

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 432 437 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45 Veröffentlichungstag der Patentschrift: **11.10.95**

51 Int. Cl.⁸: **C11D 3/37**, C11D 3/10,
C11D 11/02

21 Anmeldenummer: **90121008.8**

22 Anmeldetag: **02.11.90**

54 **Granulares, alkalisches, phosphatfreies Reinigungsadditiv.**

30 Priorität: **10.11.89 DE 3937469**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.06.91 Patentblatt 91/25

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
11.10.95 Patentblatt 95/41

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR IT LI NL

56 Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 221 776
EP-A- 0 243 908
US-A- 3 933 673
US-A- 4 399 048

73 Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft
auf Aktien**

D-40191 Düsseldorf (DE)

72 Erfinder: **Pioch, Lothar**
Nosthoffenstrasse 40
W-4000 Düsseldorf 13 (DE)
Erfinder: **Seiter, Wolfgang, Dr.**
Lorbeerweg 7

W-4040 Neuss 21 (DE)

Erfinder: **Jahnke, Ulrich, Dr.**

Robert-Koch-Strasse 5

W-4019 Monheim (DE)

Erfinder: **Hoffman, Ernst-Walter Dr.**

Itterstrasse 17

W-4040 Neuss 21 (DE)

EP 0 432 437 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein granulares, phosphatfreies Reinigungsadditiv, das sich zum Reinigen harter Oberflächen, beispielsweise als Zusatzkomponente in Geschirrspülmitteln eignet.

5 Aufgrund seiner guten Kalkbindungseigenschaften kann es als Zusatz zur Waschlauge in Hartwassergebieten verwendet werden und vermag die hierfür üblicherweise verwendeten Polymerphosphate zu ersetzen. Mittel dieser Art eignen sich außerdem zur Vorbehandlung von hartem, für Hasch-, Spül- und Reinigungszwecke bestimmtem Wasser. Sie werden üblicherweise separat von granularen Hasch- und Reinigungsmitteln aufbewahrt und, je nach Bedarf, zusammen mit diesen in Hasch- oder Reinigungsprozessen eingesetzt.

10 Sie verbessern im Sinne einer zusätzlichen Builderwirkung das Reinigungsvermögen des eigentlichen Hasch- und Reinigungsmittels und verhindern die Ausbildung harter Kalkniederschläge auf den Heizelementen bzw. auf der Textilfaser. Die Mittel können in besonderen Fällen granularen Reinigungsmitteln zugemischt oder mit diesen zusammen weiterverarbeitet werden, wobei sie deren Rieseigenschaften und Einspülverhalten vorteilhaft beeinflussen bzw. eine störungsfreie Weiterverarbeitung ermöglichen.

15 Bestandteil vieler derartiger Mittel sind Salze polymerer aliphatischer Carbonsäuren. Hierzu zählen insbesondere Salze der Polyacrylsäure und Polymethacrylsäure sowie von Copolymeren dieser beiden Säuren mit Maleinsäure und/oder Vinylestern. Es bereitet keine Schwierigkeiten, lagerbeständige Granulate herzustellen, die bis zu ca. 15 Gew.-% derartiger Polymerosalze enthalten. Dies gilt insbesondere dann, wenn die Granulate wasserunlösliche, feinteilige Zeolithe bzw. Tone enthalten. Granulate mit höheren

20 Anteilen an solchen Salzen lassen sich nach bisheriger Kenntnis nicht ohne weiteres in stabile Granulate überführen, insbesondere dann nicht, wenn sie keine wasserbindenden oder wasserabweisenden Mischungsbestandteile enthalten oder ausschließlich mit wasserlöslichen Neutralsalzen oder Buildersalzen vermischt sind.

