

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 268 170 B2

(12)

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Entscheidung über den
Einspruch:
02.10.1996 Patentblatt 1996/40

(51) Int Cl.⁶: **C11D 3/39**

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:
04.08.1993 Patentblatt 1993/31

(21) Anmeldenummer: **87116481.0**

(22) Anmeldetag: **07.11.1987**

(54) **Lagerbeständiges Bleichmittelgemisch mit verbessertem Lösungsvermögen**

Bleaching composition with a constant shelf-life and with improved solution ability

Composition de blanchiment stable dans le magasin avec une puissance de solution améliorée

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL

(30) Priorität: **15.11.1986 DE 3639115**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.05.1988 Patentblatt 1988/21

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft
auf Aktien
40191 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:
• **Wilsberg, Heinz-Manfred
D-5000 Köln (DE)**

- **Puchta, Rolf, Dr.
D-5657 Haan (DE)**
- **Jacobs, Jochen, Dr.
D-5600 Wuppertal (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 240 057 EP-B- 0 053 859
EP-B- 0 163 417 GB-A- 2 015 050
US-A- 3 671 439 US-A- 4 064 062
US-A- 4 283 302 US-A- 4 338 210

- **CHEMICAL ABSTRACTS Band 103, Nr. 16, 21.
Oktober 1985, Seite 111, Zusammenfassung Nr.
125396k, Columbus, Ohio, USA; & JP-A-8560198
(UNILEVER N.V.)06.04.1985**

EP 0 268 170 B2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Bleichmittelgemisch, das vom Verbraucher bei Bedarf einem Waschmittel zugesetzt bzw. zusätzlich einer Waschlauge zugesetzt werden kann, um die Bleichwirkung während der Waschbehandlung, insbesondere im Temperaturbereich zwischen 30 °C und 60 °C zu erhöhen.

Es sind Bleichmittel bekannt, die aus einer Kombination eines Perhydrates, insbesondere Natriumperborat, mit einem Bleichaktivator bestehen, wobei unter einem Bleichaktivator solche hydrolysierbaren Verbindungen zu verstehen sind, die mit dem Perhydrat in wäßriger Lösung Persäuren bilden. Da Gemische der beiden Komponenten bereits in Gegenwart geringer Mengen von Luftfeuchtigkeit miteinander reagieren und somit Aktivitätsverluste erleiden, ist es erforderlich, die Pulverpartikel der Einzelkomponenten möglichst räumlich voneinander zu trennen, was durch Vermischen mit größeren Anteilen an pulverförmigen Verschnitt- bzw. Verdünnungsmitteln und/oder Umhüllen einer der beiden Komponenten erfolgen kann. Sofern die Komponenten einem Waschmittel zugesetzt werden, kann dieses bereits als Trenn- und Verschnittmittel wirken. Es besteht dann jedoch für den Verbraucher nicht mehr die Möglichkeit, die Bleichkomponente individuell nach den jeweiligen Erfordernissen zu dosieren oder, beispielsweise beim Waschen hochempfindlicher Textilien, ganz auf eine Bleichkomponente zu verzichten.

Das Umhüllen einer der Bleichkomponenten ist ein verhältnismäßig aufwendiges Verfahren. Außerdem können einzelne Hüllmittel die Auflösung und Freisetzung der Bleichkomponente in kaltem oder mäßig warmem Wasser verzögern oder erschweren. Weiterhin hat sich gezeigt, daß übliche Trenn- und Verschnittmittel, beispielsweise Natriumsulfat, Natriumcarbonat oder Dinatriumhydrogenphosphat, erhebliche Nachteile aufweisen, unabhängig davon, ob sie in wasserfreier, teilhydratisierter oder vollständig hydratisierter Form vorliegen. Die kristallwasserhaltigen Salzgemische neigen zum Verklumpen, wenn bei der Lagerung oder dem Transport Temperaturen von 30 °C bis 35 °C erreicht bzw. überschritten werden. Kristallwasserfreie Gemische sind zwar lagerstabil, neigen aber in den Einspülkästen üblicher Haushaltswaschmaschinen zu Anbackungen und Klumpenbildung mit der Folge, daß diese Anteile in den Einspülkammern verbleiben.

