento de los gérmenes o bien que destruyen, de conformidad con cada caso particular, un amplio espectro de organismos por ejemplo de virus, de bacterias, de hongos, de insectos.

Los términos grupo alcoxi de producto odorizante y, respectivamente, grupo alcoxi de producto biocida quedan explicados por lo que se ha dicho más arriba, tratándose en este caso de los aniones correspondientes de los respectivos alcoholes de los productos odorizantes y, respectivamente, de los alcoholes de los productos biocidas, que se producen por eliminación de un átomo de hidrógeno.

Se ha descrito ya que los agentes, de conformidad con la invención, contienen en una forma preferente de realización uno o varios productos activos destinados al acondicionamiento de la piel y/o a la protección de la piel y/o a la curación de la piel.

Los productos activos destinados al acondicionamiento de la piel son todos aquellos productos activos que proporcionen a la piel una ventaja sensorial y/o cosmética. Los productos activos destinados al acondicionamiento de la piel son elegidos, de manera preferente, entre las siguientes sustancias:

- a) las ceras tales como, por ejemplo, la cera de carnauba, la espermaceti, la cera de abejas, la lanolina y/o los derivados de las mismas y otras,
- b) los extractos vegetales hidrófugos,
- c) los hidrocarburos tales como por ejemplo escualeno y/o escualano,
- 25 d) los ácidos grasos superiores, de manera preferente aquellos con, al menos, 12 átomo de carbono, por ejemplo el ácido láurico, el ácido esteárico, el ácido behénico, el ácido mirístico, el ácido palmítico, el ácido oleico, el ácido linoleico, el ácido linolénico, el ácido isoesteárico y/o los ácidos grasos poliinsaturados y otros,
- 30 e) los alcoholes grasos superiores, preferentemente aquellos con, al menos, 12 átomos de carbono, por ejemplo el alcohol laurílico, el alcohol cetílico, el alcohol estearílico, el alcohol oleílico, el alcohol behenílico, el colesterol y/o

- 59 -

el 2-hexadecanol y otros,

- f) los ésteres, de manera preferente aquellos tales como el octanoato de cetilo, el lactato de laurilo, el lactato de miristilo, el lactato de cetilo, el miristato de isopropilo, el miristato de miristilo, el palmitato de isopropilo, el adipato de isopropilo, el estearato de butilo, el oleato de decilo, el isoestearato de colesterol, el monoestearato de glicerol, el diestearato de glicerol, el triestearato de glicerol, los lactatos de alquilo, los citratos de alquilo y/o los tartratos de alquilo y otros,
 - g) los lípidos, tales como, por ejemplo, el colesterol, las ceramidas y/o los ésteres de sacarosa y otros,
 - h) las vitaminas tales como, por ejemplo, las vitaminas A y E, los ésteres de alquilo de vitaminas, con inclusión de los ésteres de alquilo de la vitamina C y otras,
 - i) los agentes protectores contra el sol,
 - j) los fosfolípidos,
 - k) los derivados de los alfa-hidroxiácidos
 - l) los productos perfumantes,
 - m) los germicidas para uso cosmético tanto sintéticos tal como, por ejemplo, el ácido salicílico y/u otros así como, también, naturales tal como por ejemplo el aceite de Neem y/u otros.
 - n) las siliconas,
- así como las mezclas de los componentes que han sido citados más arriba.

En una forma preferente de realización, los granulados contienen tanto productos activos destinados al acondicionamiento de la piel y/o a la protección de la piel y/o a la curación de la piel así como, también, compuestos de amonio cuaternario suavizantes de los artículos textiles, de manera preferente ésterquats. Los productos activos destinados a la protección de la piel y/o a la curación de la piel son aquellos productos activos que proporcionan una ventaja a la piel que va más allá de una simple ventaja sensorial y/o cosmética.

El concepto de curación de la piel o bien el atributo curativo de la piel puede definirse, en el contexto de esta invención, en el caso más sencillo por medio del estado de la piel humana sana. La piel humana sana se caracteriza porque

- 60 -

proporciona, por medio de su cubierta ácida intacta, una protección suficiente contra los microorganismos, contra los gérmenes y contra los gérmenes patógenos, porque su capacidad de tampón y su capacidad de neutralización de los álcalis es suficiente para combatir efectos dañinos de los fluidos circundantes, porque existe una amplia
5 ausencia de enrojecimientos y porque existe una ausencia de deterioros de la piel tales como heridas por corte, por rozamiento y por quemaduras, irritaciones, inflamaciones y alergias, así como porque la piel ni está rasgada ni está reseca. Por otra parte la piel sana se caracteriza porque ejerce una función de depósito para la grasa, el agua y la sangre y un papel importante en el metabolismo. Cuando la piel no
10 sea capaz de ejercer las funciones que han sido citadas más arriba o cuando muestre deterioros evidentes, o bien cuando se produzca en la piel un prurito, ésta ya no puede ser considerada sana. El efecto curador de la piel en el ámbito de la presente invención es ahora todo aquello que cure la piel, llevándola hasta su estado original. En este caso, también tiene un efecto curador de la piel todo aquello que estimule,
15 que entrene, que auxilie y que favorezca las fuerzas autorreguladoras de la piel de tal manera, que la piel sea capaz de cumplir sus funciones, dado que retorna a su estado de equilibrio natural. Por otra parte, se entiende por el concepto de curación de la piel en el contexto de esta invención todos los efectos que conduzcan al menos a aliviar, cuando incluso no conduzcan a la curación de las enfermedades cutáneas evidentes
20 tales como por ejemplo los eccemas, las erupciones, los enrojecimientos, los pruritos, las inflamaciones, la formación de ampollas, las exudaciones, las costras en las manifestaciones más diversas.

A su vez, se entenderá por el concepto de protección de la piel todo aquello que sea necesario para la conservación de la capacidad usual que tiene la piel en lo
25 que se refiere a sus funciones bajo situaciones específicas de carga y que van más allá de sus mecanismos propios de protección. De este modo, este concepto se diferencia claramente del concepto de acondicionamiento de la piel, puesto que el acondicionamiento de la piel únicamente consigue un aprovechamiento cosmético en lo que se refiere a las necesidades sensoriales, por ejemplo en lo que se refiere a la
30 suavidad o al brillo bajo condiciones normales. Sin embargo, la protección de la piel apoya a la piel con agentes adicionales, que ayudan a la piel por ejemplo incluso bajo condiciones desfavorables, para cumplir sus múltiples funciones. Tales condiciones

- 61 -

desfavorables pueden ser, por ejemplo, el rozamiento, el frío, el calor, la irradiación UV, los líquidos circundantes agresivos, el contacto con materiales irritantes de la piel. En una forma preferente de realización al menos uno de los productos activos con efecto de curación de la piel y/o con efecto protector de la piel contenidos en los
5 granulados, que pueden ser obtenidos de conformidad con la invención, opcionalmente recubiertos, tiene un efecto antiséptico o contiene, al menos, un producto con actividad antiséptica, estando constituido el producto con actividad antiséptica preferentemente por un aceite, especialmente por un aceite etérico.

En el contexto de esta invención quiere indicarse por el atributo de la
10 actividad antiséptica un efecto que es adecuado para las fuerzas de autorregulación de la piel humana. Esta actividad no debe ser comparada en su manifestación con la de los agentes destructores de los gérmenes o bien germicidas clásicos tales como, por ejemplo, los fenoles, los halógenos, los alcoholes con los cuales se tratan por ejemplo las heridas de la piel y de las mucosas o incluso instrumentos medicinales
15 para conseguir una asepsia (ausencia de gérmenes).

La antisepsia clásica abarca medidas antimicrobianas en el punto de partida o bien en la puerta de entrada de una posible infección o bien en el foco de infección sobre la superficie corporal.

Sin embargo, en el contexto de la invención no se pretende una fuerte
20 actividad de este tipo puesto que ciertamente conduciría sin duda a la eliminación de tales gérmenes dañinos o similares pero perjudicaría también la flora cutánea natural de los seres humanos.

La ventaja especial de los productos activos de acción antiséptica, que pueden ser empleados de conformidad con la invención, se produce como consecuencia de
25 una cooperación sinérgica de estas sustancias con los mecanismos de funcionamiento generales de la piel humana, puesto que ésta reduce las sustancias de acción antiséptica suave, por ejemplo gérmenes, entre los cuales gérmenes dañinos pero no los destruye por completo, es decir que no produce una ausencia de gérmenes. Por lo tanto, quedan remanentes sobre la piel un número suficiente de
30 gérmenes que son suficientes para entrenar y, por lo tanto, para reforzar las fuerzas autorreguladoras de la piel humana. Los mecanismos del funcionamiento general de la piel son favorecidos por medio de la cooperación de las fuerzas autorreguladoras

- 62 -

de la piel con la capacidad antiséptica de los productos activos, que están contenidos en el agente. Esto tiene un gran significado precisamente en lo que se refiere a la piel ya irritada y/o dañada de otra manera. En el caso de la piel ya irritada y/o sensibilizada y/o deteriorada de otro modo o bien especialmente sensibilidad, las

5 fuerzas autorreguladoras de la piel ya no son capaces en parte, aún cuando únicamente lo sea de manera pasajera, de asegurar la salud de la piel por sus propias fuerzas. En el caso de las cooperaciones sinérgicas con agentes de conformidad con la invención y su empleo de conformidad con la invención quedan auxiliadas, entrenadas y reforzadas estas fuerzas autorreguladoras. De este modo, el agente de

10 lavado de conformidad con la invención, o bien la colada tratada con el mismo, favorecen la flora cutánea natural de los seres humanos.

Con objeto de no influir negativamente sobre la flora cutánea natural de los seres humanos, es ventajoso excluir aquellos productos (ampliamente) que ciertamente tengan una actividad desinfectante o bien antiséptica potente, tal como,

15 por ejemplo, el glutaraldehído pero que, al mismo tiempo, encierren un elevado potencial alergizante y sean irritantes para la piel así como para las mucosas.

De una manera inesperada, los granulados, opcionalmente recubiertos, de una forma de realización de este tipo son especialmente útiles para su finalidad cuando el producto con actividad antiséptica sea un aceite, de manera preferente sea un aceite

20 etérico.

