



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 621 606 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
01.02.2006 Patentblatt 2006/05

(51) Int Cl.:
C11D 17/00 (2006.01) **C11D 3/50** (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **05014311.4**

(22) Anmeldetag: **01.07.2005**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI
SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK YU

(30) Priorität: **28.07.2004 DE 102004036635**

(71) Anmelder: **Buck-Chemie GmbH .
71083 Herrenberg (DE)**

(72) Erfinder:
• **Jaeschke, Edgar**
70794 Filderstadt-Bonlanden (DE)
• **Dettinger, Johannes, Dr.**
72160 Horb (DE)

(74) Vertreter: **Mammel, Ulrike et al**
Mammel & Maser
Patentanwälte
Tilsiter Strasse 3
71065 Sindelfingen (DE)

(54) **Reinigungs- und Beduftungsmittel für den Toilettenbereich**

(57) Die Erfindung betrifft ein stückförmiges Mittel für den Toilettenbereich, welches Mittel umfasst zwischen 2 und 80 Gew.% Tenside, zwischen 1 und 20 Gew.% Parfümöl und zwischen 0,1 und 15 Gew.% feste oleophile bzw. lipophile Kunststoffgranulate oder -pulver, deren Löslichkeit

in Wasser weniger als 20 g/l bei 20°C beiträgt und die gegenüber den Parfümölen im wesentlichen beständig sind. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung dieses Mittels.

EP 1 621 606 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein duftendes stückförmiges Reinigungs- und/oder Beduftungsmittel für den Toilettenbereich und die Herstellung desselben. Ein solches Mittel kann sowohl als In-Tank-Block in den Wasserkasten einer Spültoilette eingelegt werden, um dort nach und nach die Wirkstoffe in das Spülwasser abzugeben, als auch als Rim-Block verwendet werden. Als Rim-Block wird das Mittel in einem Behältnis, insbesondere einem Körbchen oder käfigartigem Behälter, am Rand ("Rim") der Toilette befestigt. Das in dem Behältnis befindliche Mittel wird bei jedem Spülvorgang von dem Spülwasser überströmt. Hierdurch wird bei jeder Spülung ein geringer Anteil des Rimblocks unter Freisetzung von Tensiden, Duftstoffen etc. aufgelöst, wodurch dann die gewünschte Reinigung des Toilettenbeckens und Toilettensumpfs und die gewünschte Beduftung erzielt wird.

[0002] Im Stand der Technik ist eine Vielzahl von unterschiedlichen stückförmigen Reinigungs- und Beduftungsmitteln für den Toilettenbereich bekannt, denen zur Erzielung der gewünschten Duftwirkung Parfumöle zugesetzt werden. Allerdings wird häufig trotz Zusatz von Parfumölen nicht die gewünschte intensive Beduftung erreicht, da zum einen eine Erhöhung der Parfumölkonzentration die Herstellbarkeit beeinträchtigt und zum anderen die Parfumöle auch noch emulgiert werden.

[0003] In der Praxis können in herkömmlichen Rimblocks mit einem Gehalt an anionischen Tensiden von ca. 25 Gew.% nur bis maximal 4 Gew.% Parfumöle zugesetzt werden, da eine höhere Parfumkonzentration bei dem relativ geringen Tensidgehalt von ca. 25 % zu einer weichen, klebrigen und schlecht verarbeitbaren Masse bei der Extrusion führen würde, aus der kein stückförmiger harter Reinigungsblock hergestellt werden kann.

[0004] Es ist zwar möglich, durch eine Erhöhung der Konzentration an anionischen Tensiden wie beispielsweise Dodecylbenzolsulfonat auf 60 Gew.% oder mehr die Konzentration an Parfumöl auf ca. 10 Gew.% zu steigern, wobei durch die hohe Konzentration an Dodecylbenzolsulfonat eine zu Reinigungsblocks verarbeitbare Masse erhalten werden kann. Die hohe Konzentration an Dodecylbenzolsulfonat in dem Mittel führt jedoch dazu, dass ein Großteil des zusätzlich zugesetzten Parfumöls von dem Dodecylbenzolsulfonat, das auch als Netzer wirkt, emulgiert wird. Ein erheblicher Teil des zur zusätzlichen intensiveren Beduftung zugesetzten Parfumöls wird somit durch das Dodecylbenzolsulfonat gebunden, es steht nicht zur Beduftung zur Verfügung und gelang ohne die gewünschte Beduftung zu erzielen in die Kläranlage.

