



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 728**

51 Int. Cl.:  
**C01B 15/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02796199 .4**

96 Fecha de presentación : **04.07.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1419104**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.05.2004**

54 Título: **Procedimiento para la producción de percarbonato de sodio revestido, en forma de granulado, y producto obtenible conforme al procedimiento.**

30 Prioridad: **21.08.2001 DE 101 40 838**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**10.10.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**10.10.2011**

73 Titular/es: **EVONIK DEGUSSA GmbH**  
**Rellinghauser Strasse 1-11**  
**45128 Essen, DE**

72 Inventor/es: **Jakob, Harald;**  
**Hessberger, Waldemar;**  
**Lattich, Jürgen y**  
**Overdick, Ralph**

74 Agente: **Lehmann Novo, María 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).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de percarbonato de sodio revestido, en forma de granulado, y producto obtenible conforme al procedimiento

5

La invención se refiere a un procedimiento para la producción de percarbonato de sodio revestido, en forma de granulado, con un bajo valor TAM, y a un producto obtenible conforme al procedimiento que se distingue por un bajo valor TAM (determinación microcalorimétrica de la liberación de energía durante el almacenamiento). El procedimiento de acuerdo con la invención comprende (i) la producción de percarbonato de sodio en forma de granulado mediante granulación por pulverización en lecho fluidizado y (ii) un revestimiento del percarbonato de sodio en forma de granulado con un componente de revestimiento en un lecho fluidizado.

10

Para la producción de percarbonato de sodio de la fórmula general  $2 \text{Na}_2\text{CO}_3 - 3 \text{H}_2\text{O}_2$ , que encuentra aplicación en calidad de componente de blanqueo en detergentes y agentes de limpieza, encuentran aplicación a escala técnica, en particular, procedimientos de cristalización y procedimientos de granulación por pulverización en lecho fluidizado.

15

Un percarbonato de sodio obtenido mediante procedimientos de cristalización se puede almacenar ciertamente bien per se debido a su valor TAM a menudo bajo, pero la estabilidad del oxígeno activo en presencia de componentes detergentes tales como, en particular, zeolitas, es insatisfactoria debido a la superficie porosa. Ciertamente, la estabilidad al almacenamiento de percarbonato de sodio producido mediante un procedimiento de cristalización en presencia de componentes detergentes se puede mejorar mediante revestimiento del núcleo de percarbonato de sodio con componentes de acción estabilizante, pero, a menudo, ya no se cumplen suficientemente los requisitos establecidos hoy en día a un producto de este tipo.

20

En el caso de los procedimientos de granulación por pulverización en lecho fluidizado se obtienen partículas de percarbonato de sodio densas, esencialmente de forma esférica, con una constitución en forma de envoltura condicionada por la producción y una mayor estabilidad al almacenamiento que un producto obtenido mediante cristalización. Para llevar a cabo el procedimiento se pulverizan en un lecho fluidizado una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno y una disolución acuosa de sosa o, eventualmente, también una suspensión de sosa, lecho que contiene partículas de percarbonato de sodio, cuyo diámetro es menor que el de las partículas a producir. Durante el rociado de los participantes en la reacción que se encuentran en el medio acuoso se evapora agua a una temperatura del lecho fluidizado en el intervalo de 40 a 95°C. De la patente EP 0 716 640 (documento WO-A-95/06615) se pueden deducir a modo de ejemplo particularidades para llevar a cabo el procedimiento de granulación por pulverización en lecho fluidizado. Con el fin de continuar aumentando la estabilidad del oxígeno activo en presencia de componentes detergentes, también se puede revestir percarbonato de sodio producido mediante granulación por pulverización en lecho fluidizado con una capa de revestimiento estabilizante, por ejemplo con una capa de sulfato de sodio conforme a la patente EP 0 863 842 (= documento WO-A-97/19890).

