

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 237 895
A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **87103288.4**

(51) Int. Cl. 4: **C11D 7/44**, **C11D 7/08**,
C11D 3/382

(22) Anmeldetag: **07.03.87**

(30) Priorität: **15.03.86 DE 3608799**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.09.87 Patentblatt 87/39

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

(71) Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf
Aktien**
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)

(72) Erfinder: **Menke, Ronald**
Nietzschestrasse 9
D-4020 Mettmann 2(DE)
Erfinder: **Holdt, Bernd-Dieter**
Gutenbergstrasse 45
D 4000 Düsseldorf(DE)
Erfinder: **Praus, Gerd**
Höppnerstrasse 80
D-4150 Krefeld(DE)
Erfinder: **Plantikow, Petra**
Virchowstrasse 29
D-4030 Ratingen 8(DE)

(54) **Reinigungsmittel für Toiletten.**

(57) Es handelt sich um feste, streufähige Mittel, die feste wasserlösliche Säure und wasserlösliches Carbonat enthalten. Durch einen Zusatz von Cellulosepulver wird die Neigung zum Verklumpen in feuchter Atmosphäre verringert.

EP 0 237 895 A1

Reinigungsmittel für Toiletten

Zur Reinigung von Toiletten verwendet man vorzugsweise säurehaltige Mittel, die es gestatten, auch Kalksteinablagerungen schnell zu entfernen. Neben flüssigen Präparaten haben sich vor allem für die Anwendung im Haushalt feste, streufähige Mittel durchgesetzt, da sie bequemer und sicherer zu handhaben sind. Diese Mittel enthalten neben einer festen wasserlöslichen Säure in der Regel auch einen gewissen Anteil an wasserlöslichen Carbonaten, die Kohlendioxid freisetzen, wenn das Mittel mit Wasser zusammen-

trifft, und dadurch die Auflösung des Mittels und die Verteilung der Wirkstoffe begünstigen. Zusätzlich können die Mittel Füllstoffe, weitere Wirkstoffe und Hilfsstoffe enthalten.

Nachteilig an diesen pulverförmigen WC-Reinigern ist ihre Neigung zum Verklumpen in feuchter Atmosphäre, die selbst dann besteht, wenn die Mittel in Plastikflaschen aufbewahrt werden. Vermutlich, liegt eine Ursache darin, daß die üblicherweise verwendeten Verschlüsse dieser Behälter nie absolut feuchtigkeitsdicht sein können. Vor allem dann, wenn die Mittel lange lagern oder in Länder exportiert werden, in denen häufig hohe Luftfeuchtigkeiten herrschen, kann dies zu ernsthaften Beeinträchtigungen der Streubarkeit bis hin zum vollständigen Verbacken des Doseninhaltes führen. Zwar kann durch Zugabe üblicher Anticakingmittel, wie feinteiligen Kieselsäuren, in gewissem Grade Abhilfe geschaffen werden, doch müssen dann andere Nachteile, wie starke Staubentwicklung und Mattierung der behandelten Keramikflächen durch Adsorption in Kauf genommen werden.

Es wurde nun gefunden, daß das Verklumpen der Mittel, ohne daß andere Nachteile auftreten, weitgehend bis vollständig vermieden werden kann, wenn man den Mitteln Cellulosepulver zusetzt.

Gegenstand der Erfindung sind daher feste, streubare sauer wirkende Reinigungsmittel für Toiletten, die neben festen wasserlöslichen Säuren, wasserlöslichen Carbonaten und gegebenenfalls weiteren Inhaltsstoffen auch Cellulosepulver enthalten. Vorzugsweise enthalten die Mittel darüber hinaus anorganische Salze, Tenside und Parfüm.