Gegenstand der Erfindung, mit der diese Nachteile vermieden werden können, ist ein lagerbeständiges, pulverförmiges Bleichmittelgemisch mit verbessertem Lösungsvermögen, enthaltend eine Peroxo-Verbindung, einen als Persäurevorläufer wirkenden Bleichaktivator und ein wasserlösliches Trenn- und Verschnittmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es aus einem innigen Gemisch folgender Inhaltsstoffe besteht:

- a) 5 bis 35 Gew.-% Natriumperborat in Form des Monohydrats oder Tetrahydrats,
- b) 5 bis 30 Gew.-% Tetraacetylenylendiamin,
- c) 90 bis 50 Gew.-% mindestens einer der folgenden wasserlöslichen phosphatfreien Verbindungen:
 - i) ein kristallwasserfreies oder kristallwasserhaltiges Salz, das keine Phasenumwandlung im Bereich von + 1 °C bis + 45 °C erleidet, unter Aussehlüß von Natriumchlorid und Borax,
 - ii) Harnstoff,
 - iii) ein Gemisch der unter (i) und (ii) bezeichneten Stoffe mit wasserfreiem Natriumsulfat bis zu einem Gewichtsverhältnis von mehr als 3 : 2,
- d) 0 bis 15 Gew.-% an Waschmittelbestandteilen aus der Klasse der synthetischen Tenside und/oder Sequestrierungsmittel,

mit der Maßgabe, daß die mittlere Korngröße der Bestandteile (a) bis (c) 0,1 bis 0,6 mm beträgt und der Anteil an Partikeln mit einer Korngröße von mehr als 1,6 mm weniger als 1 Gew.-% beträgt. Das Natriumperborat liegt bevorzugt als Monohydrat vor und ist vorzugsweise in Mengen von 10 bis 30 Gew.-% und insbesondere von 15 bis 25 Gew.-% anwesend. Seine mittlere Korngröße beträgt im allgemeinen 0,2 bis 0,6 mm, wobei der Anteil an staubförmigem bis feinkörnigem Perborat mit einer Teilchengröße von unter 0,1 mm weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 1 Gew.-% betragen soll. Ferner soll der Gehalt des eingesetzten Perborats an Partikeln mit einer Korngröße von mehr als 0,8 mm nicht mehr als 10 Gew.-% und mit mehr als 1,6 mm nicht mehr als 1 Gew.-% betragen. Gut geeignete Kornfraktionen bestehen zu 85 bis 100 % aus Teilchen der Größe 0,1 bis 0,8 mm.

Das Tetraacetylenylendiamin (TAED) ist in Mengen von 5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% und insbesondere 15 bis 23 Gew.-% anwesend. Sofern das Perborat als Tetrahydrat eingesetzt wird, beträgt das Gewichtsverhältnis TAED zu Perborat zweckmäßigerweise 1 : 1 bis 1 : 5. Das Gewichtsverhältnis von TAED zu Perborat-monohydrat beträgt zweckmäßigerweise 5 : 3 bis 1 : 2, vorzugsweise 1,5 : 1 bis 1 : 1,5. Die mittlere Teilchengröße des TAED soll vorzugsweise nicht mehr als 0,5 mm, insbesondere nicht mehr als 0,4 mm betragen. Vorzugsweise enthält das eingesetzte TAED weniger als 10 Gew.-% an Teilchen mit einer Korngröße über 0,6 mm und weniger als 1 Gew.-% an Teilchen mit einer Korngröße über 0,8 mm. Hinsichtlich des Gehalts an Feinanteilen, d. h. solchen mit weniger als 0,1 mm, bestehen keine engen Grenzen, vielmehr ergeben sich diese lediglich hinsichtlich der Verarbeitbarkeit