Este aceite con actividad antiséptica está constituido de manera preferente por un aceite etérico, que de manera especial se elige entre el grupo constituido por Angelica fine - Angelica archangelica, anís - Pimpinella Anisum, Benzoe siam - Styrax tokinensis, cabreuva - Myrocarpus fastigiatus, cajeput - Melaleuca

25 leucadendron, Cistrose - Cistrus ladaniferus, bálsamo de copaiba - Copaifera reticulata, raíz de costo - Saussurea discolor, abeto albar - Abies alba, elemi - Canarium luzonicum, hinojo - Foeniculum dulce Fichtennadel - Picea abies, Geranium - Pelargonium graveolens, hojas de Ho - Cinnamomum camphora, Immortelle (amaranto amarillo) Helichrysum ang., Ingwer extra - Zingiber off.,

30 hierba de hipericón - Hypericum perforatum, jojoba, manzanilla alemana - Matricaria recutita, Kamille blau fine - Matricaria chamomilla, manzanilla romana - Anthemis nobilis, manzanilla silvestre - Ormensis multicaulis, zanahoria - Daucus carota, pino

- 63 -

negro - *Pinus mugho*, lavandina - *Lavendula hybrida*, Litsea Cubeba - (May Chang),
 manuka - *Leptospermum scoparium*, melisa - *Melissa officinalis*, pino marítimo -
Pinus pinaster - mirra - *Commiphora molmol*, mirto - *Myrtus communis*, Neem - lila,
 Niaouli - (MQV) *Melaleuca quin. viridiflora*, palmarrosa - *Cymbopogon martini*,
 5 patchouli - *Pogostemon patschuli*, bálsamo del Perú - *Myroxylon balsamum* var.
pereirae, raventsara aromatica, palo de rosa - *Aniba rosae odora*, salvia - *Salvia*
officinalis Schachtelhalm - Equisetaceae, Schafgarbe extra - *Achillea millefolia*,
 lengua de serpiente - *Plantago lanceolata*, styrax - *Liquidambar orientalis*, clavel
 africano (caléndula) *Tagetes patula*, árbol de té - *Melaleuca alternifolia*, bálsamo de
 10 Tolú - *Myroxylon Balsamum* L., cedro de Virginia - *Juniperus virginiana*, incienso
 (Olibanum) - *Boswellia carteri*, abeto blanco - *Abies alba*.

Otra ventaja de los aceites etéricos que han sido designados más arriba, se
 encuentra en su especial multifuncionalidad, que resultan de una pluralidad de otras
 propiedades organolépticas deseables, junto a la actividad antiséptica suave descrita,
 15 que deben atribuirse precisamente a estos aceites. En este caso se atribuye a estos
 aceites en la mayoría de los casos un efecto desprendedor de las mucosas puesto que
 ejercen sobre las mucosas de los órganos respiratorios un estímulo positivo suave.
 Por otra parte puede establecerse un efecto de calor deseable. Se han podido observar
 efectos desodorantes, calmantes de los dolores, favorecedores del riego sanguíneo,
 20 tranquilizantes en combinación con el empleo de conformidad con la invención de
 estos aceites designados y han sido reconocidos como especialmente ventajosos. En
 este caso las propiedades organolépticas de estos aceites no están marcadas por regla
 general por los componentes principales sino que lo están por los componentes
 secundarios o por los componentes en trazas, que con frecuencia están presentes en
 25 varios cientos y que a veces actúan de manera sinérgica. Otra ventaja en relación con
 los aceites citados consiste en el olor agradable y el perfume armonizante, que se
 desprende de los mismos, que en muchos casos conduce a una sensación positiva en
 los seres humanos.

De este modo, un agente de lavado correspondiente, o bien la colada, que ha
 30 sido lavada con el mismo, apoyan, por ejemplo, no solamente la flora cutánea natural
 de los seres humanos sino que proporcionan al organismo humano ventajas
 adicionales del tipo que ya ha sido descrito.

- 64 -

Partiendo de esta base, especialmente la esencia del árbol de té es especialmente ventajosa para el objeto de la invención. Además de su efecto considerable destructor de los gérmenes, antiséptico, fungicida, antivírico, curativo, inhibidor de las inflamaciones, favorecedor de la cicatrización, presenta una
 5 excelente compatibilidad con la piel y ofrece otro un amplio espectro de aplicación por ejemplo en lo que se refiere al tratamiento auxiliar de las enfermedades por enfriamiento o de enfermedades de etiología reumática, artritis, dolores musculares.

En una forma preferente de realización, los productos activos protectores de la piel, que están contenidos en los granulados, que pueden ser obtenidos de
 10 conformidad con la invención, opcionalmente recubiertos, están constituidos por un aceite protector de la piel. El producto protector de la piel está constituido de manera ventajosa por un aceite protector de la piel, por ejemplo está constituido también por un aceite excipiente, de manera especial elegido entre el grupo del aceite de algas *Oleum Phaeophyceae*, aceite de Aloe-Vera *Aloe vera* brasiliana, aceite de
 15 albaricoque *Prunus armeniaca*, aceite de árnica *Arnica montana*, aceite de aguacate *Persea americana*, aceite de borraja *Borago officinalis*, aceite de caléndula *Calendula officinalis*, aceite de camelia *Camellia oleifera*, aceite distel *Carthamus tinctorius*, aceite de cacahuete *Arachis hypogaea*, aceite de cáñamo *Cannabis sativa*, aceite de avellanas *Corylus avellana*, aceite de algarroba *Hypericum perforatum*, aceite de
 20 jojoba *Simmondsia chinensis*, aceite de zanahoria *Daucus carota*, aceite de coco *Cocos nucifera*, aceite de calabaza *Curcubita pepo*, aceite de comino *Aleurites moluccana*, aceite de nueces de macadamia *Macadamia ternifolia*, aceite de almendras *Prunus dulcis*, aceite de oliva *Olea europaea*, aceite de melocotón *Prunus persica*, aceite de colza *Brassica oleifera*, aceite de ricino *Ricinus communis*, aceite de falso comino
 25 *Nigella sativa*, aceite de sésamo *Sesamium indicum*, aceite de girasol *Helianthus annuus*, aceite de semillas de uva *Vitis vinifera*, aceite de nueces *Juglans regia*, aceite de trigo *Triticum sativum*, siendo especialmente preferentes entre éstos el aceite de borraja, el aceite de cáñamo y el aceite de almendras.

Todos los aceites que acaban de ser indicados son emolientes naturales, es
 30 decir agentes que hacen más suave y más flexible al tejido corporal y que evitan la aspereza de la piel. Por lo tanto, estos aceites actúan, por un lado, de forma que asean la piel. Por otra parte presentan precisamente estos aceites otros efectos específicos,

- 65 -

que conllevan una cooperación sinérgica con la piel y sus fuerzas autorreguladoras y que posibilitan una protección incluso bajo condiciones desfavorables. Un aceite especialmente preferente en el sentido de esta invención es, por ejemplo, el aceite de cáñamo. El aceite de cáñamo, que presenta una elevada proporción en ácidos grasos esenciales y que contiene, además, hasta un 6 % en peso inclusive del valioso ácido γ -linolénico (GLA), actúa además de forma inhibidora de las inflamaciones, ligeramente calmante de los dolores, curativa, acondicionadora, mejoradora de la estructura de la piel, preventiva de los signos de vejez. Este aceite mejora los procesos de renovación en el tejido y ejerce un efecto altamente regenerador sobre los tejidos heridos. Así mismo, el aceite de cáñamo puede aumentar las propiedades acondicionadoras u otras propiedades de otros aceites, de manera especial de todos los aceites que han sido aquí citados de forma explícita. Puesto que los ácidos grasos esenciales participan de una manera determinante en el mantenimiento de la función de barrera de la piel, puesto que ayudan a regular y a normalizar la pérdida de agua transepidérmica a través de la piel, puede asignarse al aceite de cáñamo un papel especial en el sentido de esta invención como consecuencia de su elevado contenido en GLA, puesto que un tratamiento local con GLA conduce a la más fuerte reducción de la pérdida de agua transepidérmica en el caso de una pérdida de agua transepidérmica perturbada. Por otra parte, el aceite de cáñamo presenta otros efectos positivos sobre el organismo de los seres humanos en lo que se refiere a la arteriosclerosis, a la artritis reumatoide, a la neuropatía diabética llegando hasta las molestias cardíacas.

Un aceite también preferente en el sentido de esta invención es el aceite de borraja.

Este aceite tiene propiedades y ventajas comparables con las del aceite de cáñamo como consecuencia de su elevado contenido en GLA (hasta un 25 % en peso inclusive).

En una forma preferente de realización, los agentes de conformidad con la invención contienen productos activos curativos de la piel, que presentan un contenido mínimo de un 0,1 % en peso en GLA, de manera preferente de un 0,3 % en peso, de manera especialmente preferente de un 0,5 % en peso, referido al producto activo correspondiente. A éstos pertenecen, por ejemplo, así mismo el

- 66 -

aceite de falso comino, el aceite de Echium, el aceite de Trichoderma, el aceite de enotera así como el aceite de semillas de grosella negra.

Un aceite igualmente preferente es el aceite de almendras. Este aceite se caracteriza porque puede reforzar el efecto de otros aceites, con lo cual se emplea de
5 manera ventajosa en combinación con otros aceites.

De conformidad con otra forma de realización de la invención, es ventajoso combinar diversos aceites en los granulados, es decir que es ventajoso combinar los que tienen actividad antiséptica con los que tienen actividad protectora de la piel o bien incluso combinar entre sí los que tienen actividad antiséptica y los que tienen
10 actividad protectora de la piel.

En una forma preferente de realización, los agentes de conformidad con la invención contienen, al menos, un 1 % en peso, de manera preferente contienen, al menos, un 5 % en peso, de manera especialmente preferente contienen, al menos, un 10 % en peso, de forma muy especialmente preferente contienen, al menos, un 15 %
15 en peso de uno o de varios productos activos o bien aceites o bien aceites etéricos protectores de la piel y/o curativos de la piel, siendo todavía más ventajoso que esté contenido incluso, al menos, un 20 % en peso, de manera especial incluso, más de un 25 % en peso, en el caso más preferente incluso más de un 30 % en peso de uno o de varios productos activos o bien aceites o bien aceites etéricos protectores de la piel
20 y/o curativos de la piel, respectivamente referido al conjunto del agente (es decir al granulado que puede ser obtenido de conformidad con la invención).

En una forma preferente de realización están contenidos en los granulados, que pueden ser obtenidos de conformidad con la invención, opcionalmente recubiertos, adicionalmente urea y/o ácido láctico y/o ácido cítrico y/o sus sales.

25 La urea favorece la salud de la piel puesto que puede actuar como antimicrobiano, enlazante de agua, calmante del prurito, desprendedor de las escamas cutáneas, alisante de la piel así como puede inhibir el crecimiento celular excesivo. Por otra parte la urea puede servir a la piel como factor para el mantenimiento de la humedad, es decir que la urea puede ayudar a que la piel almacene humedad.

30 El ácido láctico y/o el ácido cítrico y/o sus sales sirven, entre otras cosas, para apoyar o bien para renovar la capa protectora ácida natural o bien la película hidrolípida natural de la piel. La película hidrolípida de la piel es atacada o es

- 67 -

destruida por agentes alcalinos, lo que da por resultado una pérdida de la función barrera de la piel de tal manera, que los microorganismos o que los productos dañinos pueden penetrar fácilmente en la piel. Por medio del ácido láctico y/o del ácido acético, que están contenidos de manera preferente, en los agentes de conformidad con la invención, puede eliminarse por ejemplo la alcalinidad residual
5 procedente de las prendas de vestir y puede ajustarse el valor del pH de los artículos textiles en un intervalo de pH próximo a 5. En este caso el ácido láctico adicional, que constituye de todas formas parte integrante de la epidermis, actúa adicionalmente como estabilizante sobre el valor ácido del pH de la piel (pH aproximadamente 5,2) y
10 sirve como factor para el mantenimiento de la humedad, puesto que puede mejorarse la capacidad que tiene la piel para enlazar el agua. Por otra parte el ácido láctico tiene una acción alisante de la piel y favorece el desprendimiento de las escamas cutáneas.