25

30

35

Por motivos de la seguridad de manipulación de percarbonato de sodio, en particular de una seguridad incrementada en el almacenamiento en un silo, se exige de forma creciente percarbonato de sodio con una capacidad de almacenamiento adicionalmente mejorada, correspondiente a un valor TAM adicionalmente reducido con respecto al actual. El valor TAM de percarbonato de sodio se puede reducir ciertamente en cierta medida mediante un revestimiento del percarbonato de sodio con un material inertizante, pero el efecto que se puede alcanzar con ello no es en muchos casos todavía suficiente. En el caso del valor TAM se trata de una determinación microcalorimétrica de la liberación de energía durante el almacenamiento, determinada mediante el monitor de actividad térmica TAM® de la firma Termometric AB, Järfälla (SE).

40

45

Ya se han emprendido distintos esfuerzos para reducir el valor TAM de percarbonato de sodio durante la producción mediante granulación por pulverización en lecho fluidizado. Como se pudo comprobar por parte de los autores de la invención de la presente solicitud, un percarbonato de sodio preparado conforme al documento DE-OS 27-33 935, que fue producido mediante granulación por pulverización en lecho fluidizado, presenta un valor TAM relativamente bajo cuando a las disoluciones a pulverizar se les agrega tanto un fosfato condensado como sulfato de magnesio. Lo desventajoso de este procedimiento es la elevada cantidad de uso requerida de estas sustancias agregadas.

50

La solicitud de patente DE 100 48 514.6, todavía no publicada, enseña otro procedimiento para la producción de percarbonato de sodio con un bajo valor TAM, preferiblemente en torno a / por debajo de 6 µW/g, mediante granulación por pulverización en lecho fluidizado, en el que, con el fin de reducir el valor TAM, se agrega a al menos una de las disoluciones a pulverizar un compuesto de magnesio en una cantidad de aproximadamente 100 a 1000 ppm de  $\text{Mg}^{2+}$  y/o un formador de complejos de quelatos seleccionado tal como un ácido aminofosfónico, en una cantidad de 200 a 1000 ppm. Como ya se ha indicado al comienzo, también un percarbonato de sodio con un bajo valor TAM debe rodearse, por norma general, con una envoltura estabilizante con el fin de garantizar en detergentes y agentes de limpieza una estabilidad al almacenamiento suficiente del contenido en oxígeno activo. Mientras que el

55

60

valor TAM representa un criterio para la seguridad en el caso de almacenamiento en silos, en el caso de la estabilidad del oxígeno activo se trata de un criterio que es de particular importancia en el almacenamiento de un detergente con contenido en percarbonato de sodio.

Por consiguiente, es misión de la presente invención indicar un procedimiento para la producción de percarbonato de sodio revestido, en forma de granulado, que presente un bajo valor TAM, en particular un valor TAM en torno a / inferior a  $8 \mu\text{W/g}$ , preferiblemente en torno a / inferior a  $5 \mu\text{W/g}$ . El procedimiento debería poder ser realizado técnicamente de una manera sencilla en lo posible. Preferiblemente, no deben ser necesarias etapas del procedimiento de otro tipo que las que se aplican sin más en la granulación por pulverización en lecho fluidizado conocida y el revestimiento en el lecho fluidizado.