In DE-B-21 00 500- (US-A-3 933 673) wird zur Lösung dieses Problems vorgeschlagen, die Polymeren als freie Säuren oder teilneutralisierte Salze mit einem Neutralisationsgrad von maximal 60 % einzusetzen bzw. aus ihren wäßrigen Lösungen durch Heißsprühtrocknen in körnige Produkte zu überführen. Wie jedoch in diesem Dokument betont wird, entfalten die polymeren Carbonsäuren ihre volle Wirkung nur als vollständig neutralisierte Salze. Das zur Neutralisation benötigte Alkali muß daher den sauren Granulaten nachträglich zugemischt werden, was einen zusätzlichen Verfahrensschritt erfordert und die Gefahr birgt,

30 daß sich die Gemische beim Transport teilweise entmischen.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß definierte Salzgemische mit einem vergleichsweise hohen Gehalt an Salzen polymerer Carbonsäuren hergestellt werden können, die als Granulate lagerbeständig und gut rieselfähig sind und somit nicht die Nachteile der bekannten Mittel besitzen.

Gegenstand der Erfindung ist ein granulares, alkalisches, phosphatfreies Reinigungsadditiv, enthaltend im wesentlichen

- 35 (a) 35 bis 60 Gew.-% an Natriumsalzen mindestens einer homopolymeren bzw. copolymeren (Meth-)Acrylsäure,
 (b) 25 bis 50 Gew.-% Natriumcarbonat (wasserfrei gerechnet),
 (c) 4 bis 20 Gew.-% Natriumsulfat (wasserfrei gerechnet),
 40 (d) 1 bis 7 Gew.-% Wasser.

Im Rahmen bevorzugter Ausführungsformen betragen die Anteile der Komponenten:

- (a) 40 bis 55 Gew.-%, insbesondere 45 bis 52 Gew.-%,
 (b) 30 bis 45 Gew.-%, insbesondere 30 bis 38 Gew.-%,
 (c) 5 bis 15 Gew.-%, insbesondere 5 bis 10 Gew.-%,
 45 (d) 2 bis 6 Gew.-%, insbesondere 3 bis 5 Gew.-%.

Die Komponente (a) besteht aus homopolymeren bzw. copolymeren Carbonsäuren in Form der Natriumsalze. Geeignete Homopolymere sind Polymethacrylsäure und bevorzugt Polyacrylsäure, beispielsweise solche mit einem Molekulargewicht von 800 bis 150 000 (auf Säure bezogen). Herden ausschließlich homopolymere Polyacrylsäuren (in Salzform) verwendet, beträgt deren Molekulargewicht im Interesse einer guten Rieselfähigkeit und Lagerbeständigkeit vorzugsweise 1 000 bis 80 000 (auf Säure bezogen).

Geeignete Copolymere sind solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und vorzugsweise der Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, wie sie beispielsweise in EP-B-25551- charakterisiert sind. Es handelt sich dabei um Copolymerisate, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Besonders bevorzugt sind solche Copolymere, in den 60 bis 85 Gew.-% Acrylsäure und 40 bis 15 Gew.-% Maleinsäure vorliegen. Ihr Molekulargewicht, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5 000 bis 200 000, vorzugsweise 10 000 bis 120 000.

Mit Vorteil lassen sich auch Gemische verschiedener Homo- und Copolymerer einsetzen, insbesondere Gemische aus homopolymerer Acrylsäure und den vorstehend beschriebenen Copolymeren aus 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 96 Maleinsäure. Derartige Gemische, die sich durch günstige Korneigenschaften und hohe Lagerbeständigkeit auszeichnen, können zum Beispiel aus 10 bis 50 Gew.-% homopolymerer Acrylsäure und 90 bis 50 Gew.-% Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymeren bestehen. In diesen Gemischen können auch hochpolymere Polyacrylsäuren mitverwendet werden, die bei alleinigem Einsatz etwas mehr zum Kleben bzw. Zerfließen der Körner neigen als niedermolekulare Polyacrylate.

Das Natriumcarbonat (b) und das Natriumsulfat (c) werden in wasserfreier Form eingesetzt. Bei Anteilen an Natriumcarbonat von ca. 40 Gew.-% und mehr empfiehlt es sich, den Hassergehalt (d) der Mittel auf weniger als 6 Gew.-% zu senken oder den Anteil an Natriumsulfat etwas höher zu wählen, beispielsweise im Bereich 8 bis 15 Gew.-%. Anteile an Natriumsulfat von über 10 Gew.-%, beispielsweise 15 bis 20 Gew.-% verbessern grundsätzlich die Korneigenschaften und die Lagerbeständigkeit der Mittel. Andererseits ist Natriumsulfat bei der Anwendung der Mittel unwirksamer Ballaststoff, weshalb sein Anteil möglichst gering sein sollte. Es ist sehr überraschend, daß bereits Anteile von 5 bis 6 Gew.-% (c) ausreichen, um Mittel mit einem Gehalt von ca. 50 Gew.-% (a), ca. 40 Gew.-% (b) und ca. 4 Gew.-% (d) zu stabilisieren und gute Rieseigenschaften zu gewährleisten.