Además de los factores para el mantenimiento de la humedad especiales, que han sido citados, los agentes de conformidad con la invención pueden contener, en una forma preferente de realización, otros factores para el mantenimiento de la
15 humedad, por ejemplo aquellos que se eligen entre los siguientes grupos: los aminoácidos, el quitosano o las sales / derivados del quitosano, el etilenglicol, la glucosamina, la glicerina, la diglicerina, la triglicerina, el ácido úrico, la miel y la miel endurecida, la creatinina, los productos de disociación del colágeno, el lactitol,
20 los polioles y los derivados de poliol (por ejemplo el butilenglicol, la eritrita, el propilenglicol, el 1,2,6-hexanotriol, los polietilenglicoles tales como PEG-4, PEG-6, PEG-7, PEG-8, PEG-9, PEG-10, PEG-12, PEG-14, PEG-16, PEG-18, PEG-20), el ácido pirrolidoncarboxílicos, los azúcares y los derivados sacáricos (por ejemplo la fructosa, la glucosa, la maltosa, el maltitol, la manita, la inosita, la sorbita, el
25 sorbitilsilanodiol, la sucrosa, la trehalosa, la xilosa, la xilita, el ácido glucurónico y sus sales), la sorbita etoxilada (Sorbeth-6, Sorbeth-20, Sorbeth-30, Sorbeth-40), los hidrolizados endurecidos de almidón así como las mezclas de proteína de trigo endurecida y de copolímeros de PEG-20-acetato, especialmente el pantenol.

En una forma preferente de realización, los productos activos con acción
30 protectora de la piel y/o curativa de la piel y/o de acondicionamiento de la piel, que están contenidos preferentemente en los granulados que pueden ser obtenidos de conformidad con la invención, opcionalmente recubiertos, están fijados de forma

- 68 -

reversible sobre un soporte polímero, de manera preferente sobre un éster del ácido silícico de tal manera, que es posible una liberación retardada de los productos activos protectores de la piel y/o curativos de la piel.

Por lo tanto, en este caso están fijados los productos activos curativos de la piel y/o protectores de la piel y/o de acondicionamiento de la piel, por ejemplo, a través de fuerzas de adsorción de forma reversible sobre un soporte polímero, en caso dado con acción concomitante de productos tensioactivos de tal manera que se posibilite una liberación retardada de los productos activos curativos. Esto es especialmente ventajoso puesto que, de esta forma, puede conseguirse un efecto todavía de mayor duración que es útil, ante todo, para aquellos consumidores con una piel especialmente irritada. Dado que las sustancias de acción curativa y/o protectora y/o de acondicionamiento son liberadas sobre la piel de manera continua durante un período de tiempo prolongado, por ejemplo en una dosificación relativamente pequeña, es posible intervenir en apoyo del equilibrio, especialmente sensible, de las fuerzas autorreguladoras de la piel fuertemente irritada, de una manera muy cuidadosa. En este caso, el efecto de las sustancias activas es tan suave que, a pesar de su actividad, no sobrecargan en modo alguno a la piel ya fuertemente irritada.

Los soportes polímeros especialmente preferentes pertenecen a la clase de los ésteres del ácido silícico. Sin embargo también pueden ser los otros soportes imaginables con la única condición de que posibiliten una liberación retardada del producto activo y que en este caso no tengan como tales ningún influjo negativo o irritante sobre la piel en tanto en cuanto sean empleados en el sentido de esta invención.

De conformidad con una forma preferente de realización de la invención, el material de núcleo del granulado, que puede ser obtenido de conformidad con la invención, opcionalmente recubierto, contiene uno o varios de los ingredientes elegidos entre

- (n) los polvos de torre (los productos secados por pulverización), que contienen, por ejemplo, mezclas de ingredientes térmicamente estables de los agentes de lavado o de limpieza,
- (o) los carbonatos, tal como, preferentemente el carbonato de sodio,

- 69 -

- (p) los hidrógenocarbonatos, especialmente los hidrógenocarbonatos alcalinos y/o alcalinotérreos,
- (q) los sulfatos, especialmente los sulfatos alcalinos y/o alcalinotérreos,
- (r) las mixturas de tensioactivos aniónicos (que comprenden, por ejemplo, los sulfatos de alcoholes grasos, los alquilbencenosulfonatos, los alcanosulfonatos, los alquilétersulfatos, los sulfatos de alquilo, los α -olefinasulfonatos y/o los éstersulfonatos tales como, de manera especial, los metiléstersulfonatos y/o sus mezclas),
- (s) los activadores de blanqueo, tal como, de manera especial, la N,N,N',N'-tetraacetiletildiamina,
- (t) los citratos, de manera preferente los citratos alcalinos y/o alcalinotérreos, de manera especial el citrato de Na, de K y/o de Mg,

Los productos estructurantes (mixturas), tales como, de manera preferente, la zeolita (mixturas) y/o el policarboxilato (mixturas).

- Representa una forma preferente de realización de la invención el empleo de los granulados que pueden ser obtenidos de conformidad con la invención, opcionalmente recubiertos, que contienen, al menos, un producto activo protector de la piel y/o curativo de la piel, para llevar a cabo la obtención de un agente de lavado con actividad medicinal destinado al ennoblecimiento de los artículos textiles para el tratamiento de apoyo de la piel de los seres humanos irritada y/o sensibilizada y/o enferma así como para el tratamiento profiláctico de la piel sana.

- Representa una forma preferente de realización de la invención el empleo de, al menos, un producto activo protector de la piel y/o curativo de la piel destinado a la obtención de un aditivo con acción medicinal en forma de granulados, que pueden ser obtenidos de conformidad con la invención, opcionalmente recubiertos, para agentes de lavado destinados al ennoblecimiento de artículos textiles para el tratamiento de apoyo de la piel de los seres humanos irritada y/o sensibilizada y/o enferma así como para el tratamiento profiláctico de la piel sana.

- De igual modo, la invención se refiere al empleo de un agente de lavado de conformidad con la invención, que presenta granulados, opcionalmente recubiertos, en un procedimiento para el lavado de la ropa o bien en un proceso de lavado a máquina.

- 70 -

Un proceso de lavado de este tipo se caracteriza de conformidad con una forma preferente de realización porque estos granulados no son eliminados esencialmente de la máquina lavadora durante el proceso de lavado en el transcurso de las etapas de descarga por bombeo y se depositan sobre la colada durante el
5 proceso de lavado, preferentemente en el transcurso de las etapas de descarga por bombeo.

De este modo pudo observarse, de manera ventajosa, cuando se emplea un agente de lavado de conformidad con la invención con determinados granulados capaces de flotar, que pueden ser obtenidos de conformidad con la invención,
10 opcionalmente recubiertos, en un procedimiento de lavado de la ropa a máquina usual, que los agentes de conformidad con la invención se han depositado de una forma perfectamente visible sobre la colada cuando se interrumpe el programa de lavado después de la etapa de lavado principal e inmediatamente antes del enjuagado y se lleva a cabo una inspección visual de la colada en el tambor de la lavadora. En el
15 instante de llevar a cabo dicha observación ha sido ampliamente descargado por bombeo de la máquina el baño de lavado, que está ensuciado como consecuencia del proceso de limpieza y la colada se presenta empapada en el tambor de lavado o bien en la cámara de lavado. Aun cuando los determinados granulados, que pueden ser obtenidos de conformidad con la invención, opcionalmente recubiertos, pueden ser
20 teóricamente descargados por bombeo con el baño de lavado, puesto que pasan a través de muchos orificios pequeños de un tambor de lavado, por ejemplo desde el punto de vista de su tamaño, los granulados determinados, que pueden ser obtenidos de conformidad con la invención, opcionalmente recubiertos, permanecen sobre la colada esencialmente en el tambor de lavado, preferentemente como depósito cuando
25 se lleva a cabo el empleo de conformidad con la invención según esta forma preferente de realización. De la misma manera pudo observarse que cuando se cierra de nuevo la máquina lavadora, una vez realizada esta observación óptica de la colada, y cuando se prosigue con la etapa de enjuagado, los granulados determinados, que pueden ser obtenidos de conformidad con la invención,
30 opcionalmente recubiertos, se han disuelto en el baño de enjuagado, una vez concluida la etapa de enjuagado y antes de que se inicie la etapa de centrifugado. Cuando se abre la máquina lavadora inmediatamente después de que haya concluido

- 71 -

la etapa de enjuagado y antes de que se ponga en marcha la etapa de centrifugado y se lleva a cabo una evaluación óptica de la colada empapado, en esta determinada forma de realización ya no pueden reconocerse sobre la colada estos granulados, que pueden ser obtenidos de conformidad con la invención, opcionalmente recubiertos.

5 De la misma manera, la invención se refiere a un procedimiento de lavado en una máquina lavadora usual en el comercio, en el que se introduce en la máquina lavadora un agente de lavado de conformidad con la invención, que contienen granulados, opcionalmente recubiertos, y se pone en dicha máquina lavadora en contacto con agua y con la colada, preferentemente de tal manera que el agente de
10 lavado es introducido en la cámara de entrada de agua de la máquina lavadora usual en el comercio y es arrastrado con agua hasta la cámara de lavado o bien hasta el tambor de lavado y se deja que se desarrolle un programa de lavado usual, manteniendo preferentemente el recubrimiento, en tanto en cuanto esté presente, de los granulados recubiertos contenidos su integridad de forma total o parcial durante
15 el arrastre con agua del agente de lavado así como durante la etapa de prelavado y durante los estadios iniciales de la etapa de lavado principal, perdiendo por el contrario su integridad ventajosamente en los estadios finales de la etapa de lavado principal y/o en la etapa de enjuagado.

En una forma preferente de realización del procedimiento los granulados, que
20 pueden ser obtenidos de conformidad con la invención, opcionalmente recubiertos, que están contenidos en el agente de lavado, no son eliminados de la máquina lavadora durante el proceso de lavado esencialmente en el transcurso de los procesos de eliminación por bombeo sino que se depositan sobre la colada preferentemente en los estadios finales del proceso de lavado, de manera especial en el transcurso de las
25 etapas de descarga por bombeo.

De conformidad con otra forma preferente de realización del procedimiento según la invención, los granulados formados (como producto final del procedimiento) opcionalmente recubiertos, presentan esencialmente un factor de forma medio de 0,79 como mínimo, de manera preferente de 0,81 como mínimo, de
30 manera ventajosa de 0,83 como mínimo, de una forma aún más ventajosa de 0,85 como mínimo, de manera especial de 0,87 como mínimo. En este caso, la expresión "de manera esencial" significa especialmente que al menos el 80 %, de manera

- 72 -

preferente que al menos el 90 % y, de manera aún más ventajosa, que al menos el 95 % de los granulados formados presentan el factor de forma que acaba de ser citado. En el caso de los granulados formados se trata, de manera preferente, del conjunto formado por el grano seleccionado, por el grano que queda retenido por el tamiz y
5 por el grano que pasa a través del tamiz (partes finas), lo que demuestra que la parte que queda retenida por el tamiz y la parte que pasa a través del tamiz (partes finas) son preferentemente despreciables.