[0005] Das Emulgieren von Parfumölen ist auch bei anderen Tensiden ein erhebliches Problem, da das emulgierte Parfumöl, ohne die gewünschte Beduftung zu entfalten, in den Abfluss gelangt.

[0006] Ein hoher Anteil an Dodecylbenzolsulfonat ist zudem teuer und auch ökologisch bedenklich, zumal die ursprünglich gewünschte Wirkung, nämlich die in Form von Duftstoff freizusetzende Parfumölkonzentration zu erhöhen, dadurch nicht erreicht werden kann.

[0007] Um ein Toilettenreinigungsmittel bereitzustellen, das eine ausreichende und permanente Raumbeduftung ermöglicht, wurde in der DE 197 10 635 A1 bereits vorgeschlagen, Gelbildner und Lösungsmittel enthaltende Toilettenreinigungsmittel mit Duftstoffen bereitzustellen.

[0008] Mit diesen Gelbildner umfassenden Mitteln wird die gewünschte intensive Beduftung erreicht. Auch zeigen diese Mittel, die hochwirksame flüssige Schäume umfassen, eine außerordentlich gute Schaumbildung. Da diese Mittel jedoch zur Bildung der Gelstruktur notwendigerweise einen hohen Anteil an Lösungsmitteln umfassen, werden die Wirkstoffe gegenüber den bekannten Rimblocks nur in verdünnter Form bereitgestellt, so dass die erforderliche Reinigungswirkung nicht erzielt werden kann.

[0009] Die DE 102 52 542 lehrt ein Toilettenreinigungs- und Beduftungsmittel, das wenigstens 2 Phasen umfasst, wobei die erste Phase eine Gelphase ist, die Gelbildner, Duftstoffe und Lösungsmittel umfasst und die zweite Phase ein nicht gelförmiger Reinigungsmittelformkörper ist, der Tenside umfasst. Diese zweiphasigen Mittel zeichnen sich durch eine intensive Beduftung und gute Reinigungswirkung aus, sind jedoch verglichen mit üblichen einphasigen In-Tank- oder Rim-Blocks aufwändiger herzustellen.

[0010] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein duftendes stückförmiges Mittel für den Toilettenbereich bereitzustellen, mit dem eine gewünschte intensive Beduftung erzielt werden kann, das einfach und kostengünstig hergestellt werden kann und umweltschonend ist.

[0011] Diese Aufgabe wird durch die Merkmale des Anspruchs 1 gelöst.

[0012] Das erfindungsgemäße Mittel umfasst neben dem für die Beduftung erforderlichen Parfumöl und den zur Reinigung erforderlichen Tensiden feste oleophile bzw. lipophile Kunststoffgranulate oder -pulver, die in Wasser wenigstens schwerlöslich sind, d.h., deren Löslichkeit in Wasser bei 20 °C weniger als 20 g/l beträgt. Besonders bevorzugt ist, wenn die Kunststoffgranulate oder -pulver in Wasser bei 20 °C unlöslich sind, d.h., dass ihre Löslichkeit weniger als 10g/l und vorzugsweise weniger als 1g/l beträgt.

[0013] Diese Kunststoffgranulate oder -pulver sind im Wesentlichen beständig gegenüber den Parfumölen. Die Parfumöle werden an den oleophilen bzw. lipophilen Kunststoffgranulaten oder -pulvern absorbiert, adsorbiert oder auf sonstige Weise aufgenommen bzw. aufgesaugt, so dass das unerwünschte Emulgieren der Parfumöle in den Tensiden, das zur Einkapselung der Duftstoffe führt, vermieden wird.

[0014] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter dem Begriff "Granulate" bzw. "Pulver" wie auch immer geformte dreidimensionierte Strukturen aus den Kunststoffen verstanden, z.B. auch Kunststofflocken oder Würfel.