Weiterhin können die Mittel noch Minderbestandteile, wie Farbstoffe und Farbpigmente, enthalten und einheitlich oder gesprenkelt angefärbt sein. Der Anteil derartiger Minderbestandteile liegt deutlich unter 1 Gew.-%.

Die mittlere Korngröße des Mittels beträgt üblicherweise 0,2 bis 1,2 mm, wobei der Anteil der Körner unterhalb 0,1 mm nicht mehr als 2 Gew.-% und oberhalb 2 mm nicht mehr als 20 Gew.-% beträgt. Vorzugsweise weisen mindestens 80 Gew.-%, insbesondere mindestens 90 Gew.-% der Körner eine Größe von 0,2 bis 1,6 mm auf, wobei der Anteil der Körner zwischen 0,1 und 0,05 mm nicht mehr als 3 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 1 Gew.-% und der Anteil der Körner zwischen 1,6 und 2,4 mm nicht mehr als 20 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 10 Gew.-% beträgt. Größere Anteile an Feinkorn führen in der Regel zu einer Verschlechterung des Einspülverhaltens. Das Schüttgewicht beträgt 350 bis 550 g/l.

Die Herstellung der Granulate erfolgt durch Sprühtrocknung eines wäßrigen Slurries. Die Slurrykonzentration liegt zwischen 50 und 68 Gew.-% (nichtwäßriger Anteil), vorzugsweise zwischen 55 und 60 Gew.-%, wobei die Viskosität der Paste maßgebend ist, die 10 000 mPa·s nicht überschreiten sollte und vorteilhaft 2 500 bis 6 000 mPa·s beträgt. Die Temperatur des Slurries liegt üblicherweise zwischen 50 und 100 °C. Der Druck an den Sprühdüsen beträgt im allgemeinen 30 bis 80 bar, vorzugsweise 40 bis 70 bar. Die Temperatur der im Gegenstrom geführten Trockengase, in der Eingangszone des Sprühturms, d.h. im sogenannten Ringkanal, liegt vorteilhaft zwischen 200 und 320 °C, insbesondere zwischen 220 und 300 °C. Im Bereich des Turmaustritts soll sie zwischen 100 und 130 °C, vorzugsweise zwischen 110 und 125 °C liegen. Derart vergleichsweise hohe Betriebstemperaturen sind für die Herstellung eines einwandfreien Produktes von Vorteil und trotz des hohen Anteils an brennbarer organischer Substanz im Sprühprodukt nicht kritisch, da die Selbstzündungstemperatur oberhalb 330 °C liegt. Im Interesse günstiger Korneigenschaften wird die Trocknung vorzugsweise so geleitet, daß die Wasserbindung auf weniger als 1 Mol H₂O pro Mol Natriumcarbonat, insbesondere auf 0,3 bis 0,7 Mol H₂O pro Mol Natriumcarbonat gesenkt wird. Zur Sprühtrocknung können übliche Sprühtrocknungsanlagen (Sprühtürme) eingesetzt werden, wobei die Sprühdüsen in einer oder mehreren Ebenen angeordnet sein können.

Das den Turm verlassende Sprühgut kann, gegebenenfalls nach Kühlung mit strömender Luft, unmittelbar weiterverarbeitet bzw. abgepackt werden. Die Granulate sind hervorragend rieselfähig und rückstandslos in Hasch- und Spülmaschinen einspülbar und behalten diese vorteilhaften Eigenschaften auch nach längerer Lagerzeit.