Estos problemas, así como problemas adicionales que resultan de la descripción posterior, se resuelven mediante el procedimiento de acuerdo con la invención. Conforme a ello, se encontró un procedimiento para la producción de percarbonato de sodio revestido, en forma de granulado, que comprende (i) producción de percarbonato de sodio revestido, en forma de granulado, mediante granulación por pulverización en lecho fluidizado, pulverizándose una disolución o suspensión acuosa de carbonato de sodio y una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno en la relación molar de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a  $\text{H}_2\text{O}_2$  en el intervalo de 1 a 1,4 hasta 1 a 1,8 en un lecho fluidizado que contiene partículas de percarbonato de sodio, y, al mismo tiempo, evaporando agua, y (ii) revestimiento del percarbonato de sodio en forma de granulado mediante pulverización de al menos una disolución acuosa que contiene uno o varios componentes de revestimiento en un lecho fluidizado, con la evaporación simultánea de agua, caracterizado porque (a) la granulación por pulverización en lecho fluidizado se lleva a cabo a una temperatura del lecho fluidizado  $T_G$  en el intervalo de  $45$  a  $75^\circ\text{C}$ , el percarbonato de sodio en forma de granulado se seca posteriormente, antes del revestimiento, a una temperatura del lecho fluidizado  $T_{NT}$  en el intervalo de  $60$  a  $100^\circ\text{C}$ , en donde  $T_{NT}$  es mayor que  $T_G$ , y el revestimiento se lleva a cabo a una temperatura del lecho fluidizado de  $T_U$  en el intervalo de  $35$  a  $100^\circ\text{C}$ , o porque (b) la granulación por pulverización en lecho fluidizado se lleva a cabo al menos en dos etapas, en donde la temperatura del lecho fluidizado  $T_{G1}$  en el intervalo mencionado para  $T_G$ , y la temperatura del lecho fluidizado  $T_{GN}$  en la o las etapas subsiguientes se encuentra en el intervalo para  $T_{NT}$ ,  $T_{GNT}$  es mayor que  $T_G$ , y durante la primera etapa se han formado al menos dos tercios de la masa del granulado, y el granulado de percarbonato de sodio, así obtenido, se reviste sin o después de un secado posterior, a una temperatura del lecho fluidizado en el intervalo de  $T_{NT}$  a  $T_U$ , o porque (c) se reviste el percarbonato de sodio en forma de granulado producido a  $T_G$  sin secado posterior y se continúa secando a una temperatura del lecho fluidizado  $T_{UNT}$ , en donde  $T_{UNT}$  es al menos  $20^\circ\text{C}$  mayor que  $T_G$ .

Las reivindicaciones subordinadas se dirigen a formas de realización preferidas del procedimiento de acuerdo con la invención.

Otro objeto de la invención se refiere a percarbonato de sodio revestido, en forma de granulado, con un contenido en  $\text{Mg}^{2+}$  en el núcleo de  $100$  a  $1000$  ppm y un revestimiento a base de uno o varios componentes del revestimiento formadores de hidratos de la serie sulfato de sodio, sosa, bicarbonato de sodio y sulfato de magnesio, que se puede obtener mediante un procedimiento de granulación por pulverización en lecho fluidizado de acuerdo con la invención, caracterizado por un valor TAM menor que  $3 \mu\text{W/g}$  medido después de  $48$  h a  $40^\circ\text{C}$ .

Conforme a la patente EP 0 716 640 calificada al comienzo, la granulación por pulverización en lecho fluidizado tiene lugar a una temperatura del lecho fluidizado en el intervalo de  $40$  a  $95^\circ\text{C}$  y, preferiblemente, de  $50$  a  $70^\circ\text{C}$ . Este documento enseña, además, que el granulado de pulverización en lecho fluidizado de percarbonato de sodio se retira con una humedad entre  $2$  y  $10\%$  en peso del equipo del lecho fluidizado y, según se requiera, se seca posteriormente o, con el fin de aumentar la estabilidad, se aporta a un tratamiento posterior. La expresión "secado posterior" se entiende de manera que durante este tiempo no se inyecta disolución de pulverización alguna en el lecho fluidizado. De este documento no se puede deducir sugerencia alguna de que el secado posterior tenga que tener lugar a una temperatura elevada. Un revestimiento de percarbonato de sodio en un lecho fluidizado es un "tratamiento posterior" de este tipo. Con ello, este documento no ofrece al experto en la materia indicio alguno, antes del revestimiento del granulado de pulverización en lecho fluidizado, de secar a éste posteriormente, más bien dispondría una etapa de secado al término del proceso general, es decir, llevar a cabo el secado después del revestimiento del granulado en un lecho fluidizado. Sorprendentemente, se encontró entonces que el valor TAM de percarbonato de sodio revestido, en forma de granulado, se puede reducir esencialmente debido a que antes del revestimiento del percarbonato de sodio en forma de granulado obtenido mediante granulación por pulverización en lecho fluidizado se seca posteriormente a temperatura elevada. Mediante un secado adicional a continuación del revestimiento puede alcanzarse una reducción ulterior del valor TAM, siendo suficiente, en relación con el escaso espesor de capa del revestimiento, por lo general, un secado muy breve.