derartiger feinteiliger Produkte. Hierin ist ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Produkte zu sehen. Es lassen sich auf diese Weise auch staubförmige bzw. aus technischen Produkten durch Absieben der Feinanteile gewonnene Chargen verwenden. Es galt bisher, daß für die Stabilität TAED-haltiger Bleichmittelgemische der Aktivator vorteilhaft in granulierter, grobkörniger Provenienz vorliegen müsse, um eine möglichst hohe Lagerstabilität zu erzielen. Überraschend hat sich gezeigt, daß es im Falle der erfindungsgemäßen Gemische weder einer Granulierung noch einer Abtrennung staubförmiger TAED-Anteile bedarf. Hinzu kommt, daß sich das sehr feinteilige TAED leicht in der Waschlauge verteilt und nicht, wie im Falle grobkörniger Teilchen, auf den Boden des Waschbehälters bzw. der Außentrommel der Waschmaschine absinkt und somit nicht mehr für den Bleichprozeß zur Verfügung steht.

Das TAED kann auch in granulierter Form vorliegen, sofern diese Granulate aus entsprechend feinkörnigem TAED und einem in Wasser leicht löslichen Granulierungsmittel besteht, so wie dies z. B. in der EP-C 0 037 026 beschrieben ist. Das Granulierungsmittel besteht in diesem Falle aus Celluloseethern in Anteilen von unter 10 %, bezogen auf TAED-Granulat. Mit Vorteil wird in diesem Falle ein TAED-Granulat eingesetzt, das aus Agglomeraten mit einer Größe von 0,01 mm bis 0,8 mm, vorzugsweise 0,05 mm bis 0,6 mm besteht.

Als Komponente (c) kommen wasserlösliche, phosphatfreie Salze in Frage, die im Bereich von + 1 °C bis + 45 °C kein Kristallwasser binden oder abgeben bzw. in diesem Bereich nicht schmelzen. Hierzu zählen Natriumnitrat, Natriumacetat-trihydrat und deren Gemische. Als weiteres gut geeignetes Verschnittmittel kommt Harnstoff in Frage. Weiterhin können die genannten Stoffe bis zu einem Gehalt von höchstens 40 Gew.-%, vorzugsweise bis höchstens 30 Gew.-% (bezogen auf das Gemisch der Trenn- und Verschnittmittel) mit wasserfreiem Natriumsulfat verschnitten werden. Höhere Gehalte an wasserfreiem Natriumsulfat führen zu einem sehr schlecht einspülbaren Produkt und sind daher zu vermeiden. Ebenso führen kristallwasserhaltige Salze, die in dem angegebenen Temperaturbereich eine Phasenumwandlung erleiden, wie kristallisiertes Natriumsulfat und kristallisierte Soda, zu verschlechterten Pulvereigenschaften und sind daher als Zusätze zu vermeiden.

Als besonders geeignete Trennmittel haben sich solche erwiesen, die im Temperaturbereich von 5 °C bis 20 °C eine Löslichkeit von mehr als 30 g/100 g Wasser besitzen. Hierzu zählen insbesondere Harnstoff und Natriumacetat-trihydrat.

Die mittlere Korngröße der Komponente (c) liegt vorteilhaft zwischen 0,1 mm und 0,6 mm, wobei der Anteil von Teilchen mit einer Korngröße von über 1,6 mm weniger als 1 Gew.-% beträgt. Der Anteil von Teilchen mit einer Korngröße von unter 0,01 mm beträgt vorteilhaft weniger als 2 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 1 Gew.-%.

Die Herstellung der Mittel erfolgt durch einfaches Vermischen der Bestandteile, wobei es vorteilhaft ist, daß TAED und Perboratmonohydrat nicht ohne Anwesenheit des Trenn- und Verschnittmittels unmittelbar mit einander vermischt werden. Zweckmäßigerweise geht man so vor, daß man die 3 Komponenten in einem Arbeitsgang gleichzeitig vermischt oder daß man entweder eine der Komponenten (a) und (b) mit der Komponente (c) vermischt und dann die fehlende Komponente hinzufügt. Das Mischen kann unter Zuhilfenahme üblicher mechanischer Mischvorrichtungen kontinuierlich oder chargenweise erfolgen.