Die zusätzliche Verwendung von Cellulosepulver in den sauren Reinigern verbessert die Fließfähigkeit der Pulver und erhöht die Lagerstabilität selbst unter extremen Feuchtigkeitsbedingungen ganz beträchtlich. Dies gilt selbst dann, wenn die Pulver wiederholt einem Wechsel von feuchtem und trockenem Klima ausgesetzt sind. Dabei kommt es durch den Zusatz von Cellulosepulver nicht zu einer Beeinträchtigung der Reinigungskraft, und es wird, obwohl Cellulosepulver wasserunlöslich ist, der Glanz der Keramikoberflächen nicht gemindert. Bemerkenswert ist weiterhin, daß durch den Gehalt an Cellulosepulver das Aufnahmevermögen der Mittel für Parfümöle ansteigt und daß die Parfümöle dauerhafter eingearbeitet werden können als in Mitteln ohne Cellulosepulver. Darüber hinaus werden weder die Herstellung noch die Anwendung der Mittel durch den Gehalt an Cellulosepulver beeinträchtigt.

So kann die Herstellung in einfachen Mischapparaturen vorgenommen werden, wobei die meist grobkörnigen Bestandteile entweder alle auf einmal vermischt werden, oder zunächst Vorgemische aus nur einem Teil der Komponenten hergestellt und erst in weiteren Schritten die übrigen Bestandteile zugemischt werden. Es ist ebenfalls möglich, insbesondere bei sehr feinteiligen Ausgangsmaterialien, alle Komponenten oder einen Teil durch Aufbaugranulation zu größeren Körnern zu agglomerieren, um dadurch beispielsweise Staubfreiheit oder höhere Lagerstabilität einzelner Bestandteile zu erreichen.

Die Anwendung der Mittel kann in üblicher Weise durch Streuen oder Sprühen der Pulver erfolgen. Sofern nicht allein die selbsttätige Reinigung durch den Sprudeleffekt der Pulver genutzt, sondern zusätzlich Mechanik angewandt wird, kann sich das Cellulosepulver als milde Abrasivkomponente vorteilhaft bei der Reinigungsleistung bemerkbar machen.

Es folgt nun eine Beschreibung der einzelnen Inhaltsstoffe. Sie werden in der Regel in wasserfreier Form verwendet:

a) Säuren

Die in den Mitteln enthaltenen Säuren dienen in erster Linie der Auflösung von Kalkstein und Rostablagerungen auf den Keramikoberflächen. Geeignet sind feste wasserlösliche Säuren, die einen pK_s -Wert unter 5 aufweisen, wie z. B. Natriumbisulfat, Amidosulfonsäure, Weinsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure und Citronensäure. Der Ausdruck wasserlöslich soll hier eine Löslichkeit von mehr als 1 g pro 100 g Wasser bei 15 °C bedeuten. Bevorzugt werden Säuren mit einem pK_s -Wert unter 4 verwendet, insbesondere Natriumbisulfat, Amidosulfonsäure und Citronensäure. Der Anteil der Säuren in den Mitteln liegt zwischen etwa 3 und etwa 90 Gewichtsprozent und vorzugsweise zwischen 5 und 80 Gewichtsprozent.

Aus verschiedenen Gründen liegt beim Einsatz von organischen Säuren der Säureanteil meist unter 30 Gewichtsprozent, während er bei Verwendung anorganischer Säuren meistens wenigstens 10 Gewichtsprozent beträgt.

5

b) Carbonate

Vorzugsweise werden in den Mitteln Ammonium-oder Alkalicarbonat und/oder -bicarbonat eingesetzt. Besonders bevorzugt werden $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ und insbesondere Na_2CO_3 und NaHCO_3 . Die Menge an Carbonaten wird in den Mitteln stets so gewählt, daß nach vollständiger Entwicklung des CO_2 noch genügend Säure für die Entfernung von Kalk-und Rostablagerungen zur Verfügung steht. Vorzugsweise enthalten die Mittel deshalb nur soviel Carbonat, daß nicht mehr als 80 Prozent, insbesondere nicht mehr als 50 Prozent der enthaltenen Säureäquivalente zur Entwicklung des CO_2 verbraucht werden. Der Anteil der Carbonate liegt üblicherweise zwischen etwa 1 und etwa 25 Gewichtsprozent, vorzugsweise zwischen etwa 3 und etwa 20 Gewichtsprozent. Bei Verwendung organischer Säuren werden meist nicht mehr als 10 Gewichtsprozent eingesetzt, während bei Anwesenheit anorganischer Säuren meist wenigstens 5 Gewichtsprozent in den Mitteln enthalten sind..