[0015] Die an/in den Kunststoffgranulaten bzw. -pulvern aufgenommenen Parfümöle werden während des Gebrauchs wieder freigesetzt, es stehen somit flüchtige Parfüölmoleküle zur Beduftung zur Verfügung.

[0016] Bei den erfindungsgemäß in dem Mittel einzusetzenden oleophilen oder lipophilen Kunststoffgranulaten oder -pulvern kann es sich um übliche Ölbindemittel handeln, die sich durch eine hohe Aufsaugleistung von lipophilen oder oleophilen Substanzen auszeichnen. Solche Ölbindemittel werden seit langem zur Schadensbekämpfung auf Böden, Straßen und Gewässern eingesetzt.

[0017] Die Kunststoffgranulate oder -pulver werden in dem Mittel in einem Konzentrationsbereich von 0,1 bis 15, vorzugsweise 0,2 bis 10 und besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 5 Gew.% eingesetzt.

[0018] Beträgt die Dichte der Kunststoffgranulate oder -pulver weniger als 1g/cm^3 , so sind die Kunststoffpartikel oder -pulver schwimmfähig. Die mit den Parfümölen beladenen Kunststoffpartikel oder -pulver schwimmen nach einem Auflösevorgang bei der Betätigung der Toilettenspülung im Wasser im Toilettensumpf an der Oberfläche auf, und die an der Oberfläche an den Kunststoffpartikel oder -pulver absorbierten Parfümöle werden an der Oberfläche des im Toilettensumpf befindlichen Wassers noch an die Raumluft abgegeben und gelangen nicht ungenützt in Folge einer größeren Dichte als Wasser in den Abfluß. Durch die geringe Dichte der Kunststoffgranulate bzw. -pulver wird somit eine zusätzliche Beduftung im Toilettensumpf erreicht.

[0019] Vorzugsweise beträgt die mittlere Korngröße des Kunststoffgranulats oder -pulvers weniger als 2 mm, vorzugsweise weniger als 1 mm und besonders bevorzugt weniger als 0,5 mm, um die erforderliche Formstabilität des stückförmigen Mittels zu gewährleisten und ein Abplatzen einzelner Bereiche zu verhindern. Vorzugsweise sollten die Kunststoffpartikel oder -pulver alle von ähnlicher Korngröße und/oder Gestalt sein, um eine möglichst homogene Masse zu erhalten.

[0020] Erstaunlicherweise ist die Schaumbildung in dem erfindungsgemäßen Mittel durch den Zusatz der Kunststoffpulver oder -granulate nicht herabgesetzt, obwohl im Allgemeinen die Schaumbildung und -stabilität etwa durch feste kleine Teilchen drastisch herabgesetzt wird.

[0021] Vorzugsweise sind die Kunststoffgranulate oder -pulver ein Granulat oder Pulver von Polymerisationsprodukten, z.B. von Polyurethanen, Polyethersulfon, Polysulfon oder Polyalkylenen wie beispielsweise Polypropylen oder Polyethylen.

[0022] Polystyrole kommen als Kunststoffmaterial nur dann in Betracht, wenn sie gegenüber den verwendeten Parfümölen stabil sind und nicht aufgelöst werden.

[0023] Besonders bevorzugt ist, als Kunststoffgranulat oder -pulver Polyurethanpulver oder -granulat auszuwählen, da diese gegenüber den Parfümölen eine besonders gute Aufsaugleistung aufweisen, diese Polyurethanpulver nicht giftig und nicht toxisch sind, nicht mit den Parfümölen reagieren und zudem unbegrenzt lagerfähig sind.

[0024] Die Dichte des Polyurethanpulvers ist geringer als 1g/cm^3 , d.h. die Partikel sind absolut schwimmfähig.

[0025] Nachdem die stückförmigen Reinigungsmittel im Allgemeinen extrudiert werden, sollten die Kunststoffgranulate oder -pulver - um während des Extrusionsprozesses nicht zu erweichen - temperaturbeständig sein, wenigstens bis 80°C , vorzugsweise bis wenigstens 100°C und besonders bevorzugt bis wenigstens 120°C .