Beispiele

1. Ein granulares Mittel der Zusammensetzung (in Gew.-%)

50,0 % Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer (MG = 70 000) in Form des Na-Salzes

36,3 % Natriumcarbonat

10,0 % Natriumsulfat

3,7 % Wasser

wurde wie folgt hergestellt:

Ein Slurry, der die vorgenannten Feststoffe und 44,5 Gew.-% Wasser enthielt und eine Viskosität von 4 500 mPa·s bei der Verarbeitungstemperatur von 63 °C aufwies, wurde mit einem Druck von 40 bar über Düsen in einen Trockenturm versprüht. Das im Gegenstrom geführte Trockengas wies eine Temperatur von 240 °C im Ringkanal und 120 °C im Bereich des Turmaustritts auf. Das Sprühprodukt war

hervorragend rieselfähig und wies ein Schüttgewicht von 450 g/l auf. Durch Siebanalyse wurde die folgende Kornverteilung ermittelt (> = größer als, < = kleiner als)

5	<u>mm</u>	<u>> 1,6</u>	<u>> 0,8</u>	<u>> 0,4</u>	<u>> 0,2</u>	<u>> 0,1</u>	<u>< 0,1</u>
	Gew.-%	1	10	35	40	11	3

10 Der Staubanteil (< 0,05 mm) lag unter 0,02 Gew.-%. Die Wasserbindung betrug 0,6 Mol Wasser pro Mol Natriumcarbonat.

2. Hie in Beispiel 1 beschrieben, wurde ein rieselfähiges, lagerbeständiges Granulat folgender Zusammensetzung durch Sprühtrocknung hergestellt:

- 15 50,0 Gew.-% Na-Salz des Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymers,
- 40,8 Gew.-% Natriumcarbonat,
- 5,0 Gew.-% Natriumsulfat,
- 4,2 Gew.-% Wasser.

20 Produktionsbedingungen: Wassergehalt des Slurries 45 Gew.-%, Slurry-Temperatur 64 °C, Viskosität 4 400 mPa·s, Sprühdruk 45 bar, Trockengastemperatur Eingang 270 °C, Ausgang 118 °C, Wasserbindung 0,59 mol H₂O pro Mol Natriumcarbonat. Das Schüttgewicht betrug 440 g/l. Siebanalyse:

25	<u>mm</u>	<u>> 1,6</u>	<u>> 0,8</u>	<u>> 0,4</u>	<u>> 0,2</u>	<u>> 0,1</u>	<u>< 0,1</u>
	Gew.-%	0	5	29	45	18	3

Der Staubanteil lag unter 0,02 Gew.-%.

30 Das Sprühprodukt zeigte eine gleich gute Rieselfähigkeit wie das Produkt gemäß Beispiel 1, jedoch nahm sie im Verlauf einer mehrwöchigen Lagerung geringfügig ab. Das Produkt eignet sich daher insbesondere als Zumischkomponente zu granularen Reinigungsmitteln bzw. zur Weiterverarbeitung zu granularen Geschirrspülmitteln, wobei diese geringe, sich erst nach längerer Lagerung ausbildende Tendenz zur verringerten Rieselfähigkeit nicht mehr auftrat.

35 Vergleichsversuche

Wie im vorstehenden Beispiel 1 beschrieben, wurden Sprühprodukte der folgenden Zusammensetzung hergestellt (in Gew.-%):

- 40 A) 50,0 % Na-Salz des Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymers,
- 45,3 % Natriumcarbonat,
- 4,7 % Wasser.
- B) 30,0 % Na-Salz des Copolymers,
- 54,8 % Natriumcarbonat,
- 45 5,0 % Natriumsulfat,
- 10,2 % Wasser (Wasserbindung 1,07 Mol pro Mol Natriumcarbonat):

In Versuch A wurden die gleichen Sprühbedingungen angewandt wie im Beispiel 1 beschrieben, im Versuch B lag die Turmaustritts-Temperatur der Trockengase bei 90 °C. Beide Sprühprodukte bestanden aus klebrigen, bereits unter leichtem Druck verformbaren Körnern. Das Rieselverhalten war unbefriedigend und bei dem Versuch, die Produkte zusammen mit weiteren Reinigungsmittelbestandteilen zu stabilen Granulaten weiterzuverarbeiten, traten Störungen infolge Anklebungen an den Mischorganen und der Innenwand des Granuliermischers auf.