20 c) Cellulosepulver

Ausgangsmaterial für die erfindungsgemäß geeigneten Cellulosepulver sind von Lignin und anderen Verunreinigungen befreite, insbesondere gebleichte Cellulosen, aus denen die Pulver durch mechanische Zerkleinerung gewonnen werden. Die Art der chemischen Vorbehandlung der Cellulose ist in soweit unerheblich, wie sichergestellt ist, daß die gereinigte Cellulose noch die hier wesentlichen Eigenschaften der nativen Cellulose aufweist. Das heißt, die Cellulosen sollen noch die faserartige Struktur des nativen Materials, die aus partiell kristallinen Fibrillen aufgebaut ist, besitzen, und sie dürfen in Wasser nicht löslich sein und nicht bis zur Gelbildung quellen. Insbesondere werden chemisch nicht modifizierte Cellulosen als Ausgangsmaterial eingesetzt.

Die Teilchengröße des Cellulosepulvers wird in erster Linie durch die Forderung bestimmt, daß in der Toilettenschüssel keine auffälligen Rückstände nach der Anwendung der Mittel verbleiben dürfen. Daher sollte die Größe der Teilchen im allgemeinen 1000 μm , vorzugsweise 600 μm nicht überschreiten. Da die Mittel bei der Anwendung möglichst keinen störenden Staub entwickeln sollen, liegt die Untergrenze der Faserlänge bei 1 μm , vorzugsweise bei 5 μm . Besonders bevorzugt werden Cellulosepulver, deren Teilchen zu mehr als 90 % eine Größe zwischen 5 und 300 μm , insbesondere zwischen 10 und 200 μm aufweisen. Die Staubentwicklung kann auch dadurch günstig beeinflusst werden, daß feinteiliges Cellulosepulver in agglomerierter Form, d. h. als Granulat, verwendet wird.

Der Anteil des Cellulosepulvers kann in den Mitteln zwischen etwa 2 Gewichtsprozent und etwa 85 Gewichtsprozent liegen; vorzugsweise beträgt der Anteil 5 bis 30 und insbesondere 5 bis 15 Gewichtsprozent.

40

d) Gerüststoffe (Salze)

Neben den unter a) bis c) genannten obligatorischen Bestandteilen können die Mittel als Gerüst-oder Füllstoffe anorganische Salze in Mengen bis zu 90 Gewichtsprozent enthalten. Geeignet sind die Alkali-und Ammoniumsalze von Mineralsäuren, soweit sie die saure Reaktion der Mittel nicht beeinträchtigen, insbesondere Natriumsulfat und Natriumchlorid. Der Anteil der Salze an den Mitteln beträgt vorzugsweise wenigstens 5 und bis zu 75 Gewichtsprozent, wobei dann, wenn organische Säuren in den Mitteln verwendet werden, der Anteil der Salze insbesondere über 60 Gewichtsprozent liegt.

50

e) Tenside

Zur Unterstützung der Reinigungswirkung können die Mittel anionische oder nichtionische Tenside in Mengen bis zu 5 Gewichtsprozent enthalten. Bevorzugt liegen die Tenside mit Anteilen zwischen 0,05 und 5 Gewichtsprozent, insbesondere nicht mehr als 1 Gewichtsprozent vor.

55

Als anionische Tenside finden in den erfindungsgemäßen Mitteln insbesondere solche vom Sulfat- und Sulfonat-Typ Verwendung, beispielsweise Alkylsulfate (Schwefelsäurehalbesten von langkettigen Alkoholen), Ethersulfate (Schwefelsäurehalbesten von Ethylenoxidaddukten an langkettige Alkohole), Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, Alkansulfonate und Alpha-Sulfofettsäureester. Die anionischen Tenside werden vorwiegend in Form ihrer Natriumsalze verwendet. Besonders bevorzugte anionische Tenside sind die Alkylbenzolsulfonate, die Olefinsulfonate und die Alkylsulfate.

Als nichtionische Tenside eignen sich besonders die Anlagerungsprodukte von 1 bis 100, vorzugsweise 5 bis 60 Mol Ethylenoxid (EO) an 1 Mol einer aliphatischen oder alkylaromatischen Verbindung mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen aus der Gruppe der Alkohole, Alkylphenole, Fettsäuren und Fettsäureamide. Besonders geeignet sind die Anlagerungsprodukte von 20 bis 50 Mol EO an primäre Alkohole natürlichen oder synthetischen Ursprungs sowie an sekundäre Alkohole und an Alkylphenole. Von diesen wiederum werden die Anlagerungsprodukte von 20 bis 50 Mol EO an Fettalkohole mit 12 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt.