[0026] Die als Granulat oder Pulver verwendeten Kunststoffe können sowohl ungeschäumte, als auch geschäumte Kunststoffe sein. Die geschäumten Kunststoffpulver/-granulate zeichnen sich durch eine erheblich vergrößerte Oberfläche für eine mögliche Aufnahme/Abgabe der Parfüölmoleküle aus. Auch können in den Poren der geschäumten Kunststoffe unter Umständen weitere Parfüölmoleküle festgehalten werden. Die Dichte der geschäumten Kunststoffe ist zudem gegenüber der von ungeschäumten Kunststoffen vermindert.

[0027] Im Allgemeinen sollten die eingesetzten Kunststoffpulver oder -granulate farblos oder im Wesentlichen weiss sein, um das äußere Erscheinungsbild des Mittels nicht zu beeinträchtigen. In speziellen Ausführungsformen können jedoch auch farbige oder einfarbige Kunststoffpulver oder -granulate eingesetzt werden, mittels derer spezielle optische Effekte erzielt werden können.

[0028] Prinzipiell ist es möglich, dem erfindungsgemäßen Mittel auch zwei oder mehr Arten verschiedener Kunststoffgranulate oder -pulver zuzusetzen.

[0029] Das Mittel umfasst bis zu 20 Gew.% vorzugsweise 2 bis 10 Gew.% und besonders bevorzugt zwischen 4 und 8 Gew.% Parfümöle. Dadurch wird die Desodorierung des Toilettenbereiches bewirkt. Die flüssigen Parfümöle bestimmen auch die Konsistenz des fertigen Reinigungsblockes mit und tragen insbesondere zur Plastifizierung der Rohmasse bei.

[0030] Die Gesamtkonzentration an Tensiden beträgt in den Mitteln zwischen 2 und 80 Gew.%, vorzugsweise zwischen 15 und 50 Gew.%

[0031] In einer bevorzugten Ausführungsform besteht das erfindungsgemäße Mittel aus in etwa 2 bis 60 Gew.%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.% und besonders bevorzugt zwischen 20 und 30 Gew.% anionischem Tensid.

[0032] Dabei finden insbesondere solche, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkylsulfat, Fettalkoholsulfat, Fettalkoholethersulfat und Alkylbenzolsulfonat oder deren Mischungen Verwendung, wobei Alkylkettenlängen der Al-

kylreste oder Fettsäurebestandteile von C_8 - C_{18} bevorzugt sind. Besonders bevorzugt ist, Laurylsulfat oder Dodecylbenzolsulfonat einzusetzen.

[0033] Nichtionische Tenside können wahlweise eingesetzt werden. Hier eignen sich besonders die Anlagerungsprodukte von 3 bis 80 Mol Ethylenoxid an 1 Mol einer aliphatischen Verbindung mit im Wesentlichen 8 bis 20 Kohlenstoffatomen, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Alkohole und Fettsäuren. Aber auch alkylaromatische Verbindungen, wie Alkylphenole, sind hier geeignet. Der Anteil der nichtionischen Tenside in dem erfindungsgemäßen Mittel kann bis zu 20 Gew.% betragen.

[0034] Amphotere Tenside können in Konzentrationen zwischen 0 bis 10 Gew.% eingesetzt werden, vorzugsweise sind es 0 bis 5 Gew.%, insbesondere zwischen 0,1 Gew.% und 4 Gew.%, bevorzugt zwischen 0,3 Gew.% und 3 Gew.% und besonders bevorzugt zwischen 0,5 Gew.% und 2,5 Gew.% Betaine, die zusätzlich zu der Carboxygruppe und dem quartären Stickstoffatom an wenigstens einem Rest wenigstens ein Heteroatom aufweisen. Die obigen Gewichtsprozentangaben beziehen sich auf die Masse der Betaine als Reinsubstanz.

[0035] Von diesen Betainen sind die eine alkylverbrückte Amidfunktion umfassenden Betaine, insbesondere die Fettsäure-amidopropyl-Betaine mit einem C_5 - C_{21} -Fettsäureanteil, besonders bevorzugt. Generell ist es vorteilhaft, dass die amphoteren Tenside beliebig mit dem jeweils verwendeten anionischen und gegebenenfalls nichtionischen Tensid oder den anionischen und gegebenenfalls nichtionischen Tensiden kombinierbar sind.