El factor de forma (shape factor) en el sentido de la presente invención puede ser determinado de forma precisa por medio de las modernas tecnologías para la
10 medición de partículas con tratamiento digital de imágenes. Un análisis típico de la forma de las partículas, como el que puede llevarse a cabo por ejemplo con el dispositivo Camsizer®-System de la firma Retsch Technology o incluso con el dispositivo KeSizer® de la firma Kemira, está basado en que las partículas o bien en que el producto a granel son irradiados con una fuente de luz y las partículas son
15 detectadas como superficies de proyección, digitalizadas y sometidas a un tratamiento por medio de ordenador. La determinación de la curvatura superficial se lleva a cabo por medio de un procedimiento de medición óptico, en el que se determina la "proyección de sombra" de las partes analizadas y se transforman en un factor de forma correspondiente. El principio de base para llevar a cabo la
20 determinación del factor de forma ha sido descrito, por ejemplo, por Gordon Rittenhouse en la publicación "A visual method of estimating two-dimensional sphericity" en el Journal of Sedimentary Petrology, Vol. 13, Nr. 2, páginas 79-81.

Los límites de medición de este procedimiento de análisis óptico son de 15 y, respectivamente, de 90 mm. Los valores numéricos para d_{50} y d_{90} pueden ser
25 obtenidos igualmente por medio del procedimiento de medición que ha sido citado más arriba.

De manera preferente, en este caso el granulado de conformidad con la invención puede contener todos los componentes necesarios o bien usuales en general para un proceso de lavado y/o de limpieza de tal manera, que un granulado
30 de este tipo represente en sí mismo ya un agente de lavado y/o de limpieza autónomo, completo y capaz de ejercer su función. Un granulado para agente de lavado y/o de limpieza, formado de conformidad con la invención, es, por lo tanto,

- 73 -

de manera preferente un agente de lavado y/o de limpieza completo.

Sin embargo, también es preferente, de la misma manera, que el granulado de conformidad con la invención contenga únicamente un componente determinado o varios componentes determinados del agente de lavado y/o de limpieza. Un
5 granulado de este tipo, formado de conformidad con la invención, no sería entonces un agente de lavado y/o de limpieza autónomo, completo y capaz de ejercer su función, sino que, por el contrario, sería un componente del agente de lavado y/o de limpieza. Un granulado de este tipo tendría que ser mezclado entonces con los otros componentes usuales, que son necesarios para la formación de un agente de lavado
10 y/o de limpieza completo. En dicho caso es preferente que al menos sean combinados 2 o varios granulados, formados de conformidad con la invención, para formar un agente de lavado y/o de limpieza y que el agente de lavado y/o de limpieza completo resultante esté constituido solamente con estos granulados, formados de conformidad con la invención, presentando los diversos granulados de manera
15 preferente colores diferentes.

En el ámbito de la presente invención debe entenderse por el concepto de los granulados que pueden ser obtenidos de conformidad con la invención, opcionalmente recubiertos, también aquellos granulados de los agentes de lavado y/o de limpieza, es decir tanto los agentes de lavado y/o de limpieza completos así como,
20 también, los componentes de los agentes de lavado y/o de limpieza.

Otro objeto de la presente invención consiste en el empleo del procedimiento, de conformidad con la invención, para transformar mezclas de varios componentes en forma de polvo o en forma de grano fino en el sector de los agentes de lavado y de limpieza, por ejemplo de los agentes de lavado y/o de limpieza usuales en el
25 comercio, en granulados dotados con un recubrimiento (opcional).

De este modo se consigue el ennoblecimiento de los agentes de lavado tradicionales para dar formas de presentación de alto valor cualitativo con una liberación controlable del producto activo, con efecto retardado y con calidad óptica singular.

30 Ciertamente ni el procedimiento, de conformidad con la invención, ni los agentes, de conformidad con la invención, están limitados básicamente al sector de los agentes de lavado y de limpieza, sino que tales agentes y/o procedimientos

- 74 -

representan formas de realización especialmente preferentes de la invención. Por lo tanto a continuación se hará referencia de una manera más precisa a los posibles ingredientes de los granulados de los agentes de lavado y/o de limpieza que pueden ser obtenidos de conformidad con la invención, es decir a los granulados de los
5 agentes de lavado y/o de limpieza recubiertos (granulados).

Los componentes, que están contenidos en los granulados de los agentes de lavado y/o de limpieza (granulados), que pueden ser obtenidos de conformidad con la invención, están elegidos de manera preferente entre el grupo que comprende los tensioactivos, los productos odorizantes, los colorantes, los productos estructurantes,
10 los productos para llevar a cabo el ajuste del valor del pH, los agentes de blanqueo, los activadores de blanqueo, las sustancias repelentes de la suciedad, los abrillantadores ópticos, los inhibidores del agrisado, los agentes auxiliares de la desintegración, los ingredientes usuales y/o las mezclas de los mismos. Por otra parte, también todos los otros ingredientes de los agentes de lavado y/o de limpieza,
15 que no han sido citados aquí de manera explícita, pero que, sin embargo, son conocidos por el técnico en la materia por el estado de la técnica, pueden ser componentes en las cantidades usuales de los granulados de los agentes de lavado y/o de limpieza (granulados), a ser obtenidos de conformidad con la invención.

A continuación se explican en particular, con mayor detalle, algunos
20 componentes de los agentes de lavado y/o de limpieza especialmente adecuados de conformidad con la invención. Estos componentes pueden estar contenidos en los propios granulados de los agentes de lavado y/o de limpieza (granulados) y/o pueden estar contenidos en mezclas correspondientes, que son aportadas en caso dado también a los granulados de los agentes de lavado y/o de limpieza (granulados) en
25 tanto en cuanto esto sea necesario, para obtener un agente de lavado y/o de limpieza completo. Todos los componentes indicados a continuación están contenidos de una manera puramente opcional, pero pueden estar contenidos de manera preferente.

A título de tensioactivos pueden ser empleados para la obtención de los granulados de los agentes de lavado y/o de limpieza (granulados) de conformidad
30 con la invención, tensioactivos aniónicos, catiónicos, anfóteros y/o no iónicos.

De manera ejemplificativa pueden ser empleados tensioactivos aniónicos del tipo de los sulfonatos y de los sulfatos. Como tensioactivos del tipo sulfonato entran

- 75 -

en consideración en este caso de manera preferente los alquilbencenosulfonatos con 9 hasta 13 átomos de carbono, los olefinasulfonatos, es decir mezclas constituidas por alquenosulfonatos y por hidroxialcanosulfonatos así como los disulfonatos, como los que se obtienen, por ejemplo, a partir de monoolefinas con 12 hasta 18 átomos de carbono con doble enlace situado en el extremo o en el interior de la cadena, por medio de la sulfonación con trióxido de azufre gaseoso y a continuación hidrólisis alcalina o ácida de los productos de la sulfonación. Así mismo son adecuados los alcanosulfonatos, que se obtienen a partir de alcanos con 12 hasta 18 átomos de carbono, por ejemplo, por medio de la sulfocloración o de la sulfoxidación con subsiguiente hidrólisis o bien neutralización. De la misma manera son adecuados también los ésteres de los ácidos α -sulfograsos (ésteresulfonatos), por ejemplo los ésteres de metilo α -sulfonados de los ácidos grasos hidrogenados de coco, de semillas de palma o de sebo. De la misma manera son adecuados los productos de la sulfonación de ácidos grasos insaturados, por ejemplo del ácido oleico, en pequeñas cantidades, preferentemente en cantidades que no sobrepasen aproximadamente de un 2 hasta un 3 % en peso. De manera especial son preferentes los ésteres de alquilo de los ácidos α -sulfograsos, que presenten una cadena alquilo con no más de 4 átomos de carbono en el grupo éster, por ejemplo el éster de metilo, el éster de etilo, el éster de propilo y el éster de butilo. De manera especialmente ventajosa son empleados los ésteres de metilo de los ácidos α -sulfograsos (MES), así como también sus disales saponificadas.

Otros tensioactivos aniónicos adecuados son los ésteres de glicerina sulfitados de ácidos grasos. Se entenderá por ésteres de glicerina de ácidos grasos los monoésteres, los diésteres y los triésteres así como sus mezclas, como los que se obtienen en el caso de la obtención por medio de una esterificación de una monoglicerina con 1 hasta 3 moles de ácido graso o en la transesterificación de triglicéridos con 0,3 hasta 2 moles de glicerina. Los ésteres de glicerina sulfitados de los ácidos grasos preferentes en este caso son los productos de sulfonación de los ácidos grasos saturados con 6 hasta 22 átomos de carbono, por ejemplo del ácido caprónico, del ácido caprílico, del ácido caprínico, del ácido mirístico, del ácido láurico, del ácido palmítico, del ácido esteárico o del ácido behénico.

A título de sulfatos de alqu(en)ilo son preferentes las sales alcalinas y, de

- 76 -

manera preferente, las sales de sodio de los semiésteres del ácido sulfúrico de los alcoholes grasos con 12 hasta 18 átomos de carbono, por ejemplo de los alcoholes grasos de coco, de los alcoholes grasos de sebo, del alcohol laurílico, del alcohol mirístico, del alcohol cetílico o del alcohol estearílico o de los oxoalcoholes con 10 hasta 20 átomos de carbono y aquellos semiésteres de alcoholes secundarios con estas longitudes de cadena. Por otra parte son preferentes los sulfatos de alqu(en)ilo con las longitudes de cadena citadas, que contengan un resto alquilo de cadena lineal, sintético, preparado en base petroquímica, que tengan un comportamiento de degradación similar al de los compuestos adecuados a base de las materias primas de la química de grasas.

A título de otros tensioactivos aniónicos entran en consideración los derivados de los ácidos grasos de los aminoácidos, por ejemplo de la N-metiltaurina (tauridos) y/o de la N-metilglicina (sarcósidos). Son especialmente preferentes en este caso los sarcósidos o bien los sarcosinatos y en este caso ante todo los sarcosinatos de los ácidos grasos superiores y, en caso dado, monoinsaturados o poliinsaturados tal como el sarcosinato de oleilo.

A título de otros tensioactivos aniónicos entran en consideración, de manera especial los jabones. Son adecuados los jabones de ácidos grasos saturados tales como las sales del ácido láurico, del ácido mirístico, del ácido palmítico, del ácido esteárico, del ácido erúico hidrogenado y del ácido behénico así como, de manera especial, las mezclas de jabones derivadas de los ácidos grasos naturales, por ejemplo de los ácidos grasos de coco, de semillas de palma o de sebo.

Los tensioactivos aniónicos, con inclusión de los jabones, pueden presentarse en forma de sus sales de sodio, de potasio o de amonio así como en forma de sales solubles de bases orgánicas, tales como la monoetanolamina, la dietanolamina o la trietanolamina. De manera preferente los tensioactivos aniónicos se presentan en forma de sus sales de sodio o de potasio, de manera especial en forma de sus sales de sodio.

Los tensioactivos aniónicos pueden estar contenidos en los granulados de los agentes de lavado y/o de limpieza, a ser obtenidos de conformidad con la invención, preferentemente en cantidades comprendidas entre un 1 y un 30 % en peso y, de manera especial, en cantidades comprendidas entre un 5 y un 25 % en peso.