15

f) Parfüm

Häufig enthalten die erfindungsgemäßen Mittel einen kleinen Anteil an Parfüm. Bei der Auswahl dieses Bestandteils ist im allgemeinen mehr noch als bei anderen Inhaltsstoffen darauf zu achten, daß Unverträglichkeiten mit anderen Bestandteilen, insbesondere der Säure, vermieden werden. Durch den Zusatz des Cellulosepulvers in den erfindungsgemäßen Mitteln ist allerdings die Empfindlichkeit des Parfüms gegenüber chemischen Angriffen deutlich vermindert worden. Der Gehalt an Parfüm liegt üblicherweise nicht über 1 Gewichtsprozent, vorzugsweise zwischen 0,05 und 0,3 Gewichtsprozent.

25

g) weitere fakultative Bestandteile

Hier sind in erster Linie antimikrobielle Wirkstoffe, Polierkörper, Bleichmittel, Farbstoffe und Mittel zur Verhinderung der Staubbildung zu nennen. Der Gehalt an diesen Bestandteilen liegt im allgemeinen nicht über 60 Gewichtsprozent, vorzugsweise nicht über 30 Gewichtsprozent.

Antimikrobielle Wirkstoffe, beispielsweise Phenole, sollen den Mitteln neben der reinigenden auch eine keimhemmende Wirkung verleihen. Sie werden in Anteilen bis zu 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise zwischen 0,5 und 5 Gewichtsprozent eingesetzt.

Die Zugabe von Poliermitteln dient der Verstärkung der Reinigungsleistung. Hierzu eignen sich säurestabile Polierkörper, wie Aluminiumtonerden und Glasmehle in einem Feinheitsgrad, der auch bei häufiger Anwendung nicht zu Oberflächenverkratzungen führt. Der Anteil der Polierkörper kann bis zu 50 Gewichtsprozent betragen, liegt vorzugsweise aber zwischen 5 und 15 Gewichtsprozent.

Auch der Zusatz von Bleichmitteln verstärkt die Reinigungsleistung, wirkt aber zusätzlich desinfizierend. Man verwendet entweder Aktivsauerstoffträger, wie Perborat oder Persulfat, oder Aktivchlorträger, wie Natriumdichlorisocyanurat. Die Einsatzmenge kann bis zu 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gewichtsprozent, betragen.

Als Farbstoffe werden vorzugsweise wasserlösliche Typen verwendet, die keine Affinität zu Keramikoberflächen aufweisen. In erster Linie werden unter Berücksichtigung ökologischer Aspekte Lebensmittelfarbstoffe eingesetzt. Der Anteil der Farbstoffe an den Mitteln kann bis zu 1 Gewichtsprozent betragen und liegt vorzugsweise zwischen 0,005 und 0,5 Gewichtsprozent.

Entstaubungsmittel schließlich dienen zur Bindung von Feinstaubanteilen, die in einigen der Einzelbestandteile vorhanden sein können. Bei diesen Mitteln handelt es sich vorzugsweise um flüssige Substanzen, die chemisch weitgehend inert sind, beispielsweise Paraffinöle, Silikonöle, Terpene- oder Polyetheralkohole. Diese Mittel werden vorzugsweise auf das Vorgemisch der übrigen Bestandteile aufgesprüht, wobei Mengen bis zu 3 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,05 - 0,5 Gewichtsprozent, bezogen auf das gesamte Mittel, ausreichen.

Beispiele

55

Die im folgenden in Form ihrer Zusammensetzung beschriebenen Mittel wurden auf folgende Weise hergestellt:

Cellulose, Natriumchlorid, Natriumsulfat und das Tensid wurden in einem Taumelmischer oder Draismischer vorgelegt und dann gemischt, wobei über eine Düse das Parfüm eingesprüht wurde. Anschließend erfolgte die Zugabe der übrigen Komponenten. Als letztes wurde das Entstaubungsmittel eingesprüht. Die Mittel gemäß Beispielen 1 bis 3 wurden in Kunststoffflaschen mit 1 kg Inhalt und Streueinsatz, die Mittel nach Beispielen 4 und 5 in Gebinde mit kindergesichertem Sprüh/Schüttverschluss abgefüllt.