[0036] Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Betaine besteht darin, dass sie als konzentrierte wässrige Lösungen mit einem Wassergehalt von weniger als 60 Gew.%, vorzugsweise mit weniger als 55 Gew.% Wasser, bereits so dünnflüssig sind, dass sie mit den anderen Bestandteilen der Zusammensetzung gemischt und extrudiert werden können. Hierdurch wird der Wasseranteil des Mittels nicht unnötig erhöht, und es kann ein kompaktes Mittel in hoher Wirkkonzentration bereitgestellt werden.

[0037] Der Reinigungsblock kann 0 bis 5 Gew.% zumindest eines Lactobionsäurederivats enthalten. Bei einem zumindest ein Lactobionsäurederivat enthaltenden Mittel sind Konzentrationsbereiche zwischen 1 und 4 Gew.%, insbesondere zwischen 1 und 2,5 Gew.%, bevorzugt.

[0038] Der Gesamtanteil der Komponenten amphoteren Tenside und der Lactobionsäurederivate sollte 0,5 bis 10 Gew.% betragen. Die Bestandteile dienen im wesentlichen als Schaumbildner. Bei Verwendung von Lactobionsäurederivaten als Schaumbildner kann man bei gleicher Schaumwirkung die zugesetzte Menge an Schaumbildnern gegenüber herkömmlichen Formulierungen um etwa die Hälfte oder mehr reduzieren.

[0039] Das Gewichtsverhältnis von Parfumöl zu Tensid sollte zwischen 0,16:1 und 0,70:1 betragen, vorzugsweise zwischen 0,20:1 und 0,60:1 und besonders bevorzugt zwischen 0,24:1 und 0,40:1.

[0040] Das Gewichtsverhältnis zwischen Parfumöl und Kunststoffgranulat/-pulver sollte zwischen 2:1 und 20:1, und vorzugsweise zwischen 3:1 und 10:1 betragen.

[0041] Das Mittel gemäß dieser bevorzugten Ausführungsform kann 20 bis 80 Gew.% anorganisches Salz, vorzugsweise 40 bis 75 Gew.% eines anorganischen Salzes, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus den Alkali- und/oder Erdalkalisalzen der Schwefelsäure, Phosphorsäuren, Stickstoffsäuren, Kohlensäure oder Salzsäure oder deren Mischungen, enthalten. Dadurch läßt sich die Konsistenz, und das Abspülverhalten und die Löslichkeit des Reinigungsblockes günstig beeinflussen.

[0042] Als weiteren wahlweisen Bestandteil kann das erfindungsgemäße Mittel Farbe enthalten. Als Farbbestandteil eignen sich grundsätzlich Pigmente und Farbstoffe. Wenn man erreichen will, dass das erfindungsgemäße Mittel, wenn es z. B. als Reinigungsblock eingesetzt wird, als solches farbig sein soll, wird bevorzugt Farbe in Form von Pigmenten zugesetzt. Andererseits kann es aber auch erwünscht sein, dass die von dem Reinigungsblock während eines Spülvorgangs abgelösten Bestandteile in Form einer farbigen Lösung für den Verbraucher sichtbar werden, beispielsweise wenn das Mittel ein In-Tank-Block ist und dem Verbraucher durch die Anfärbung des Wassers die Anwesenheit des Mittels in dem Wasserkasten visualisiert wird. Um eine solche farbige Lösung zu erzielen, wird man bevorzugt Farbstoffe als Bestandteil des Mittels wählen. Auch eine Kombination von Pigment(en) und Farbstoff(en) ist möglich.

[0043] Dem Mittel können auch 0 bis 30 Gew.% Desinfektionsmittel beigelegt werden. Vorzugsweise werden hierfür Chlorisocyanurate, wie beispielsweise Natriumdichlorisocyanurat oder andere chlorabspaltende Reagenzien sowie Phenole verwendet. Als chlorabspaltendes Reagenz kann beispielsweise Triclosan Verwendung finden, unter den Phenolen ist o-Phenylphenol zu nennen. Bei Einsatz von Triclosan oder eines Phenols können sehr viel geringere Mengen des Desinfektionsmittels verwendet werden als dies im Fall der Chlorisocyanurate erforderlich ist.