- 77 -

De la misma manera pueden ser empleados también ésteres de alquilo de los ácidos grasos alcoxilados, de manera preferente etoxilados o etoxilados y propoxilados, de manera preferente con 1 hasta 4 átomos de carbono en la cadena alquilo, de manera especial los ésteres de metilo de los ácidos grasos. A título de

5 tensioactivos no iónico son preferentes los ésteres metilo de los ácidos grasos con 12 hasta 18 átomos de carbono con un promedio de 3 hasta 15 EO, de manera especial con un promedio de 5 hasta 12 EO. De manera especial pueden ser empleados como tensioactivos los ésteres de metilo de los ácidos grasos con 12 hasta 18 átomos de carbono con 10 hasta 12 EO.

10 Otra clase de tensioactivos no iónicos, que puede ser empleada ventajosamente para llevar a cabo la obtención, de conformidad con la invención, de los granulados de los agentes de lavado y/o de limpieza (granulados), son los alquilpoliglicósidos (APG). Los alquilpoliglicósidos que pueden ser empleados cumplen la fórmula general $RO(G)_z$, en la que R significa un resto alifático lineal o

15 ramificado, de manera especial ramificado con metilo en la posición 2, saturado o no saturado, con 8 hasta 22, de manera preferente con 12 hasta 18 átomos de carbono y G es el símbolo que representa una unidad de glicosa con 5 o 6 átomos de carbono, de manera preferente representa glucosa. El grado de glicosilación z se encuentra en este caso comprendido entre 1,0 y 4,0, de manera preferente está comprendido entre

20 1,0 y 2,0 y, de manera especial, está comprendido entre 1,1 y 1,4.

De la misma manera pueden ser adecuados, para llevar a cabo la obtención, de conformidad con la invención, de los granulados de los agentes de lavado y/o de limpieza (granulados), los tensioactivos no iónicos del tipo de los óxidos de amina, por ejemplo el óxido de N-cocoalquil-N,N-dimetilamina y el óxido de N-seboalquil-

25 N,N-dihidroxiethylamina, y del tipo de las alcanolamidas de los ácidos grasos.

A título de otros tensioactivos para llevar a cabo la obtención, de conformidad con la invención, de los granulados de los agentes de lavado y/o de limpieza (granulados) entran en consideración los denominados tensioactivos geminales. En general se entiende por este concepto aquellos compuestos que tengan dos grupos

30 hidrófilos y dos grupos hidrófugos por molécula. Estos grupos están separados entre sí por regla general por medio de un denominado "espaciador". Este espaciador es, por regla general, una cadena carbonada que debe ser suficientemente larga como

- 78 -

para que los grupos hidrófilos tengan una separación suficiente con objeto de que puedan actuar independientemente entre sí. Tales tensioactivos se caracterizan, en general, por medio de una concentración micelar crítica extraordinariamente baja y por la capacidad que tienen de reducir en gran medida la tensión superficial del agua.

5 En casos excepcionales, se entenderá por la expresión de tensioactivos geminales no solamente los tensioactivos dímeros, sino, también, los tensioactivos trímeros. Los tensioactivos geminales para llevar a cabo la obtención, de conformidad con la invención, de los granulados de los agentes de lavado y/o de limpieza (granulados) son, por ejemplo, hidroxiéteres mixtos sulfatados o bis-sulfatos y bis-étersulfatos de
10 alcoholes dímeros y tris-sulfatos y tris-étersulfatos de alcoholes trímeros. Los éteres mixtos dímeros y trímeros cerrados en los grupos extremos se caracterizan especialmente por su bifuncionalidad y por su multifuncionalidad. De este modo los citados tensioactivos cerrados en los grupos extremos tienen buenas propiedades humectantes y en este caso generan poca espuma de tal manera, que son
15 especialmente adecuados para el empleo en los procedimientos de lavado y/o de limpieza mecánicos. Los granulados de los agentes de lavado y/o de limpieza, que pueden ser obtenidos de conformidad con la invención (granulados) pueden contener, a título de producto estructurante o bien a título de adyuvante, todos los productos estructurantes, que son empleados de manera usual en los agentes de lavado y/o de
20 limpieza, especialmente en los agentes de lavado y, por lo tanto, de manera especial las zeolitas, los silicatos, los carbonatos, el carbonato de sodio, los coadyuvantes orgánicos y también los fosfatos. Para evitar residuos en forma de partículas sobre los artículos textiles, es especialmente ventajoso emplear adyuvantes que sean totalmente solubles en agua, tal como el carbonato de sodio o similares.

25 Los silicatos de sodio adecuados, en forma estratificada, cristalinos, tienen la fórmula general $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$, en la que M significa sodio o hidrógeno, x significa un número comprendido entre 1,9 y 4 e y significa un número comprendido entre 0 y 20 y siendo los valores de 2, de 3 o de 4 preferentes para x. Los silicatos estratificados cristalinos preferentes de la fórmula indicada son aquellos en los cuales
30 M significa sodio y x toma los valores de 2 o de 3. Son especialmente preferentes tanto los β -disilicatos de sodio así como, también, los δ -disilicatos de sodio $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$.

- 79 -

De la misma manera, pueden ser empleados silicatos de sodio amorfos con un módulo $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ comprendido entre 1 : 2 y 1 : 3,3, de manera preferente comprendido entre 1 : 2 y 1 : 2,8 y, de manera especial, comprendido entre 1 : 2 y 1 : 2,6. Los silicatos amorfos son especialmente preferentes.

5 Una zeolita que puede ser empleada, finamente cristalina, sintética y que contiene agua enlazada es preferentemente la zeolita A y/o P. Como zeolita P es preferente la zeolita MAP[®] (producto comercial de la firma Crosfield). Sin embargo también son preferentes la zeolita X así como las mezclas formadas por A, X y/o P. También puede ser adquirido en el comercio y puede ser empleado de manera
10 preferente en el ámbito de la presente invención por ejemplo un cocrystalizado formado por zeolita X y por zeolita A (aproximadamente un 80 % en peso de zeolita X), que es comercializado por la firma CONDEA Augusta S.p.A. bajo el nombre comercial VEGOBOND AX[®] y que corresponde a la fórmula:



Las zeolitas adecuadas presentan, de manera preferente, un tamaño medio de partícula menor que 10 μm (distribución en volumen; método de medición: Coulter Counter) y de manera preferente contienen desde un 18 hasta un 22 % en peso, de
20 manera especial desde un 20 hasta un 22 % en peso de agua enlazada.

El contenido en zeolita de los granulados que pueden ser obtenidos de conformidad con la invención, supone de conformidad con una forma preferente de realización, hasta un 60 % en peso inclusive, de manera ventajosa hasta un 40 % en peso inclusive, en una forma más ventajosa hasta un 30 % en peso inclusive,
25 pudiendo ser aún más ventajoso cuando esté contenido como máximo un 15 % en peso, de manera preferente como máximo un 12 % en peso, de manera especial como máximo un 10 % en peso, respectivamente referido a la sustancia activa anhidra, por ejemplo desde un 1 hasta un 8 % en peso o desde 0 hasta un 5 % en peso. En una forma de realización especialmente preferente los granulados que pueden ser
30 obtenidos de conformidad con la invención están exentos de zeolita.

Evidentemente también es posible un empleo de los fosfatos conocidos en general como sustancias adyuvantes en tanto en cuanto un empleo de este tipo no

- 80 -

deba ser evitado por motivos ecológicos. De manera especial, son adecuadas las sales de sodio de los ortofosfatos, de los pirofosfatos y, de manera especial, de los tripolifosfatos. De manera preferente, los granulados de conformidad con la invención no solamente tienen un bajo contenido en zeolita sino que también tienen
5 un bajo contenido en fosfato. De este modo, el contenido en fosfato supone ventajosamente como máximo un 15 % en peso, de manera preferente supone como máximo un 12 % en peso, de manera especial supone, como máximo, un 10 % en peso, por ejemplo está comprendido entre un 1 y un 8 % en peso o entre 0 y un 5 % en peso. Son muy especialmente preferentes aquellos granulados que están exentos
10 tanto de zeolita así como, también, de fosfato.

A título de coadyuvantes orgánicos pueden estar contenidos en los granulados de los agentes de lavado y/o de limpieza de conformidad con la invención, de manera especial policarboxilatos / ácidos policarboxílicos, policarboxilatos polímeros, ácido asparagínico, poliacetales, dextrinas, otros coadyuvantes orgánicos (véase más abajo)
15 así como fosfonatos. Estas clases de productos se describen a continuación.

Las sustancias estructurantes orgánicas que pueden ser empleadas son, por ejemplo, los ácidos policarboxílicos que pueden ser empleados en forma de sus sales de sodio, entendiéndose por ácidos policarboxílicos aquellos ácidos policarboxílicos que porten más de una función ácida. A título de ejemplo, estos ácidos son el ácido
20 cítrico, el ácido adípico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido málico, el ácido tartárico, el ácido maleico, el ácido fumárico, los ácidos sacáricos, los ácidos aminocarboxílicos, el ácido nitrilotriacético (NTA), en tanto en cuanto un empleo de este tipo no sea cuestionable por motivos ecológicos, así como las mezclas de los mismos. Las sales preferentes son las sales de los ácidos policarboxílicos tales como
25 del ácido cítrico, del ácido adípico, del ácido succínico, del ácido glutárico, del ácido tartárico, de los ácidos sacáricos y de las mezclas de los mismos.

De la misma manera, pueden ser empleados los ácidos como tales. Los ácidos tienen, además de su efecto adyuvante, de manera típica también la propiedad de un componente acidificante y, por lo tanto, también sirven para llevar a cabo el ajuste de
30 un valor del pH bajo y medio de los agentes de lavado y/o de limpieza. En este caso deben citarse, de manera especial, el ácido cítrico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido glucónico y mezclas arbitrarias de los mismos.

Así mismo, son adecuados como adyuvantes los policarboxilatos polímeros, siendo éstos, por ejemplo, las sales de los metales alcalinos del ácido poliacrílico o del ácido polimetacrílico, por ejemplo de aquellos con un peso molecular relativo comprendido entre 500 y 70.000 g/mol.

5 Los pesos moleculares indicados para los policarboxilatos polímeros son, en el sentido de esta descripción, pesos moleculares promedios en peso M_w de la correspondiente forma ácida, que han sido determinados básicamente por medio de una cromatografía de permeación de gel (GPC), empleándose un detector de UV. La medición se llevó a cabo en este caso contra un patrón externo de ácido poliacrílico,
10 que proporciona valores del peso molecular realistas como consecuencia de su parentesco estructural con los polímeros analizados. Estas indicaciones se desvían claramente de las indicaciones del peso molecular, en las que se emplean como patrón ácidos poliestirenosulfónicos. Los pesos moleculares, medidos contra los ácidos poliestirenosulfónicos, son, por regla general, claramente mayores que los
15 pesos moleculares que están dados en esta descripción.

Los polímeros adecuados son, de manera especial, los poliacrilatos, que presenten de manera preferente un peso molecular comprendido entre 2.000 y 20.000 g/mol. Como consecuencia de su mejor solubilidad pueden ser preferentes por este motivo a su vez los poliacrilatos de cadena corta, que presenten pesos moleculares
20 comprendidos entre 2.000 y 10.000 g/mol y, de manera especialmente, comprendidos entre 3.000 y 5.000 g/mol.