Patentansprüche

- 55 1. Granulares, alkalisches, phosphatfreies Reinigungsadditiv enthaltend im wesentlichen
 - (a) 35 bis 60 Gew.-% an Natriumsalzen mindestens einer homopolymeren bzw. copolymeren (Meth-)Acrylsäure,

EP 0 432 437 B1

- (b) 25 bis 50 Gew.-% Natriumcarbonat (wasserfrei gerechnet),
- (c) 4 bis 20 Gew.-% Natriumsulfat (wasserfrei gerechnet),
- (d) 1 bis 7 Gew.-% Wasser.

- 5 2. Mittel nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an
40 bis 55 Gew.-% der Komponente (a),
30 bis 45 Gew.-% der Komponente (b),
5 bis 15 Gew.-% der Komponente (c),
2 bis 6 Gew.-% der Komponente (d).
- 10
3. Mittel nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an
45 bis 52 Gew.-% der Komponente (a),
30 bis 38 Gew.-% der Komponente (b),
5 bis 10 Gew.-% der Komponente (c),
3 bis 5 Gew.-% der Komponente (d).
- 15
4. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (a) aus den Natriumsalzen der Polyacrylsäure und/oder von Copolymeren aus 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure besteht.
- 20
5. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Wassergehalt so bemessen ist, daß die Wasserbindung 0,3 bis 0,7 Mol H₂O pro Mol Natriumcarbonat beträgt.
- 25
6. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch eine mittlere Korngröße 0,2 bis 1,2 mm, wobei der Anteil der Körner unterhalb 0,1 mm nicht mehr als 2 Gew.-% und oberhalb 2 mm nicht mehr als 20 Gew.-% beträgt.
- 30
7. Mittel nach Anspruch 6, in dem mindestens 80 Gew.-%, insbesondere mindestens 90 Gew.-% der Körner eine Größe von 0,2 bis 1,6 mm aufweisen, wobei der Anteil der Körner zwischen 0,1 und 0,05 mm nicht mehr als 3 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 1 Gew.-% und der Anteil der Körner zwischen 1,6 und 2,4 mm nicht mehr als 20 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 10 Gew.-% beträgt.
- 35
8. Verfahren zur Herstellung des Mittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 durch Sprühtrocknung dadurch gekennzeichnet, daß man einen Slurry, enthaltend 50 bis 68 Gew.-% an nichtwäßrigen Komponenten, versprüht und mit im Gegenstrom geführten Heizgasen trocknet, wobei die Temperatur des Trockengases im Bereich des Turmaustritts 100 bis 130 °C beträgt.
- 40
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Heizgas in der Eingangszone des Turmes eine Temperatur von 200 bis 320 °C aufweist.
- 45
10. Verwendung eines Mittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 als Mischungsbestandteil oder Granulatkomponente in Wasch- und Reinigungsmitteln.

Claims

- 45
1. A granular, alkaline phosphate-free detergent additive essentially containing
- (a) 35 to 60% by weight of sodium salts of at least one homopolymeric or copolymeric (meth)acrylic acid,
 - (b) 25 to 50% by weight of sodium carbonate (anhydrous),
 - (c) 4 to 20% by weight of sodium sulfate (anhydrous),
 - (d) 1 to 7% by weight of water.
- 50
2. A detergent additive as claimed in claim 1, characterized by a content of
- 40 to 55% by weight of component (a),
 - 30 to 45% by weight of component (b),
 - 5 to 15% by weight of component (c),
 - 2 to 6% by weight of component (d).
- 55