La etapa de granulación del procedimiento de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo en una o en varias etapas. En el caso de un modo de proceder en una etapa, los reaccionantes se inyectan en el lecho fluidizado, manteniendo una temperatura del lecho fluidizado  $T_G$  en el intervalo de  $45$  a  $75^\circ\text{C}$ , preferiblemente de  $55$  a  $75^\circ\text{C}$ , con

evaporación simultánea de agua. La inyección puede tener lugar por medio de una o varias toberas de pulverización. De manera particularmente preferida, los reaccionantes se inyectan en el reactor de lecho fluidizado utilizando una boquilla de 3 ó 4 sustancias, por ejemplo conforme al documento EP 0 716 640 B1 o EP 0 787 682. Para la producción del percarbonato de sodio no revestido, en forma de granulado, se adecuan reactores de lecho fluidizado habituales con o sin una expulsión clasificatoria del granulado. De acuerdo con una forma de realización preferida, en el caso del reactor se trata de un canal de evacuación que puede estar subdividido en varias cámaras y en cuyas paredes laterales están dispuestas las toberas.

De acuerdo con una primera forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, en la que la granulación por pulverización en lecho fluidizado se lleva a cabo manteniendo esencialmente una temperatura del lecho fluidizado, a la etapa de granulación (i) se une un secado posterior a una temperatura  $T_{NT}$ , que es mayor que  $T_G$ , durante la cual no se inyectan reaccionantes adicionales en forma de una disolución acuosa. Durante este secado posterior, disminuye el valor TAM. Preferiblemente, el secado posterior tiene lugar a una temperatura del lecho fluidizado  $T_{NT}$  en el intervalo de mayor que 75 a 95°C, en particular  $90 \pm 5^\circ\text{C}$ . Preferiblemente,  $T_{NT}$  es de 10 a 30°C, en particular de 20 a 30°C mayor que  $T_G$ .

Un secado posterior de este tipo conduce a una mayor disminución del valor TAM que un secado posterior solo del percarbonato de sodio revestido, en forma de granulado. De acuerdo con una forma de realización alternativa del procedimiento de acuerdo con la invención, la etapa (i) no tiene lugar a una temperatura  $T_G$  esencialmente constante, sino en dos o más etapas con una temperatura creciente del lecho fluidizado  $T_{G1}$ ,  $T_{G2} \dots T_{Gn}$ , en donde  $T_{Gn}$  es mayor que  $T_{G1}$ . Convenientemente, la diferencia de temperaturas entre  $T_{G1}$  y  $T_{Gn}$  es de 10 a 40°C, en particular de 20 a 30°C. De manera particularmente preferida, la producción del granulado de pulverización en lecho fluidizado tiene lugar en dos etapas, a una temperatura del lecho fluidizado  $T_{G1}$  de  $70 \pm 5^\circ\text{C}$  y una temperatura del lecho fluidizado  $T_{G2}$  ( $= T_{Gn}$ ) de  $90 \pm 5^\circ\text{C}$ . La segunda etapa tiene lugar cuando haya tenido lugar al menos la mitad de la constitución del granulado. Convenientemente, al menos 2/3 de la masa del granulado se generan en una primera etapa y menos de 1/3 de la masa se genera en una segunda etapa o etapas ulteriores. Se comprobó que en esta forma de realización, la pérdida en oxígeno activo es menor que cuando la constitución del granulado tiene lugar desde el principio a una temperatura mayor del lecho fluidizado. Al mismo tiempo, en la forma de realización de acuerdo con la invención se obtienen granulados con un valor TAM más bajo. El granulado obtenido mediante granulación por pulverización en lecho fluidizado en dos o más etapas puede ser secado posteriormente, en caso necesario, también a una temperatura  $T_{NT}$ , en donde en este caso  $T_{NT}$  es igual a o mayor que la que corresponde a la última etapa de temperatura de la granulación por pulverización en lecho fluidizado; por consiguiente, en el caso de una granulación por pulverización en lecho fluidizado en dos etapas,  $T_{NT}$  es igual a o mayor que  $T_{G2}$  o  $T_{Gn}$ .