Soweit nicht anders angegeben, beziehen sich die Zahlenangaben im folgenden auf Gewichtsprozent. Beim Cellulosepulver ist jeweils die obere Grenze der Faserlänge angegeben.

10

15

20

1. WC-Reiniger Pulver mit hohem Na-bisulfat-Anteil

	Natriumbisulfat, geperlt	64,632
	Natriumcarbonat	5,000
25	Natriumcarbonat, gekörnt, grob	10,000
	Natriumchlorid, gekörnt	10,000
	Triphenylmethanfarbstoff	0,003
30	Olefinsulfonat C ₁₅₋₁₈ , Na-Salz	0,065
	Paraffinöl Kp 364-431 °C	0,300
	Cellulosepulver, granuliert,	10,000
35	125 µm (Technocel 100)	

2. WC-Reiniger Pulver mit niedrigem Na-bisulfat-Anteil

	Natriumbisulfat, geperlt	10,000
40	Natriumbicarbonat, gekörnt, grob	5,000
	Natriumchlorid, gekörnt	39,100
	Natriumsulfat, wasserfrei	30,000

45

50

55

5	Cellulosepulver 20 µm	15,000
	Parfüm	0,100
	Laurylsulfat-Na	0,500
10	Paraffinöl	0,300

3. WC-Reiniger-Pulver mit Amidosulfonsäure

	Amidosulfonsäure	10,000
15	Natriumbicarbonat, gekörnt	5,000
	Natriumchlorid	34,000
	Natriumsulfat, wasserfrei	40,000
20	Talgfettalkohol + 50 EO	0,500
	Cellulosepulver 500 µm (Diacel 500)	10,000
	Parfüm	0,200
25	Paraffinöl	0,300

4. WC-Reiniger Pulver mit Zitronensäure

	Zitronensäure Anhydrat, Grieß	9,000
30	Natriumbicarbonat, gekörnt, grob	5,000
	Natriumsulfat, wasserfrei	30,000
	Natriumchlorid, gekörnt	50,384
35	Laurylsulfat-Na	0,500
	Parfüm Fichtennote	0,100
	Lebensmittelfarbstoffe: E 104	0,015
	E 131	0,001
40	Cellulosepulver 20 µm	5,000

5. WC-Reiniger Pulver mit Zitronensäure und antimikrobiellem Wirkstoff (Kathon)

45	Zitronensäure Anhydrat, Grieß	20,000
	Natriumbicarbonat, gekörnt, grob	7,000
50	Natriumsulfat, wasserfrei	30,000
	Natriumchlorid, gekörnt	29,584
	Natriumalkylbenzolsulfonat	0,600
55	Parfüm, säurefeste Apfelnote	0,300

	Kathon 886 MW	3,000
5	Kathon 893	1,500
	Cellulosepulver, Granulat 125 µm (Technocel 100)	8,000
	Farbstoff E 104	0,015
10	E 131	0,001

6. -13. Überprüfung der Rieselfähigkeit nach dem Einwirken hoher Luftfeuchtigkeit.

15 Die Prüfung erfolgte mit jeweils 100 g der in Tabelle 1 aufgeführten Mittel, die jeweils in offenen Pulverflaschen in einer Klimazelle bei 40 °C und 90 % relativer Feuchtigkeit 7 Tage gelagert wurden. Die erste Beurteilung erfolgte nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur; die zweite Beurteilung nach Trocknung über 24 Stunden bei 40 °C. Die Bewertung der Rieselfähigkeit erfolgte in Noten von 1 (Rieselfähigkeit nicht beeinflusst) bis 5 (Pulver vollständig verbackt).