3. A detergent additive as claimed in claim 1, characterized by a content of
 45 to 52% by weight of component (a),
 30 to 38% by weight of component (b),
 5 to 10% by weight of component (c),
 3 to 5% by weight of component (d).
4. A detergent additive as claimed in one or more of claims 1 to 3, characterized in that component (a) consists of the sodium salts of polyacrylic acid and/or of copolymers of 50 to 90% by weight of acrylic acid and 50 to 10% by weight of maleic acid.
5. A detergent additive as claimed in one or more of claims 1 to 4, characterized in that the water content is gauged in such a way that 0.3 to 0.7 moles of water are bound per mole of sodium carbonate.
6. A detergent additive as claimed in one or more of claims 1 to 5, characterized by an average particle size of 0.2 to 1.2 mm, the percentage of particles smaller than 0.1 mm in size being no more than 2% by weight and the percentage of particles larger than 2 mm in size being no more than 20% by weight.
7. A detergent additive as claimed in claim 6, in which at least 80% by weight and, more particularly, at least 90% by weight of the particles are 0.2 to 1.6 mm in size, the percentage of particles between 0.1 and 0.05 mm in size being no more than 3% by weight and, more particularly, no more than 1% by weight and the percentage of particles between 1.6 and 2.4 mm in size being no more than 20% by weight and, more particularly, no more than 10% by weight.
8. A process for the production of the detergent additive claimed in one or more of claims 1 to 7 by spray drying, characterized in that a slurry containing 50 to 68% by weight of non-aqueous components is sprayed and dried with heating gases flowing through the tower in countercurrent, the temperature of the drying gas at the tower exit being 100 to 130 °C.
9. A process as claimed in claim 8, characterized in that the heating gas has a temperature of 200 to 320 °C in the tower entry zone.
10. The use of the detergent additive claimed in one or more of claims 1 to 7 as a mixture component or granule component in detergents and cleaning compositions.

35 Revendications

1. Additif de détergence ou de nettoyage granulaire, alcalin et exempt de phosphates, renfermant essentiellement
 (a) 35 à 60 % en poids de sels de sodium, d'au moins un acide (méth-)acrylique homopolymère ou copolymère,
 (b) 25 à 50 % en poids de carbonate de sodium (calculés à l'état anhydre)
 (c) 4 à 20 % en poids de sulfate de sodium (calculés à l'état anhydre)
 (d) 1 à 7 % en poids d'eau.
2. Agent selon la revendication 1, caractérisé par une teneur de
 40 à 55 % en poids du composant (a),
 30 à 45 % en poids du composant (b),
 5 à 15 % du composant (c),
 2 à 6 % en poids du composant (d).
3. Agent selon la revendication 1, caractérisé par une teneur de
 45 à 52 % en poids du composant (a),
 30 à 38 % en poids du composant (b),
 5 à 10 % du composant (c),
 3 à 5 % en poids du composant (d).
4. Agent selon une ou plusieurs des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le composant (a) est constitué de sels sodiques de l'acide polyacrylique et/ou des copolymères se composant de 50 à 90 %

EP 0 432 437 B1

en poids d'acide acrylique et de 50 à 10 % en poids d'acide maléique.

- 5
5. Agent selon une ou plusieurs des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la teneur en eau est calculée de manière telle que la fixation d'eau atteint 0,3 à 0,7 mole d'H₂O par mole de carbonate de sodium.
- 10
6. Agent selon une ou plusieurs des revendications 1 à 5, caractérisé par une grosseur de grain moyenne de 0,2 à 1,2 mm, la proportion des grains inférieurs à 0,1 mm ne dépassant pas 2 % en poids et celle des grains supérieurs à 2 mm n'étant pas supérieure à 20 % en poids.
- 15
7. Agent selon la revendication 6, dans lequel au moins 80 % en poids, en particulier au moins 90 % en poids des grains présentent une grosseur comprise entre 0,2 et 1,6 mm, le pourcentage des grains entre 0,1 et 0,05 mm ne dépassant pas 3 % en poids, en particulier, n'étant pas supérieur à 1 % en poids, et la proportion des grains entre 1,6 et 2,4 mm n'excédant pas 20 % en poids, en particulier n'étant pas supérieure à 10 % en poids.
- 20
8. Procédé de fabrication de l'agent selon une des revendications 1 à 7, par pulvérisation par séchage, caractérisé en ce que l'on pulvérise une suspension épaisse, contenant 50 à 68 % en poids de composants non aqueux, qu'on sèche ladite suspension à l'aide de gaz de chauffage acheminés à contre-courant, la température du gaz sec atteignant 100 à 130 °C dans la zone de la sortie de la tour.
- 25
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le gaz de chauffage présente une température de 200 à 320 °C dans la zone d'entrée de la tour.
- 30
10. Utilisation de l'agent selon une des revendications 1 à 7, comme constituant de mélange ou composant granulaire dans des agents de lavage et de nettoyage.
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55