Por otra parte, son adecuados policarboxilatos copolímeros, especialmente aquellos del ácido acrílico con el ácido metacrílico y los del ácido acrílico o del ácido metacrílico con el ácido maleico. Se han acreditado como especialmente adecuados
25 los copolímeros del ácido acrílico con el ácido maleico, que contengan desde un 50 hasta un 90 % en peso de ácido acrílico y desde un 50 hasta un 10 % en peso de ácido maleico. Sus pesos moleculares relativos, referido a los ácidos libres, se encuentra situado en general entre 2.000 y 70.000 g/mol, de manera preferente entre 20.000 y 50.000 g/mol y, de manera especial, entre 30.000 y 40.000 g/mol.

30 De igual modo, son especialmente preferentes los polímeros biodegradables constituidos por más de dos unidades monómeras diferentes, por ejemplo aquellos que contengan a título de monómeros sales del ácido acrílico y del ácido maleico así

- 82 -

como alcohol vinílico o bien derivados del alcohol vinílico o que contengan a título de monómeros sales del ácido acrílico y de los ácidos 2-alquilalilsulfónicos así como derivados sacáricos.

Otros copolímeros preferentes son aquellos, que presentan como monómeros, de manera preferente la acroleína y/o el ácido acrílico / las sales del ácido acrílico o bien la acroleína y el acetato de vinilo.

De la misma manera, deben citarse a título de otras sustancias adyuvantes preferentes los ácidos aminodicarboxílicos polímeros, sus sales o sus sustancias precursoras. Son especialmente preferentes los ácidos poliasparagínicos o bien sus sales y derivados, que presentan, además de propiedades de coadyuvantes, también un efecto estabilizante del blanqueo.

Otras sustancias adyuvantes adecuadas son los poliacetales, que pueden ser obtenidos por medio de la reacción de dialdehídos con ácidos policarboxílicos, que presenten desde 5 hasta 7 átomos de carbono y al menos 3 grupos hidroxilo. Los poliacetales preferentes se obtienen a partir de dialdehídos tales como el glioxal, el glutaraldehído, el tereftalaldehído así como sus mezclas y a partir de ácidos poliolicarboxílicos tales como el ácido glucónico y/o el ácido glucoheptónico.

Otras sustancias adyuvantes orgánicas adecuadas son las dextrinas, por ejemplo los oligómeros o bien los polímeros de los hidratos de carbono, que pueden ser obtenidos por medio de una hidrólisis parcial de los almidones. La hidrólisis puede ser llevada a cabo según procedimientos usuales, por ejemplo de catálisis ácida o de catálisis enzimática. De manera preferente, se trata de productos de hidrólisis con pesos moleculares medios situados en el intervalo comprendido entre 400 y 500.000 g/mol. En este caso es preferente un polisacárido con un equivalente de dextrosa (DE) situado en el intervalo comprendido entre 0,5 y 40, de manera especial comprendido entre 2 y 30, siendo DE una medida usual para el efecto reductor de un polisacárido en comparación con la dextrosa, que tiene un DE de 100. Pueden ser empleadas tanto las maltodextrinas con un DE comprendido entre 3 y 20 y el jarabe de glucosa seco con un DE comprendido entre 20 y 37 así como también las denominadas dextrinas amarillas y dextrinas blancas con pesos moleculares superiores situados en el intervalo comprendido entre 2.000 y 30.000 g/mol.

Los derivados oxidados de tales dextrinas están constituidos por sus

- 83 -

productos de reacción con agentes oxidantes, que sean capaces de oxidar al menos una función alcohólica del anillo sacárido para dar una función de ácido carboxílico. Un producto oxidado en el carbono 6 del anillo sacárido puede ser especialmente ventajoso.

5 Otros coadyuvantes adecuados son así mismo los oxidisuccinatos y otros derivados de los disuccinatos, preferentemente el disuccinato de etilendiamina. En este caso es empleado el N,N'-disuccinato de etilendiamina (EDDS) preferentemente en forma de sus sales de sodio o de magnesio. Por otra parte son preferentes en este contexto también los disuccinatos de glicerina y los trisuccinatos de glicerina.

10 Otros coadyuvantes orgánicos que pueden ser empleados son, por ejemplo, los ácidos hidroxicarboxílicos acetilados o bien sus sales, que pueden presentarse en caso dado también en forma de lactona y que contienen, al menos, 4 átomos de carbono y, al menos, un grupo hidroxilo así como, como máximo, dos grupos ácido.

Los fosfonatos representan otra clase de sustancias con propiedades
15 coadyuvantes. En este caso se trata de manera especial de hidroxialcanofosfonatos y, respectivamente, de aminoalcanofosfonatos. Entre los hidroxialcanofosfonatos tiene un significado especial como coadyuvante el 1-hidroxietano-1,1-difosfonato (HEDP). Este fosfonato es empleado de manera preferente en forma de sal sódica, reaccionando la sal disódica de forma neutra y reaccionando la sal tetrasódica de
20 forma alcalina (pH 9). A título de aminoalcanofosfonatos entran en consideración de manera preferente el etilendiaminotetrametilenfosfonato (EDTMP), el dietilentriaminopentametilenfosfonato (DTPMP) así como sus homólogos superiores. Estos fosfonatos son empleados de manera preferente en forma de sus sales de sodio de reacción neutra, por ejemplo en forma de sal hexasódica del EDTMP o bien como
25 sal heptasódica y como sal octasódica del DTPMP. Como adyuvante de la clase de los fosfonatos se emplea en este caso de manera preferente el HEDP. Los aminoalcanofosfonatos tienen además una capacidad marcada para enlazarse con los metales pesados. Por lo tanto, puede ser preferente, de manera especial cuando los agentes de lavado y/o de limpieza contengan también blanqueantes, emplear
30 aminoalcanofosfonatos, especialmente el DTPMP, o emplear mezclas formadas por los fosfonatos citados para llevar a cabo la obtención de los granulados.

Por otra parte, pueden ser empleados como coadyuvantes todos los

compuestos que sean capaces de formar complejos con los iones alcalinotérreos.

Otras sustancias adyuvantes adecuadas para llevar a cabo la obtención de los granulados de los agentes de lavado y/o de limpieza, de conformidad con la invención, son los productos de oxidación de los poliglucosanos que contengan
5 grupos carboxilo y/o sus sales solubles en agua. De la misma manera, son adecuados también los oligosacáridos oxidados. Otras sustancias adyuvantes, que son adecuadas para llevar a cabo la obtención, de conformidad con la invención, de los granulados de los agentes de lavado y/o de limpieza son los poliacetales, que pueden obtenerse por medio de la reacción de dialdehídos con ácidos poliolsalcarboxílicos, que
10 presenten desde 5 hasta 7 átomos de carbono y, al menos, 3 grupos hidroxilo. Los poliacetales preferentes son obtenidos a partir de dialdehídos tales como el glioxal, el glutaraldehído, el tereftalaldehído así como sus mezclas y a partir de los ácidos poliolsalcarboxílicos tales como el ácido glucónico y/o el ácido glucoheptónico.

Con objeto de reducir el valor del pH de los agentes de lavado y/o de
15 limpieza, especialmente de los agentes de lavado, los granulados, que pueden ser obtenidos de conformidad con la invención, pueden presentar también sales ácidas o sales ligeramente alcalinas. En este caso son preferentes como componentes acidificantes los bisulfatos y/o los bicarbonatos o los ácidos policarboxílicos orgánicos, que, al mismo tiempo, puedan ser empleados también como sustancias
20 adyuvantes. Es especialmente preferente el empleo del ácido cítrico.

Los granulados de los agentes de lavado y/o de limpieza, que pueden ser obtenidos de conformidad con la invención, pueden presentar también agentes de blanqueo. Entre los compuestos que sirven como agentes de blanqueo, que proporcionan H_2O_2 en agua, tienen un significado especial el tetrahidrato de
25 perborato de sodio y el monohidrato de perborato de sodio. Otros agentes de blanqueo que pueden ser empleados son, por ejemplo, el percarbonato de sodio, los peroxipirofosfatos, los citratoperhidratos así como las sales perácidas o los perácidos que suministren H_2O_2 , tales como los perbenzoatos, los peroxoftalatos, el ácido dipirazelaico, el ácido ftaloiminoperoico o el ácido diperdodecanodioico.

30 De la misma manera, también pueden ser empleados agentes de blanqueo del grupo de los agentes de blanqueo orgánicos para llevar a cabo la obtención los granulados de los agentes de lavado y/o de limpieza (granulados, que pueden ser

- 85 -

obtenidos de conformidad con la invención, opcionalmente recubiertos),. Los agentes de blanqueo orgánicos típicos son los peróxidos de diacilo tal como, por ejemplo, el peróxido de dibenzoilo. Otros agentes de blanqueo orgánicos típicos son los peroxiácidos, citándose a título de ejemplos de manera especial los

5 alquilperoxiácidos y los arilperoxiácidos.

Los representantes preferentes son (a) el ácido peroxibenzoico y sus derivados substituidos en el anillo, tales como los ácidos alquilperoxibenzoicos, pero también pueden ser empleados, para llevar a cabo la obtención de los granulados de conformidad con la invención, el ácido peroxi- α -naftoico y el monoperftalato de

10 magnesio, (b) los peroxiácidos alifáticos o alifáticos substituidos, tales como el ácido peroxiláurico, el ácido peroxiesteárico, el ácido ϵ -ftalimido-peroxicaprónico [ácido ftaloiminoperoxihexanoico (PAP)], ácido o-carboxibenzamido-peroxicaprónico, el ácido N-nonenilamidoperadípico y amidopersuccinato de N-nonenilo, y (c) los ácidos peroxidicarboxílicos tales como el ácido 1,12-diperoxicarboxílico, el ácido

15 1,9-diperoxiazelaico, el ácido diperoxisebácico, el ácido diperoxibrasílico, los ácidos diperoxiftálicos, el ácido 2-decildiperoxibutano-1,4-dioico, el ácido N,N-tereftaloil-di(6-aminopercaprónico).

Como agentes de blanqueo en los granulados de los agentes de lavado y/o de limpieza, que pueden ser obtenidos de conformidad con la invención, también

20 pueden ser empleadas sustancias que liberen cloro o bromo. Entre los materiales adecuados, que liberan cloro o bromo, entran en consideración, por ejemplo, las N-bromoamidas y las N-cloroamidas heterocíclicas, por ejemplo el ácido tricloroisocianúrico, el ácido tribromoisocianúrico, el ácido dibromoisocianúrico y/o el ácido dicloroisocianúrico (DICA) y/o sus sales con cationes tales como el potasio

25 y el sodio. De la misma manera son adecuados los compuestos de hidantoína, tal como la 1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoína.

El contenido en agentes de blanqueo puede encontrarse preferentemente entre 0 y un 25 % en peso y, de manera especial, entre un 1 y un 20 % en peso, referido al conjunto de la composición del granulado de los agentes de lavado y/o de limpieza

30 que pueden ser obtenidos de conformidad con la invención.