Als fakultative Komponente (d) eignen sich bekannte anionische und nichtionische Tenside vom Typ der Sulfonate, Sulfate und Polyglykoletheraddukte, beispielsweise Alkylbenzolsulfonate mit linearen C₁₀₋₁₃-Alkylresten, Alphasulfosäuren und -säureester mit 12 bis 18 C-Atomen im Fettsäurerest, Alkylsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen sowie Ethoxylate von linearen oder methylverzweigten Alkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen und 2 bis 20 Ethylenglykolethergruppen. Als Sequestrierungsmittel kommen insbesondere Aminogruppen enthaltende Phosphonsäuren in Form der wasserlöslichen Salze, wie Aminotri(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetra-(methylenphosphonsäure), Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) sowie deren höhere Homologen in Frage. Sie liegen üblicherweise als Natriumsalze vor. Weitere geeignete Sequestrierungsmittel sind Homo- und Copolymere der Acryl-, Methacryl- und Maleinsäure, beispielsweise ein Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer im Verhältnis 5 : 1 bis 1 : 1, die ebenfalls im allgemeinen in Form der Na-Salze vorliegen. Der Anteil der Tenside kann beispielsweise 0 bis 12 Gew.-% und der Anteil der Sequestrierungsmittel 1 bis 3 Gew.-% betragen. Die mittlere Korngröße der fakultativen Bestandteile entspricht zweckmäßigerweise der mittleren Korngröße der Bestandteile (a) bis (c). Diese Zusätze können das Reinigungsvermögen und im Falle der Sequestrierungsmittel in gewissem Maße auch die Lagerbeständigkeit der Mittel steigern. Auf das Einspülverhalten sind sie ohne nennenswerten Einfluß.

Die erfindungsgemäßen Gemische zeichnen sich durch eine gute Lagerbeständigkeit und insbesondere ein sehr gutes und rückstandsfreies Einspülvermögen in üblichen Haushaltswaschmaschinen aus. Der eingespülte Bleichaktivator verteilt und löst sich schnell und gleichmäßig in der Waschflotte und garantiert somit ein gutes Bleichergebnis.

Beispiele

In einem mit rotierenden Pflugschaufeln ausgerüsteten Mischer wurden folgende Bestandteile zusammengemischt (in Gew.-%):

EP 0 268 170 B2

	Beispiele		Vergleich	
Bestandteil	1	2	A	B
Harnstoff	61	41	-	21
Natriumsulfat, wasserfrei	-	20	61	40
TAED	19	19	19	19
NaBO ₃ H ₂ O	20	20	20	20

Siebanalyse (> bedeutet größer als, < kleiner als)

	>1,6	>0,8	>0,4	>0,2	>0,1	<0,1 mm
Harnstoff	-	0,3	9,4	39,3	33,5	17,5
Natriumsulfat	-	0,4	7,9	36,4	36,1	19,3
TAED	-	0,1	11,3	58,1	24,9	5,6
NaBO ₃ H ₂ O	-	0,1	42,1	55,4	2,2	0,1

Die Gemische wiesen folgende Schüttgewichte auf:

Beispiel 1 = 645 g/l; Beispiel 2 = 640 g/l; Vergleich A = 600 g/l; Vergleich B = 590 g/l.

Die trockenen Gemische waren gut rieselfähig und erlitten in abgepacktem Zustand bei Lagertemperaturen zwischen 20 °C und 35 °C innerhalb von 6 Wochen keinen Aktivitätsverlust.

Das Einspülverhalten des Bleichmittels wurde mittels einer Haushaltswaschmaschine (ZANUSSI 285) getestet, und zwar wurden abgemessene Mengen des Bleichgemisches bzw. eines pulverförmigen Haushaltswaschmittel in verschiedener Reihenfolge in den Einspülkasten überführt und die Maschine gestartet. Der Wasserzulauf betrug 10 Liter (7,5 Liter pro Minute). Danach wurde das im Einspülkasten verbliebene Material entfernt und zurückgewogen.