La duración del secado posterior en el caso de una granulación por pulverización en una etapa y, en caso necesario, también en varias etapas, se orienta según el contenido en humedad residual deseado, así como, en particular, según la disminución deseada del valor TAM. Habitualmente, la duración del secado posterior se encuentra en el intervalo de 1 a 60 min, preferiblemente en el intervalo de 15 a 45 min y, de manera particularmente preferida, en torno a 30 min. La duración óptima del secado posterior, que depende también de los parámetros de funcionamiento del reactor de lecho fluidizado, se puede calcular fácilmente mediante algunos ensayos previos orientativos.

El revestimiento del granulado pulverizado en lecho fluidizado tuvo lugar, habitualmente, a una temperatura del lecho fluidizado  $T_U$  en el intervalo de 35 a 100°C, en particular de 40 a 90°C y, de manera particularmente preferida, a 40 hasta 70°C. El revestimiento puede tener lugar en una o en varias capas, en donde en cada caso una disolución acuosa que contiene uno o varios componentes de revestimiento se pulveriza sobre el granulado en lecho fluidizado de percarbonato de sodio previamente formado con evaporación simultánea del agua incorporada. En el caso de los componentes del revestimiento se trata de sales inorgánicas formadoras de hidratos tales como sulfato de magnesio, sulfato de sodio, sosa y bicarbonato de sodio, y combinaciones de estas sales; componentes de revestimiento adecuados son también boratos y formadores de complejos de quelatos. De acuerdo con una forma de realización preferida, el percarbonato de sodio revestido, en forma de granulado, contiene hasta 10% en peso de componente o componentes de revestimiento, preferiblemente en torno a 5% en peso.

En la medida en que se desee en relación con una disminución adicional del valor TAM, es conveniente secar posteriormente el granulado de pulverización en lecho fluidizado revestido a una temperatura del lecho fluidizado  $T_{UNT}$ . Habitualmente, en este caso, la temperatura  $T_{UNT}$  es igual a o mayor que  $T_U$  y mayor que  $T_G$ . Dado que el espesor de capa de revestimiento es, generalmente, muy pequeño, basta con secar posteriormente el material revestido durante unos pocos minutos, por ejemplo de 2 a 10 min, cuando el núcleo ya haya sido secado posteriormente de acuerdo con la invención. Cuando  $T_U$  ya sea de forma significativa, por ejemplo de 10 a 30°C mayor que  $T_G$  o  $T_{Gn}$ , puede renunciarse a un secado posterior.

De acuerdo con otra forma de realización de acuerdo con la invención, a la producción del granulado se une directamente el revestimiento del mismo con un material de revestimiento, en donde la temperatura del lecho

fluidizado durante la producción del granulado es  $T_G$  y durante el revestimiento es  $T_U$ . En esta forma de realización, el percarbonato de sodio revestido en forma de granulado se seca posteriormente a una temperatura del lecho fluidizado  $T_{UNT}$  tal que es al menos  $10^\circ\text{C}$ , preferiblemente  $20$  a  $30^\circ\text{C}$  mayor que la temperatura  $T_G$  o  $T_{Gn}$ . En esta forma de realización, la duración del secado posterior se encuentra, por lo general, en  $10$  a  $60$  min.

La disolución de peróxido de hidrógeno utilizada durante la producción del granulado, así como la disolución o suspensión acuosa de sosa pueden contener estabilizadores habituales. En particular, la disolución o suspensión de sosa contiene vidrio soluble, y la disolución acuosa de peróxido de hidrógeno contiene una sal de magnesio y, eventualmente, otros estabilizadores. De manera particularmente preferida, la disolución de peróxido de hidrógeno contiene una sal de magnesio en una cantidad tal que el percarbonato de sodio revestido contiene  $100$  a  $1000$  ppm de  $\text{Mg}^{2+}$ . Se comprobó que mediante la adición de una sal de magnesio se puede reducir de forma notoria el valor TAM – véase la solicitud de patente DE 100 48 514.6.

Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención es posible obtener percarbonato de sodio revestido, en forma de granulado, con un valor TAM muy bajo. Tal como se desprende de los ejemplos, también es posible proporcionar percarbonato de sodio revestido con un valor TAM inferior a  $3 \mu\text{W/g}$ . Valores TAM bajos de este tipo no se podían obtener según los procedimientos previamente conocidos.

El procedimiento de acuerdo con la invención, así como los productos que resultan del mismo, se explican con ayuda de los siguientes ejemplos.

#### Ejemplos

Descripción general de la granulación por pulverización en lecho fluidizado, y revestimiento así como secado

La granulación por pulverización en lecho fluidizado (etapa i) se llevó a cabo de manera correspondiente al documento EP 0 716 640 B1 en un granulador de lecho fluidizado de laboratorio. Los reaccionantes, es decir, la disolución de sosa y la disolución de peróxido de hidrógeno se pulverizaron por medio de una tobera de pulverización de tres sustancias en una capa de lecho inicial a base de núcleos de sosa (en lugar de percarbonato de sodio) con un diámetro pequeño del grano. El aire de fluidización calentado (aprox.  $200^\circ\text{C}$ ) se aspiró a través de un ventilador (aprox.  $160 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ). Se realizó la pulverización hasta que se había alcanzado un diámetro medio del grano de  $500 \mu\text{m}$ . La proporción de sosa procedente de la capa de lecho inicial en el granulado de pulverización en lecho fluidizado era menor que  $10\%$ . Las cantidades de producto en el lecho fluidizado se mantuvieron aproximadamente constantes en  $5 \text{ kg}$  durante el ensayo mediante tomas periódicas de partes. El rendimiento de los e ductos correspondía a  $5 \text{ kg}$  de percarbonato de sodio. La sosa se empleó en forma de una disolución acuosa al  $30\%$  en peso con vidrio soluble como estabilizador, el peróxido de hidrógeno en forma de una disolución acuosa al  $43,5\%$  en peso. En la medida en que en calidad de estabilizador se utilizara  $\text{Mg}^{2+}$ , la adición tuvo lugar como  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  a la disolución de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . La relación molar de sosa a  $\text{H}_2\text{O}_2$  se ajustó a  $1:1,58$ .

En la medida en que el granulado se secaa posteriormente antes del revestimiento, el secado tiene lugar en el granulador de lecho fluidizado.

Después de haber alcanzado el tamaño del grano objetivo en la granulación por pulverización en lecho fluidizado, se procedió al revestimiento sin o después del secado posterior en otro reactor de pulverización en lecho fluidizado con sulfato de sodio al  $5\%$  y, en la medida que se indicara, se secó posteriormente.

Las temperaturas del lecho fluidizado, los contenidos en oxígeno activo  $O_a$ , los valores TAM (determinados a  $40^\circ\text{C}$  y durante  $48 \text{ h}$ ) y las particularidades se pueden deducir de la siguiente Tabla 1.  $T_G$  representa la temperatura del lecho fluidizado en la formación del granulado,  $T_U$  representa la temperatura en el revestimiento,  $T_{NT}$  representa la temperatura en el secado posterior del granulado antes del revestimiento,  $T_{Gn}$  representa la temperatura de la segunda etapa de granulación, y  $T_{UNT}$  representa la temperatura en el secado posterior del granulado revestido.

Tabla 1

Ejemplo nº	Temperatura del lecho fluidizado $^\circ\text{C}$				$O_a$ (%)	TAM ( $\mu\text{W/g}$ )	Observaciones
	$T_G^{1)}$	$T_{NT}^{2)}$	$T_U^{3)}$	$T_{UNT}^{3)}$			
1	68- 70	-	$70 \rightarrow 60$	68 - 70	13,1	11,3	n.i.
2	88 - 90	-	$70 \rightarrow 60$	68 - 70	12,5	6,8	n.i.
3	68 - 70	88 - 90	$70 \rightarrow 60$	-	12,8	6,4	i.
4	68 - 70	88 - 90	$70 \rightarrow 60$	88 - 90	12,8	4,8	i.
5	68 - 70	-	$70 \rightarrow 60$	68 - 70	13,1	5,1	n.i.: Mg-establ.