[0044] Als Bleichmittel können 0 bis 25 Gew.% eines Bleichmittels auf Sauerstoffbasis verwendet werden, wie z. B. die Natriumsalze der Percarbonate oder Perborate.

[0045] Als Aktivator kann z. B. Tetraacetylenethyldiamin (TAED) eingesetzt werden.

[0046] Das erfindungsgemäße Mittel kann 0 bis 5 Gew.% Komplexierungsmittel enthalten, die gegen die Wasserhärte und zur Komplexbildung mit Schwermetallionen eingesetzt werden. Die jeweiligen Mengen des Komplexierungsmittels werden entsprechend dem Komplexierungsvermögen des Mittels und entsprechend der gewünschten Abspülggeschwindigkeit gewählt.

[0047] Um zu gewährleisten, dass das erfindungsgemäße Mittel eine definierte Standzeit aufweist, und daß pro Spül-

vorgang jeweils die gleichen Mengen von dem stückförmigen Mittel abgespült werden, können Abspülregulatoren eingesetzt werden. Hierfür eignen sich insbesondere die Salze aromatischer Sulfonsäuren, beispielsweise Natriumcumolsulfonat oder Natriumtoluolsulfonat. Zu dem gleichen Zweck kann auch Dipropylenglykol eingesetzt werden. Wird die zuletzt genannte Verbindung eingesetzt, kann ihr Anteil an dem Reinigungsblock sogar äußerst gering gehalten werden. In aller Regel ist dann ein Anteil von bis zu 5 Gew.% ausreichend. Im Bereich der Salze der aromatischen Sulfonsäuren beträgt der Anteil bis zu 20 Gew.%, bezogen auf das fertige Mittel.

[0048] Kalk und Urinstein lösende Säuren können dem Mittel zugesetzt werden, um zu verhindern, dass sich Kalksteinablagerungen in Toilettenschüsseln bilden oder um bereits vorhandene Ablagerungen wieder zu lösen. Hierfür eignen sich Säuren, wie Amidosulfonsäure und Zitronensäure sowie andere feste organische und anorganische Säuren. Sie können bis zu einem Anteil von 40 Gew.% in dem fertigen Mittel enthalten sein.

[0049] Des weiteren kann das erfindungsgemäße Mittel Extrusionshilfsmittel enthalten. Diese dienen dazu, die Rohmasse des Mittels in der entsprechenden Zusammensetzung formen zu können. Geeignete Extrusionshilfsmittel sind beispielsweise Polyethylenglykol. In der Regel ist es ausreichend, bis zu 20 Gew.% Extrusionshilfsmittel einzusetzen. Da aber auch andere Bestandteile des Reinigungsblockes eine bessere Formbarkeit der Reinigungsmasse ermöglichen, kann der Anteil an zugesetztem Extrusionshilfsmittel sehr viel geringer als 20 Gew.% sein oder es kann ganz auf den Zusatz eines solchen Mittels verzichtet werden. Zu den weiteren Bestandteilen der Reinigungsblockmasse, die auch die Formbarkeit erleichtern, gehört u. a. das als Abspülregulator fakultativ verwendbare Dipropylenglykol. Auch fakultativ einsetzbare Parfümöle oder flüssige Säuren dienen diesem Zweck.

[0050] Das erfindungsgemäße Mittel kann neben den bisher genannten Bestandteilen weitere an sich übliche Zusätze bis zu einem Anteil von 5 Gew.% enthalten.

[0051] Zu solchen weiteren Zusätzen gehören beispielsweise Enzyme, wie Savinase, Cellulase, Protease und Lipase sowie Konservierungsmittel.

[0052] Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Mittels, bei dem eine Masse entsprechend geeigneter Zusammensetzung mittels des Strangpreßverfahrens hergestellt wird. Dabei wird die vorge-mischte Masse mittels eines Extruders zu einem endlosen Strang geformt und dieser dann in Stücke oder Blöcke geeigneter Größe geschnitten. Die Größe der Stücke ist variabel und kann entsprechend dem Einsatzzweck gewählt werden. In der Regel werden die Stücke so geschnitten, dass sie nach dem Schneiden Blöcke mit einem Gewicht von in etwa 20 bis 100g, vorzugsweise 20 bis 50g, ergeben.