Con objeto de alcanzar un efecto de blanqueo mejorado cuando se lleva a cabo el lavado o la limpieza a temperaturas de 60°C y por debajo de este valor,

pueden estar contenidos activadores de blanqueo.

Como activadores de blanqueo para llevar a cabo la obtención, de conformidad con la invención, de los granulados de los agentes de lavado y/o de limpieza pueden ser empleados compuestos que produzcan bajo condiciones de perhidrólisis ácidos peroxocarbónicos alifáticos preferentemente con 1 hasta 10 átomos de carbono, de manera especial con 2 hasta 4 átomos de carbono, y/o en caso dado ácido perbenzoico sustituido. Son adecuadas las sustancias que porten grupos O-acilo y/o N-acilo con el número de átomos de carbono indicado y/o grupos benzoilo en caso dado sustituidos. Son preferentes las alquilendiaminas poliaciladas, especialmente la tetraacetilendiamina (TAED), los derivados acilados de triazina, especialmente la 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), los glicolurilos acilados, especialmente el tetraacetilglicolurilo (TAGU), las N-acilimidazidas, de manera especial la N-nonanoilsuccinimida (NOSI), los fenolsulfonatos acilados, de manera especial el oxibencenosulfonato de n-nonanoilo o de isononanoilo (n-NOBS o bien iso-NOBS), los anhídridos de los ácidos carboxílicos, de manera especial el anhídrido del ácido ftálico, los alcoholes polivalentes acilados, de manera especial la triacetina, el diacetato de etilenglicol y el 2,5-di-acetoxi-2,5-dihidrofurano.

Además de los convencionales activadores de blanqueo, o en su lugar, también pueden ser empleados los denominados catalizadores de blanqueo para llevar a cabo la obtención, de conformidad con la invención, de los granulados de los agentes de lavado y/o de limpieza. Estos productos están constituidos por sales de los metales de transición o bien por complejos de los metales de transición, reforzadores del blanqueo, tales como por ejemplo los complejos de selenio o los complejos de carbonilo de Mn, de Fe, de Co, de Ru o de Mo. De la misma manera, pueden ser empleados como catalizadores de blanqueo los complejos de Mn, de Fe, de Co, de Ru, de Mo, de Ti, de V y de Cu con ligandos trípode que contienen N así como los complejos amínicos de Co, de Fe, de Cu y de Ru.

Como activadores de blanqueo pueden ser empleados para llevar a cabo la obtención, de conformidad con la invención, de los granulados de los agentes de lavado y/o de limpieza así mismo enolésteres así como sorbitol y manitol acetilados, derivados sacáricos acilados, especialmente la pentaacetilglucosa (PAG), la

- 87 -

pentaacetilfructosa, la tetraacetilxilosa y la octaacetilactosa así como la glucamina y la gluconolactona aciladas, en caso dado N-alquiladas, y/o las lactamas N-aciladas, por ejemplo la N-benzoilcaprolactama. De la misma manera, para llevar a cabo la obtención de los granulados de los agentes de lavado y/o de limpieza de conformidad con la invención, son empleados, de manera preferente, los acilacetales substituidos hidrófilos y las acillactamas substituidas hidrófilas.

De manera especial, con ocasión del empleo en procedimientos de lavado a máquina, puede ser ventajoso aportar a los granulados de los agentes de lavado y/o de limpieza inhibidores de la espuma, usuales. Como inhibidores de la espuma son adecuados, por ejemplo, los jabones de origen natural o sintético, que presenten una elevada proporción en ácidos grasos con 18 hasta 24 átomos de carbono. Los inhibidores de la espuma adecuados, de tipo no tensioactivo, son, por ejemplo, los órganopolisiloxanos y sus mezclas con ácido silícico microfino, en caso dado silanizado, así como las parafinas, las ceras, las ceras microcristalinas y sus mezclas con ácido silícico silanizado o la biesteariletildiamida.

De conformidad con una forma preferente de realización de la invención, los granulados de conformidad con la invención, opcionalmente recubiertos, están exentos de enzimas, lo cual significa en el sentido de la invención que contienen menos de un 30 % en peso, de manera preferente menos de un 25 % en peso, de manera ventajosa menos de un 20 % en peso, de una manera más ventajosa menos de un 15 % en peso, de manera todavía más ventajosa menos de un 10 % en peso, así mismo de una manera más ventajosa menos de un 5 % en peso de enzimas, referido al conjunto del granulado, opcionalmente recubierto. Sin embargo, de manera especial los granulados están completamente exentos de enzimas, es decir que contienen 0 % en peso de enzimas referido al conjunto del granulado, opcionalmente recubierto.

De conformidad con una forma preferente de realización de la invención, los granulados, opcionalmente recubiertos, están exentos de blanqueante.

De conformidad con otra forma preferente de realización de la invención, el núcleo y/o la envoltura y/o el recubrimiento (opcional) del granulado de conformidad con la invención, opcionalmente recubiertos, están exentos de enzimas, lo cual en el sentido de la invención significa que, respectivamente, el núcleo y/o la envoltura y/o

- 88 -

el recubrimiento contienen menos de un 30 % en peso, de manera preferente menos de un 25 % en peso, de manera ventajosa menos de un 20 % en peso, de una manera más ventajosa menos de un 15 % en peso, de manera todavía más ventajosa menos de un 10 % en peso, de una manera también más ventajosa menos de un 5 % en peso, de manera especial 0 % en peso en enzimas, referido a la fase correspondiente del granulado, opcionalmente recubierto. Sin embargo es muy preferente que tanto el núcleo así como también la envoltura y también el recubrimiento estén exentos de enzimas en el sentido que acaba de ser citado, especialmente que contengan respectivamente 0 % en peso de enzimas referido al conjunto del granulado, opcionalmente recubierto.

Sin embargo, lo más preferente consiste en que, al menos, la envoltura del granulado de conformidad con la invención, opcionalmente recubierto, esté exenta de enzimas, lo cual significa en el sentido de la invención que la envoltura tiene menos de un 30 % en peso, de manera preferente menos de un 25 % en peso, de manera ventajosa menos de un 20 % en peso, de manera más ventajosa menos de un 15 % en peso, de manera todavía más ventajosa menos de un 10 % en peso, de una manera también más ventajosa menos de un 5 % en peso, de manera especial 0 % en peso en enzimas, referido al conjunto del granulado, opcionalmente recubierto.

Sin embargo, cuando deban estar contenidos enzimas, lo cual corresponde a otra forma preferente de realización, entran en consideración como enzimas para llevar a cabo la obtención, de conformidad con la invención, de los granulados de los agentes de lavado y/o de limpieza de manera especial aquellos de las clases de las hidrolasas, tales como las proteasas, las esterasas, las lipasas o bien los enzimas de acción lipolítica, las amilasas, las glicosilhidrolasas y las mezclas de los enzimas citados. Todas estas hidrolasas contribuyen a la eliminación de las suciedades tales como manchas que contienen proteínas, grasas o almidones.

De conformidad con otra forma preferente de realización, el granulado, que opcionalmente está recubierto, contiene enzimas, estando completamente exentas de enzimas, de manera ventajosa, de conformidad con una forma preferente de realización en esta ocasión, 2 fases del granulado de conformidad con la invención, opcionalmente recubierto, concretamente de manera preferente la envoltura y el recubrimiento (opcional), mientras que, por el contrario, de manera ventajosa

- 89 -

contiene enzima la tercera fase, de manera preferente el núcleo, de manera especial en cantidades mayores que un 1 % en peso, pero menores que un 80 % en peso, de manera preferente menores que un 70 % en peso, de manera ventajosa menores que un 60 % en peso, de una manera más ventajosa menores que un 50 % en peso, de
5 manera todavía más ventajosa menores que un 40 % en peso, en otra manera también más ventajosa menores que un 30 % en peso, de manera ventajosa menores que un 20 % en peso, de manera aún más ventajosa menores que un 10 % en peso, referido a la masa total del núcleo.

De conformidad con la forma de realización que ha sido citada más arriba,
10 otro objeto de la invención consiste en el empleo de los granulados de conformidad con la invención, opcionalmente recubiertos, como granulados enzimáticos, que presentan de manera preferente una envoltura exenta de enzimas y/o un recubrimiento exento de enzimas.

Para llevar a cabo el blanqueo pueden ser empleados también de manera
15 preferente las óxidorreductasas. Para llevar a cabo la obtención de los granulados de los agentes de lavado y/o de limpieza son adecuadas de una forma especialmente buena los enzimas, que procedan de bacterias o de hongos tales como *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Coprinus Cinereus* y *Humicola insolens* así como de sus productos activos enzimáticos obtenidos a partir
20 de sus variantes genéticamente modificadas. Son preferentes las proteasas del tipo subtilisina y, de manera especial, las proteasas que se obtienen a partir de *Bacillus lentus*. En este caso tienen un interés especial las mezclas enzimáticas, por ejemplo constituidas por proteasas y amilasas o por proteasas y lipasas o bien los enzimas de acción lipolítica o constituidas por proteasas, amilasas y lipasas o bien enzimas de
25 acción lipolítica o por proteasas, lipasas o bien enzimas de acción lipolítica, de manera especial sin embargo las mezclas que contienen proteasas y/o lipasas o bien las mezclas con enzimas de acción lipolítica. Ejemplos de tales enzimas de acción lipolítica son las conocidas cutinasas. De la misma manera, se han revelado adecuadas en algunos casos las peroxidasas o las oxidasas. A las amilasas adecuadas
30 pertenecen de manera especial las alfa-amilasas, las iso-amilasas, las pululanases y las pectinasas. De la misma manera son adecuadas las oxirreductasas.

Para llevar a cabo la obtención, de conformidad con la invención, de los

- 90 -

granulados de los agentes de lavado y/o de limpieza entran en consideración además las celulasas junto a los enzimas que han sido citados más arriba. Las celulasas y otras glicosilhidrolasas pueden contribuir a la conservación de los colores y al aumento de la suavidad de los artículos textiles por medio de la eliminación de las
5 pelotillas y de las microfibrillas. Como celulasas son empleadas de manera preferente las celobiohidrolasas, las endoglucanasas y las endoglucosidasas, que se denominan también celobiasas, o bien mezclas de las mismas. Puesto que los diversos tipos de las celulasas se diferencian por sus actividades CMCasa y avicelasa, pueden ajustarse las actividades deseadas por medio de mezclas
10 específicas de las celulasas.

La proporción de los enzimas o de las mezclas enzimáticas puede estar comprendida, por ejemplo, aproximadamente desde un 0,1 y un 5 % en peso, de manera preferente entre un 0,5 y aproximadamente un 4,5 % en peso, referido al conjunto del granulado, opcionalmente recubierto, en tanto en cuanto los granulados
15 de conformidad con la invención no deban estar exentos de enzimas, lo cual es preferente.