6	68 - 70	-	70 → 60	88 - 90	13,1	3,6	i.: Mg-establ.
7	68 -70	88 - 90	70 → 60	-	12,8	3,6	i.: Mg-establ.
8		88 - 90	70 → 60	88 - 90	12,8	2,9	i.: Mg-establ.
1) duración de la granulación: aprox. 3 h 2) duración del secado posterior del granulado: aprox. 0,5 h 3) duración del secado posterior del granulado revestido: 0,5 h i. de la invención n.i. no de la invención Mg-establ. estabilizado con 1000 ppm de $Mg^{2+}$ *) temperatura de inicio 70 °C / temperatura durante el revestimiento, aprox. 60°C							

Los Ejemplos 1 y 2 no de la invención muestran que, mediante el aumento de la temperatura del lecho fluidizado  $T_G$ , se reduce ciertamente el valor TAM, pero al mismo tiempo se produce una caída significativa del contenido en oxígeno activo  $O_a$ . La caída en  $O_a$  se puede mantener dentro de unos estrechos límites en la realización de acuerdo con la invención, tal como se deduce de la comparación con los Ejemplos 3 y 4; adicionalmente, se continúa reduciendo el valor TAM cuando el granulado se seca posteriormente antes del revestimiento, siendo  $T_{NT}$  mayor que  $T_G$  - véase el Ejemplo 3. Una disminución ulterior del valor TAM se alcanza mediante un secado posterior adicional del granulado revestido, cuando  $T_{UNT}$  es mayor que  $T_U$  - véase el Ejemplo 4. Mediante la estabilización del núcleo del granulado de percarbonato de sodio con magnesio se continúa reduciendo el valor TAM - véanse los Ejemplos 5 a 8. También aquí se produce una disminución adicional del valor TAM cuando después de la formación del granulado, es decir antes del revestimiento, y/o después del revestimiento se proceda a un secado posterior a una temperatura elevada -  $T_{NT}$  y  $T_{UNT}$  son mayores que  $T_G$  y  $T_U$ .

#### Ejemplo 9

En este caso, la granulación se llevó a cabo en dos etapas, en donde 5/6 de la formación del granulado tuvieron lugar a  $T_G$  y 1/6 a  $T_{GNT}$ , en donde  $T_{GNT}$  era mayor que  $T_G$ . Mediante este aumento de la temperatura se consigue un efecto de secado posterior con un lavado ulterior simultáneo del grano del granulado, reduciéndose el valor TAM sin una mayor pérdida en oxígeno activo. Un secado posterior ulterior a  $T_{NT}$ , en donde  $T_{NT} > T_G$ , condujo a una disminución ulterior del valor TAM. La Tabla 2 muestra los resultados. Los productos conforme a 9.2 y 9.3 se revistieron de manera conocida con 5% de  $Na_2SO_4$ , y los datos en la Tabla 2 se refieren a granulado no revestido y no estabilizado con Mg.

Tabla 2

Ejemplo n°	Duración de la granulación (min)	Temperatura del lecho fluidizado °C				
		$T_G$	$T_{GNT}$	$T_{NT}$	$O_a$ (%)	TAM ( $\mu W/g$ )
9.1	150	70	-	-	13,5	9.1
9.2	30	-	90	-	13,6	6.2
9.3	30	-	-	90	13,4	5.1

## REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la producción de percarbonato de sodio revestido, en forma de granulado, que comprende (i) producción de percarbonato de sodio revestido, en forma de granulado, mediante granulación por pulverización en lecho fluidizado, pulverizándose una disolución o suspensión acuosa de carbonato de sodio y una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno en la relación molar de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a  $\text{H}_2\text{O}_2$  en el intervalo de 1 a 1,4 hasta 1 a 1,8 en un lecho fluidizado que contiene partículas de percarbonato de sodio, y, al mismo tiempo, evaporando agua, y (ii) revestimiento del percarbonato de sodio en forma de granulado mediante pulverización de al menos una disolución acuosa que contiene uno o varios componentes de revestimiento en un lecho fluidizado, con la evaporación simultánea de agua, caracterizado porque
- (a) la granulación por pulverización en lecho fluidizado se lleva a cabo a una temperatura del lecho fluidizado  $T_G$  en el intervalo de 45 a 75°C, el percarbonato de sodio en forma de granulado se seca posteriormente, antes del revestimiento, a una temperatura del lecho fluidizado  $T_{NT}$  en el intervalo de 60 a 100°C, en donde  $T_{NT}$  es mayor que  $T_G$ , y el revestimiento se lleva a cabo a una temperatura del lecho fluidizado de  $T_U$  en el intervalo de 35 a 100°C, o porque
- (b) la granulación por pulverización en lecho fluidizado se lleva a cabo al menos en dos etapas, en donde la temperatura del lecho fluidizado  $T_{G1}$  en el intervalo mencionado para  $T_G$ , y la temperatura del lecho fluidizado  $T_{Gn}$  en la/ las etapas subsiguientes se encuentra en el intervalo para  $T_{NT}$ ,  $T_{GnT}$  es mayor que  $T_G$ , y durante la primera etapa se han formado al menos dos tercios de la masa del granulado, y el granulado de percarbonato de sodio, así obtenido, se reviste sin o después de un secado posterior, a una temperatura del lecho fluidizado en el intervalo de  $T_U$ , o porque
- (c) se reviste el percarbonato de sodio en forma de granulado producido a  $T_G$  sin secado posterior a  $T_U$  y se continúa secando a una temperatura del lecho fluidizado  $T_{UNT}$ , en donde  $T_{UNT}$  es al menos 10°C mayor que  $T_G$ .
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la granulación se lleva a cabo a una temperatura del lecho fluidizado  $T_G$  en el intervalo de 55 a 75°C y el secado posterior se lleva a cabo a una temperatura del lecho fluidizado  $T_{NT}$  en el intervalo de mayor que 75 a 95°C.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el secado posterior se lleva a cabo durante un tiempo de permanencia del granulado en el lecho fluidizado en el intervalo de 15 a 45 minutos.
- 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el producto en forma de granulado, revestido, procedente de la etapa (ii) se seca posteriormente a una temperatura del lecho fluidizado  $T_{UNT}$  en el intervalo de 75 a 95°C.
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque para la producción del granulado de percarbonato de sodio se emplean  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  en una relación molar en el intervalo de 1 a 1,5 hasta 1 a 1,6.
- 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la granulación por pulverización en lecho fluidizado y el secado posterior del granulado de percarbonato de sodio no revestido se lleva a cabo en un canal de evacuación subdividido en varias cámaras, y el revestimiento así como, en caso necesario, el secado posterior del percarbonato de sodio en forma de granulado revestido se lleva a cabo en una o varias cámaras del canal de evacuación dispuestas a continuación o en un reactor de lecho fluidizado separado, dispuesto a continuación del canal de evacuación.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el percarbonato de sodio en forma de granulado, secado posteriormente, se reviste en una o varias capas con un material de revestimiento que contiene sulfato de sodio, en el que la capa de revestimiento más externa contiene sulfato de sodio como componente principal, y la cantidad total de revestimiento es menor que 10% en peso referida al percarbonato de sodio revestido.
- 8.- Percarbonato de sodio revestido, en forma de granulado, con un contenido en  $\text{Mg}^{2+}$  en el núcleo de 100 a 1000 ppm y un revestimiento a base de uno o varios componentes de revestimiento formadores de hidratos de la serie sulfato de sodio, sosa, bicarbonato de sodio y sulfato de magnesio, el cual se puede obtener mediante un procedimiento de granulación por pulverización en lecho fluidizado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por un valor TAM menor que 3  $\mu\text{W/g}$ , medido después de 48 h a 40°C.