20 Aus den Bewertungen in Tabelle 1 geht der außerordentliche positive Einfluß des Cellulosepulvers klar hervor.

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1

Zusammensetzung der Mittel	6	7 ⁺	8	9 ⁺	10	11 ⁺	12	13 ⁺
Natriumbisulfat, geperlt	60,000	60,000	10,000	10,000	-	-	-	-
Zitronensäure Anhydrat, Grieß	-	-	-	-	9,000	9,000	-	-
Amidosulfonsäure	-	-	-	-	-	-	10,000	10,000
Natriumbicarbonat, gekörnt, grob	20,000	20,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000
Natriumchlorid	19,690	14,590	54,084	44,084	54,184	49,184	54,084	39,084
Natriumsulfat, wasserfrei	-	-	30,000	30,000	30,000	30,000	30,000	30,000
Cellulose-Granulat 100 µm	-	5,000	-	10,000	-	-	-	15,000
Cellulose-Pulver, 20 µm	-	-	-	-	-	6,000	-	-
Olefinsulfonat C ₁₅₋₁₈	0,050	0,050	-	-	-	-	-	-
Laurylsulfat-Na	-	-	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500
Apfelparfüm, säurebeständig	0,050	0,050	-	-	-	-	-	-
Fichtenparfüm, säurebeständig	-	-	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100

Tabelle 1

Zusammensetzung der Mittel	6	7 ⁺	8	9 ⁺	10	11 ⁺	12	13 ⁺
Pyrogene Kieselsäure (Aerosil 200)	-	-	-	-	1,000	-	-	-
Paraffinöl	0,200	0,300	0,300	0,300	0,200	0,200	0,300	0,300
Chinolingelb 70 E 104	-	-	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015
Patentblau 80 E 131	-	-	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Triphenylmethanfarbstoff	0,010	0,010	-	-	-	-	-	-
<hr/>								
1. Bewertung								
Nach 7 Tagen Lagerung b. 40 °C/ 90 % rel. Feuchte	Note 3	Note 1	Note 5	Note 2	Note 5	Note 1	Note 3	Note 1
<hr/>								
2. Bewertung								
Nach Trocknung 24 Std. 40 °C	Note 5	Note 1	Note 5	Note 1	Note 5	Note 1	Note 5	Note 1
<hr/>								
+ erfindungsgemäß								

14. -17. Überprüfung der Lagerstabilität in Originalverpackung

5

Die in Tabelle 2 aufgeführten Mittel wurden in der vor den Beispielen 1 bis 5 angegebenen Weise aufgemischt und in Portionen von je 1 kg in Plastikgebinden mit Schütt- und Sprühverschluß in einer Klimazelle bei 30 °C und 80 % relativer Feuchtigkeit gelagert. Die Beurteilung erfolgte nach Abkühlung auf Raumtemperatur nach einer Lagerzeit von 14 Tagen.

10

Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, bewirkte diese Klimabelastung bei Mitteln ohne Zusatz von Cellulosepulver und auch mit Zusatz herkömmlicher Anticakingmittel, wie gefällter Kieselsäure, oder pyrogener Kieselsäure bereits eine starke Beeinträchtigung der Rieselfähigkeit. Nur das erfindungsgemäße Produkt 17 wurde in seiner Rieselfähigkeit nicht beeinflusst.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

55 50 45 40 35 30 25 20 15 10 5

Tabelle 2

Zusammensetzung der Mittel	14	15	16	17 ⁺
Zitronensäure-Anhydrat, Grieb	9,000	9,000	9,000	9,000
Natriumbicarbonat, gekörnt, grob	5,000	5,000	5,000	5,000
Natriumsulfat, wasserfrei	30,000	30,000	30,000	30,000
Natriumchlorid	55,184	52,184	54,184	50,184
Laurylsulfat-Na	0,500	0,500	0,500	0,500
Lichtenparfüm, säurebeständig	0,100	0,100	0,100	0,100
Chinolingelb 70 E 104	0,015	0,015	0,015	0,015
Patentblau 80 E 131	0,001	0,001	0,001	0,001
Paraffinöl	0,200	0,200	0,200	0,200
Cellulose-Granulat 100 µm	-	-	-	5,000
Gefällte Kieselsäure (Sident3)	-	3,000	-	-
Pyrogene Kieselsäure (Aerosil 200)	-	-	1,00	-
<u>Bewertung</u>				
Nach 14 Tagen Lagerung bei 30 ° C/80 % rel. Feuchtigkeit	Rieselfähigkeit stark beeinträchtigt durch Agglomeratbildung (Note 3)			Riesel- Fähigkeit nicht be- einflußt
terfindungsgemäß				

Ansprüche

5

1. Festes, streubares sauer wirkendes Mittel zur Reinigung von Toiletten, enthaltend feste, wasserlösliche Säure und wasserlösliches Carbonat, dadurch gekennzeichnet, daß es auch Cellulosepulver enthält.