Los granulados de los agentes de lavado y/o de limpieza, que pueden ser preparados de conformidad con la invención, pueden contener además, en caso dado, fosfonatos, también otros estabilizantes de los enzimas. Por ejemplo los granulados
20 de los agentes de lavado y/o de limpieza pueden contener formiato de sodio. De la misma manera es posible también el empleo de proteasas, que estén estabilizadas con sales de calcio solubles y con un contenido en calcio preferentemente de un 1,2 % en peso aproximadamente, referido al enzima. De la misma manera, sirven como estabilizantes las sales de magnesio, además de las sales de calcio. Sin embargo es
25 especialmente ventajoso el empleo de compuestos de boro, por ejemplo del ácido bórico, del óxido de boro, del borax y de otros boratos de metales alcalinos tales 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 productos odorizantes pueden ser aportados a los granulados, a ser
30 preparados de conformidad con la invención, opcionalmente recubiertos, con objeto de mejorar la impresión estética de los granulados formados y proporcionar al consumidor un agente de lavado y/o de limpieza "típico e inconfundible" desde el

- 91 -

punto de vista sensorial además del rendimiento de limpieza y de la impresión de color. Como esencias perfumantes o bien como productos odorizantes pueden emplearse compuestos de productos perfumantes individuales, por ejemplo los productos sintéticos del tipo de ésteres, éteres, aldehídos, cetonas, alcoholes e hidrocarburos. Los compuestos de productos perfumantes del tipo de los ésteres son, por ejemplo, el acetato de bencilo, el isobutirato de fenoxietilo, el acetato de p-terc.-butilciclohexilo, 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 cuentan, a modo de ejemplo, éteres benciletilícos, entre los aldehídos, por ejemplo, los alcanales lineales con 8 a 18 átomos de carbono, el citral, el citronelal, el citroneliloxiacetaldehído, el ciclamenaldehído, el hidroxicitronelal, el lilial y el bourgeonal, entre las cetonas, por ejemplo, las yononas, la α -isometilyonona y la metilcedrilcetona, entre los alcoholes el anetol, el citronelol, el eugenol, el geraniol, el linalool, el alcohol feniletílico y el terpineol, a los hidrocarburos pertenecen principalmente los terpenos, como el limoneno y el pineno. No obstante, de manera preferente son empleadas mezclas de diversos productos perfumantes para llevar a cabo la obtención de los granulados, de conformidad con la invención, opcionalmente recubiertos, que generen una nota de olor agradable en conjunto. Tales esencias perfumantes pueden contener también mezclas de productos perfumantes naturales, como las que se pueden obtener a partir de fuentes vegetales, por ejemplo esencia de pino, de limón, de jazmín, de patchouly, de rosas o de Ylang-Ylang. Del mismo modo, son adecuadas la esencia de nuez moscada, la esencia de salvia, la esencia de manzanilla, la esencia de clavel, la esencia de melisa, la esencia de menta, la esencia de hojas de canela, la esencia de flores de tila, la esencia de enebrina, la esencia de vetiver, la esencia de olíbano, la esencia de galbano y la esencia de labdano, así como la esencia de brotes de naranja, el neroliol, la esencia de piel de naranja y la esencia de madera de sándalo.

EJEMPLO:

Sobre una banda colectora se dosificaron silicatos, carbonato de sodio, sulfato, citrato, zeolita, carboximetilcelulosa, Repelotex SRP 4 (ex Rhodia; preparación constituida por polietilenglicol / poliéster, silicoaluminato de sodio y

- 92 -

sulfato de sodio) y los polvos de filtro así como las corrientes de recicló (grano que queda retenido por el tamiz y grano que pasa a través del tamiz procedente de la clasificación por tamizado después de la granulación / secado) y desde la misma se enviaron a un molino de lecho fluidizado.

5 El molino trabajó con una temperatura del aire de 38°C. El material presentaba después de la molienda un d_{50} de 7 μm , medido en el dispositivo Camsizer de la firma Retsch y pudo ser empleado a continuación como material de envoltura para la granulación. La humedad del material disminuyó como consecuencia del secado y de la molienda desde aproximadamente un 9 % en peso de
10 agua hasta aproximadamente un 6,7 % en peso de agua, referido al conjunto del material de envoltura molido.

Como material de núcleo ($d_{50} = 0,76 \text{ mm}$) se clasificó por tamizado y se empleó carbonato de sodio para la puesta en marcha del proceso. Ulteriormente se ha clasificado por tamizado en el transcurso del proceso como material de núcleo un
15 granulado ex granulación / secado, constituido por grano que pasa a través del tamiz en mezcla con grano seleccionado. Para llevar a cabo la obtención del producto acabado al 100 % en peso, lo que corresponde a un 76,8 % en peso de grano seleccionado, se condujeron en continuo un 17,6 % en peso de material de núcleo y un 109,4 % en peso de material de envoltura hasta la etapa de granulación,
20 refiriéndose los datos al 100 % en peso del producto acabado, es decir a un grano seleccionado revestido, espolvoreado con todos los componentes de la elaboración (= producto acabado).

La granulación se llevó a cabo en el mezclador de brazo de arado Lödige (KM) con un índice de Froude de 3 por medio del aporte, espacialmente
25 independiente, de:

- un 2 % en peso de una solución acuosa al 20 % de Sokalan, % en peso referido al producto acabado
- un 0,5 % en peso de solución de vidrio soluble, % en peso referido al producto acabado
- 30 • un 21,0 % en peso de una mezcla constituida por tensioactivos no iónicos con sales de Na de diversos ácidos, concretamente dos ácidos fosfónicos, ácido graso y ácido ABS; neutralizada con aporte de aire (neutralización a la

- 93 -

espuma) con un 4 % en peso de una lejía de hidróxido de sodio al 50 %, % en peso referido al producto acabado.

En conjunto el balance dio una cantidad de agua, aportada en la granulación, de un 4,9 % en peso aproximadamente. En el lecho fluidizado se ha eliminado por
5 secado aproximadamente un 3,5 % en peso de agua. La cantidad residual permanece en el producto y condujo a un contenido en agua de aproximadamente 8,1 % en peso en el producto acabado revestido, espolvoreado, % en peso referido respectivamente al producto acabado.

El granulado se tamizó a continuación y se subdividió en grano seleccionado,
10 material de núcleo así como en grano que queda retenido en el tamiz y grano que pasa a través del tamiz. Como corriente de reciclaje sirvió el grano que queda retenido por el tamiz y el grano que pasa a través del tamiz, separados por tamizado, esta corriente de reciclaje se dosificó sobre una cinta colectora después del transporte neumático y de su sedimentación en el filtro y desde esta cinta se envió de nuevo
15 hasta el molino de lecho fluidizado.

De este modo se obtuvo, en el procedimiento en continuo, una composición del material de envoltura, que penetra en la etapa de granulación, de un 55,0 % en peso de material de reciclaje y de un 54,4 % en peso de las materias primas que han sido citadas al principio (silicatos, carbonato de sodio, sulfato, etc.), % en peso
20 referido al producto acabado. El grano seleccionado / que pasa a través del tamiz, separados por tamizado, se recicló en parte también como material de núcleo ($d_{50} = 0,76$ mm) de nuevo hasta el proceso de granulación. El grano seleccionado remanente, no reciclado, ha sido revestido a continuación con líquido / suspensión y con agente de espolvoreo. Por último se llevaron a cabo el espolvoreo final y la
25 formación de la mezcla final.

El grano seleccionado presentó después de la separación por tamizado un d_{50} de 0,90 mm (+ 16 % en comparación con el material de núcleo); antes de la separación por tamizado el d_{50} era de 0,83 mm (+ 9,2 % en comparación con el material de núcleo). El peso a granel del grano seleccionado separado por tamizado
30 era de 610 g/l; del factor de forma del grano seleccionado, separado por tamizado, era de 0,88.

La determinación de la solubilidad del grano seleccionado se llevó a cabo

- 94 -

según el denominado ensayo L. Con esta finalidad se introdujeron 8 g de substancia en 1.000 ml de agua con una dureza de 16°dH a 30°C y se agitaron con un agitador de hélice a 800 revoluciones/minuto durante 1,5 minutos. Los productos sólidos no disueltos han sido separados por tamizado con un tamiz con una anchura de malla de 5 0,2 mm. El residuo se secó hasta constancia de peso y se pesó, este residuo era de un 3 % en peso de la substancia de partida.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la obtención de agentes de lavado o de limpieza, según el cual se granula sobre un material de núcleo, en forma de partículas, un material de envoltura más fino, **caracterizado porque** las materias primas, que son
5 empleadas en la etapa de granulación, se conducen, al menos en parte, a través de una instalación de secado y de molienda y presentando el producto un diámetro d_{50} que es, al menos, un 5 % y, como máximo, un 66 % mayor que el diámetro d_{50} del material de núcleo y al menos es cinco veces mayor que el diámetro medio (d_{50}) del material de envoltura, que procede de la etapa de secado y de molienda.
- 10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el mezclador granulador se hace trabajar con índices de Froude comprendidos entre 2 y 10, de manera preferente comprendidos entre 2,5 y 4.
- 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado porque** el proceso de secado y de molienda se lleva a cabo en un molino tubular, en
15 un molino de impacto, en un molino de clavijas, en un molino oscilante, en un molino de martillos, en un molino de chorro de aire o en un molino de rodillos, de manera preferente en un molino de torbellino de aire, de manera especial en un molino que trabaja con gas portador, con placas quebrantadoras giratorias.
- 20 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** en el proceso de secado y de molienda se emplea aire con una temperatura comprendida entre 15 y 220°C, de manera preferente comprendida entre 25 y 120°C y, de manera especial, comprendida entre 35 y 70°C.
- 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** se aportan simultáneamente o, de manera preferente, de manera sucesiva varios agentes
25 auxiliares para la granulación, químicamente diferenciables, de manera preferente en forma de soluciones, de suspensiones, de dispersiones, de espumas y/o de (nano-)emulsiones.
- 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** en la etapa de secado y de molienda se separa desde un 0,05 hasta un 6 % en
30 peso de agua, referido al material de envoltura.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el material de núcleo está presente con una distribución del tamaño de grano

- 96 -

tan uniforme como sea posible, en la que la relación entre d_{50} y d_{90} es de 0,50 como mínimo.

8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** tanto el grano que pasa a través del tamiz así como, también, el grano que queda retenido por el tamiz, separados por tamizado, son sometidos a un proceso de secado y de molienda después de la etapa de granulación / secado y son reciclados hasta el procedimiento como parte del material de envoltura.

9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** se separa por tamizado el grano seleccionado y/o el grano que pasa a través del tamiz a partir de la corriente del producto y, a continuación, se alimenta en el procedimiento como material de núcleo.

10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** en la etapa de granulación son incorporados otros líquidos hidrófilos y/o lipófilos y/o otras sales hidrófilas y/o lipófilas además del o de los líquidos para la granulación.

11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** el agente auxiliar para la granulación comprende un líquido, constituido por ácidos tensioactivos y ácidos adyuvantes neutralizados, preferentemente con un contenido en agua por debajo de un 10 % en peso, de manera ventajosa por debajo de un 6 % en peso, referido al granulado.

12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** el agente auxiliar para la granulación comprende una solución de productos polímeros, de manera preferente con un contenido en agua por debajo de un 10 % en peso, referido al granulado.

13.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** el agente auxiliar para la granulación comprende, al menos, una espuma.

14.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado porque** la etapa de granulación está constituida por al menos un mezclador y por al menos un lecho fluidizado.

15.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado porque** la etapa de granulación está constituida por un mezclador rápido y por un mezclador lento así como por un lecho fluidizado.