Versuchsreihe A: 100 g Haushaltswaschmittel eingefüllt
 Versuchsreihe B: 100 g Bleichmittel eingefüllt
 Versuchsreihe C: zuerst 100 g Waschmittel, dann 33 g Bleichmittel eingefüllt
 Versuchsreihe D: zuerst 33 g Bleichmittel, dann 100 g Waschmittel eingefüllt.

In der folgenden Tabelle ist angegeben, nach welchen Mengen an einlaufendem Wasser bereits eine vollständige Einspülung erfolgt war bzw. wieviel Gramm an Substanz im Einspülkasten nach Zulauf von 10 Liter Wasser zurückgeblieben waren. Jeder Versuch wurde 5mal durchgeführt und der Mittelwert gebildet. Die Ergebnisse belegen die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Gemische.

	Beispiel 1		Beispiel 2	
Versuchsreihe	Liter	Gramm	Liter	Gramm
A	2,5	0	2,5	0
B	4,5	0	6,5	0
C	3,0	0	3,0	0
D	3,4	0	5,2	0

	Vergleich A		Vergleich B	
	Liter	Gramm	Liter	Gramm
B	-	29,3	-	15,0
C	-	19,3	-	2,0
D	-	24,4	-	12,1

Patentansprüche

1. Lagerbeständiges, pulverförmiges Bleichmittelgemisch mit verbessertem Lösungsvermögen, enthaltend eine Peroxo-Verbindung, einen als Persäurevorläufer wirkenden Bleichaktivator sowie gegebenenfalls Harnstoff, Tenside oder Sequestrierungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es aus einem innigen Gemisch folgender Inhaltsstoffe besteht:

a) 5 bis 35 Gew.-% Natriumperborat in Form des Monohydrats oder Tetrahydrats,

b) 5 bis 30 Gew.-% Tetraacetylenethyldiamin,

c) 90 bis 50 Gew.-% mindestens einer der folgenden wasserlöslichen phosphatfreien Verbindungen:

i) ein kristallwasserfreies oder kristallwasserhaltiges Salz, das keine Phasenumwandlung im Bereich von + 1 °C bis + 45 °C erleidet, unter Ausschluß von Natriumchlorid und Borax,

ii) Harnstoff,

iii) ein Gemisch der unter (i) oder (ii) bezeichneten Stoffe mit wasserfreiem Natriumsulfat in einem Gewichtsverhältnis von mindestens 3 : 2,

d) 0 bis 15 Gew.-% an Waschmittelbestandteilen aus der Klasse der synthetischen Tenside und/oder der Sequestrierungsmittel,

mit der Maßgabe, daß die mittlere Korngröße der Bestandteile (a) bis (c) 0,1 bis 0,6 mm beträgt und der Anteil an Partikeln mit einer Korngröße von mehr als 1,6 mm weniger als 1 Gew.-% beträgt.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (a) aus Perborat-monohydrat besteht.

3. Mittel nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (a) in Anteilen von 10 bis 30 Gew.-%, insbesondere 15 bis 25 Gew.-% vorliegt.

4. Mittel nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (b) in Anteilen von 10 bis 25 Gew.-%, insbesondere von 15 bis 23 Gew.-% vorliegt.

5. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Natriumperborat-monohydrat zu Bestandteil (b) 5 : 3 bis 1 : 2, vorzugsweise 1,5 : 1 bis 1 : 1,5 beträgt.

6. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (c) aus Harnstoff und dessen Gemischen mit wasserfreiem Natriumsulfat bei einem Höchstgehalt an 30 Gew.-% Natriumsulfat, Bezogen auf den Bestandteil (c) besteht.