10

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 2 -85 Gew.-% eines Cellulosepulvers mit Teilchengrößen zwischen 1 und 1000 µm enthält.

3. Mittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es 5 -30 Gew.-% eines Cellulosepulvers enthält, dessen Teilchen zu mehr als 90 % Größen zwischen 5 µm und 300 µm, vorzugsweise zwischen 10 µm und 200 µm aufweisen.

15

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Cellulosepulver in granulierter Form eingearbeitet ist.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich Alkali- oder Ammoniumsalze von Mineralsäuren, anionische oder nichtionische Tenside und Parfüm enthält.

6. Mittel nach Anspruch 5, enthaltend

20

3 bis 90 Gew.-% feste, wasserlösliche Säure mit einem pK_s-Wert unter 5,
1 bis 25 Gew.-% Alkali- und/oder Ammoniumcarbonat und/oder -bicarbonat,
2 bis 85 Gew.-% Cellulosepulver mit Teilchengrößen zwischen 1 und 1000 µm,
5 bis 90 Gew.-% Alkali- und/oder Ammoniumsalze von Mineralsäuren,
0,05 bis 5 Gew.-% anionische oder nichtionische Tenside,

25

0,05 bis 1 Gew.-% Parfüm und
0 bis 60 Gew.-% Zusatzstoffe aus der Gruppe antimikrobielle Wirkstoffe, Polierkörper, Farbstoffe, Bleichmittel und Entstaubungsmittel,

30

mit der Maßgabe, daß die Mengen an Säure und Carbonaten so gewählt werden, daß weniger als 80 %, vorzugsweise weniger als 50 % der Säureäquivalente zur Freisetzung von CO₂ verbraucht werden.

7. Mittel nach Anspruch 6, enthaltend

3 bis 30 Gew.-% feste, wasserlösliche organische Säure,
1 bis 10 Gew.-% Na₂CO₃ und/oder NaHCO₃,
5 bis 30 Gew.-% Cellulosepulver,
60 bis 90 Gew.-% Na₂SO₄ und/oder NaCl,
0,05 bis 1 Gew.-% anionische und/oder nichtionische Tenside,
0,05 bis 0,3 Gew.-% Parfüm und
0 bis 30 Gew.-% Zusatzstoffe.

35

8. Mittel nach Anspruch 6, enthaltend

40

10 bis 80 Gew.-% feste, wasserlösliche anorganische Säure,
5 bis 25 Gew.-% Na₂CO₃ und/oder NaHCO₃,
5 bis 30 Gew.-% Cellulosepulver,
5 bis 75 Gew.-% Na₂SO₄ und/oder NaCl,
0,05 bis 1 Gew.-% anionische und/oder nichtionische Tenside,
0,05 bis 0,3 Gew.-% Parfüm und
0 bis 30 Gew.-% Zusatzstoffe.

45

9. Verfahren zur Herstellung fester, streubarer sauer wirkender Mittel zur Reinigung von Toiletten, enthaltend feste, wasserlösliche Säure und wasserlösliches Carbonat, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Aufmischung oder Granulation des Mittels Cellulosepulver zugesetzt wird.

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 87 10 3288

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	GB-A-2 073 233 (ARROW CHEMICALS LTD) * Ansprüche 1, 8, 12 *	1	C 11 D 7/44 C 11 D 7/08 C 11 D 3/382
A	GB-A-1 049 051 (JEYES GROUP LTD.) * Seite 1, Zeilen 9-17; Ansprüche 1-3 *	1	
A	FR-A- 872 573 (MAISON AUZIERE & CO.) * Zusammenfassung *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 11 D 7/00 C 11 D 3/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 10-06-1987	Prüfer SCHULTZE D
<div>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</div> <div>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</div> <div>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</div>			