[0053] Wenn auch das erfindungsgemäße Mittel durch den Zusatz hydrophoben Kunststoffpulvers bzw. -granulates und die Erhöhung der Parfumkonzentration insgesamt einen hydrophoben Charakter aufweist, was zu einer deutlichen Verlängerung der Lebensdauer und einer geringeren Auflösung des Mittels pro Spülung führen müßte, so wird bei dem erfindungsgemäßen Mittel erstaunlicherweise dennoch nur eine geringfügige Verlängerung der Lebensdauer erhalten, was voraussichtlich daraus zurückzuführen ist, dass durch das Herausbrechen der Kunststoffteilchen von der Oberfläche beim Spülen die Oberfläche vergrößert wird und hierdurch ein wirksames Auflösen an der Oberfläche erfolgen kann. Die mit den erfindungsgemäßen Mittel erzielten Lebensdauern liegen in den gewünschten Bereichen von 240 bis 500 bezogen auf ein Stück von 50g, in dem pro Spülzyklus die zum Reinigen und Beduften erforderliche Menge freigesetzt wird, sich das Mittel jedoch nicht unnötig schnell auflöst.

[0054] Die Erfindung wird nun anhand von Ausführungsbeispielen näher beschrieben:

1. Rezeptur für einen In-Tank- Blau-Block

[0055]

Bestandteil	Erfindungsrezeptur (Gew%)	Vergleichsrezeptur (Gew%)
Laurylsulfat, 94% (Natriumsalz)	12,0	12,0
Natriumsulfat	Add 100	Add 100
Kokosfettsäuremonoethanolamid	1,3	1,3
Talkfettalkoholethoxylat (25EO)	6,2	6,2
Siliciumdioxid amorph		
Blaufarbstoff	2	2
1-Tetradecanol	1,8	1,8
Parfüm (Lemon Fruit 1532 PV Fa. Georgi)	12	12
PU-Schaum Pulver (Fa. Bauder)	4	-

Tabelle fortgesetzt

Bestandteil	Erfindungsrezeptur (Gew%)	Vergleichsrezeptur (Gew%)
Eigenschaften:	Konsistenz: fest, hart, nicht klebrig	Konsistenz: weich, klebrig

[0056] Der Vergleich der Eigenschaften der nach der erfindungsgemäßen Rezeptur und der nach der Vergleichsrezeptur erhaltenen In-Tank-Blocks zeigt, dass durch den Zusatz von 4 Gew.% Polyurethan Schaumpulver ein fester harter und nicht klebriger In-Tank-Block mit einem Parfumgehalt von 12 Gew.% Parfumöl erhalten werden kann.

2. Rezeptur für Rim-Block auf Alkylbenzolsulfonat-Basis

[0057]

Bestandteil	Erfindungsrezeptur (Gew%)	Vergleichsrezeptur (Gew%)
Lineares Alkylbenzolsulfonat, C8-C18 (Natriumsalz)	26,3	26,3
Siedesalz	24,2	24,2
Natriumsulfat	Add 100	Add 100
Cumolsulfonat (Natriumsalz)	8,5	8,5
Polyethylenglycol 6000	3,2	3,2
Farbe	0,551	0,551
Parfüm (Rosaflor Fa. Symrise)	10	10
PU-Schaum Pulver (Fa. Bauder)	3	-
Eigenschaften	Konsistenz: fest, hart, nicht klebrig	Konsistenz: weich, klebrig

[0058] Der Vergleich der Eigenschaften der nach der erfindungsgemäßen Rezeptur und der nach der Vergleichsrezeptur erhaltenen Rimblocks zeigt, dass durch den Zusatz von 3 Gew.% Polyurethan Schaumpulver ein fester harter und nicht klebriger Rimblock mit einem Parfumgehalt von 10 Gew.% Parfumöl erhalten werden kann.