Claims

1. Storage-stable, pulverulent bleach mixture having improved dissolving properties containing a peroxo compound, a bleach activator acting as a peracid precursor, optionally together with urea, surfactants or sequestrants, characterised in that it consists of an intimate mixture of the following constituents:

a) 5 to 35 wt.% of sodium perborate in monohydrate or tetrahydrate form,

b) 5 to 30 wt.% of tetraacetylenethylenediamine,

c) 90 to 50 wt.% of at least one of the following water soluble, phosphate-free compounds:

i) a salt free from or containing water of crystallisation which does not undergo any phase transition in the range from +1°C to +45°C, with the exception of sodium chloride and borax,

ii) urea,

iii) a mixture of the substances stated in (i) or (ii) with an anhydrous sodium sulphate in a weight ratio of at least 3:2,

d) 0 to 15 wt.% of detergent constituents from the class comprising synthetic surfactants and/or sequestrants,

providing that the average grain size of components (a) to (c) is 0.1 to 0.6 mm and the proportion of particles

having a grain size of greater than 1.6 mm is less than 1 wt.%.

2. A mixture as claimed in claim 1, characterized in that constituent (a) consists of perborate monohydrate.

3. A mixture as claimed in claims 1 and 2, characterized in that constituent (a) is present in quantities of 10 to 30% by weight and more especially in quantities of 15 to 25% by weight.

4. A mixture as claimed in claims 1 and 2, characterized in that constituent (b) is present in quantities of 10 to 25% by weight and more especially in quantities of 15 to 23% to weight.

5. A mixture as claimed in claims 1 to 4, characterized in that the ratio by weight of sodium perborate monohydrate to constituent (b) is from 5:3 to 1:2 and preferably from 1.5:1 to 1:1.5.

6. A mixture as claimed in claim 1, characterized in that constituent (c) consists of urea and mixtures thereof with anhydrous sodium sulfate in which the maximum sodium sulfate content is 30% by weight, based on constituent (c).

Revendications

1. Composition de blanchiment en poudre, stable au stockage à pouvoir dissolvant amélioré, contenant un composé peroxy, un activateur de blanchiment agissant comme précurseur de peracide, ainsi que, le cas échéant, de l'urée, des tensioactifs ou des séquestrants, caractérisée en ce qu'elle est constituée d'un mélange intime des constituants suivants:

- a) 5 à 35 % en poids de perborate de sodium, sous la forme de monohydrate ou de tétrahydrate,
- b) 5 à 30 % en poids de tétraacétyléthylènediamine,
- c) 90 à 50 % en poids d'au moins un des composés sans phosphates, solubles dans l'eau, suivants:

- i) un sel exempt d'eau de cristallisation ou contenant de l'eau de cristallisation, qui ne subit aucune transition de phase dans le domaine de + 1 à + 45 °C, à l'exclusion du chlorure de sodium et du borax,
- (ii) de l'urée,
- (iii) un mélange des substances désignées sous (i) ou (ii) avec du sulfate de sodium anhydre, dans un rapport pondéral d'au moins 3 à 2,

- d) 0 à 15 % en poids de constituants d'agents de lavage appartenant à la classe des tensioactifs synthétiques et/ou des séquestrants,

à la condition que la grosseur de grain moyenne des constituants (a) à (c) atteigne 0,1 à 0,6 mm et que la proportion des particules possédant une grosseur de grain supérieure à 1,6 mm soit inférieure à 1 % en poids.

2. Agent selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composant (a) est constitué de monohydrate de perborate.

3. Agent selon les revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le composant (a) est présent en proportions allant de 10 à 30 % en poids, en particulier de 15 à 25 % en poids.

4. Agent selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le composant (b) est présent en proportions allant de 10 à 25 % en poids, en particulier de 15 à 23 % en poids.

5. Agent selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le rapport pondéral entre le monohydrate de perborate de sodium et le composant (b) est compris dans l'intervalle de 5:3 à 1:2, de préférence de 1,5:1 à 1:1,5.

6. Agent selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composant (c) est constitué d'urée et de mélanges de celle-ci avec du sulfate de sodium anhydre, avec une teneur maximale de 30 % en poids de sulfate de sodium par rapport au composant (c).