3. Rezeptur für Rimblock auf Fettalkohol-Basis

[0059]

Bestandteil	Erfindungsrezeptur (Gew%)	Vergleichsrezeptur (Gew%)
Fettalkoholsulfat, C12-C14 (Natriumsalz)	18,0	18,0
Siedesalz	33,9	33,9
Natriumsulfat	Add 100	Add 100
Fettalkoholethersulfat, C10-C16 (28% in Wasser)	2,4	2,4
Talkfettalkoholethoxylat (25EO)	5,0	5,0
Farbe	0,81	0,81
Parfüm (Manzanita Fa. Symrise)	8	8
PU-Schaum Pulver (Fa. Bauder)	2	-
	Konsistenz: fest, hart, nicht klebrig	Konsistenz: weich, klebrig

[0060] Der Vergleich der Eigenschaften der nach der erfindungsgemäßen Rezeptur und der nach der Vergleichsrezeptur erhaltenen Rimblocks zeigt, dass durch den Zusatz von 2 Gew.% Polyurethan Schaumpulver ein fester harter und nicht klebriger Rimblock mit einem Parfumgehalt von 8 Gew.% Parfumöl erhalten werden kann.

4. Spülzahlen

[0061] Die erfindungsgemäßen Rezepturen gemäß 1, 2 und 3 wären wie folgt:

Erfindungsgemäße Rezeptur	Spülzahl	Masse des Blocks
1	500	75
2	320	50
3	230	50

[0062] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurden auch die Spülzahlen ermittelt. Hierbei ging man wie folgt vor:

Definiert über einen Tag verteilt wurde 19 mal die Spülung der Toilette betätigt, wobei das Wasser eine Temperatur von 16 °C aufwies. Pro Spülung wurden 8l Wasser verbraucht, die Raumtemperatur betrug 18 °C. Die Öffnungszeit des Ventils des Wasserkastens betrug 15 Sekunden.

Das betreffende Toilettenreinigungs- und -beduftungsmittel, dessen Spülzahl zu bestimmen war, wurde in einem Behältnis am Rand des Toilettenbeckens eingehängt.

Patentansprüche

- Stückförmiges Mittel für den Toilettenbereich, welches Mittel umfasst zwischen 2 und 80 Gew.% Tenside, zwischen 1 und 20 Gew.% Parfumöl und zwischen 0,1 und 15 Gew.% feste oleophile bzw. lipophile Kunststoffgranulate oder -pulver, deren Löslichkeit in Wasser weniger als 20 g/l bei 20 °C beträgt und die gegenüber den Parfümölen im wesentlichen beständig sind.
- Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Löslichkeit des Kunststoffgranulats oder -pulvers in Wasser weniger als 10 g/l, vorzugsweise weniger als 1 g/l bei 20 °C beträgt.
- Mittel nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Dichte der Kunststoffgranulate oder -pulver weniger als 1 g/cm³ beträgt.
- Mittel nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mittlere Korngröße der Kunststoffgranulate oder -pulver weniger als 2 mm, vorzugsweise weniger als 1 mm und besonders bevorzugt weniger als 0,5 mm beträgt.
- Mittel nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kunststoffgranulate oder -pulver aus den Granulaten oder Pulvern von Polymerisationsprodukten wie z. B. von Polyurethanen, Polyethersulfon, Polysulfon und/oder den Polyalkylenen wie Polypropylen, Polyethylen ausgewählt werden.
- Mittel nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kunststoffgranulate oder -pulver bei Temperaturen von wenigstens 80 °C, vorzugsweise von wenigstens 100 °C und besonders bevorzugt von wenigstens 120 °C beständig sind.
- Mittel nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Granulate oder Pulver aus geschäumten Kunststoffen sind.
- Mittel nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Mittel zwischen 2 und 10 Gew.% Parfumöl und besonders bevorzugt zwischen 4 und 8 Gew.% Parfumöl umfasst.

9. Mittel nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gewichtsverhältnis zwischen Parfümöl und Tensid zwischen 0,16:1 und 0,70:1, vorzugsweise zwischen 0,20:1 und 0,60:1 und besonders bevorzugt zwischen 0,24:1 und 0,40:1 beträgt.

10. Mittel nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Tenside anionische, nichtionische, amphotere und/oder kationische Tenside sind und die anionischen Tenside insbesondere aus der Gruppe der Alkylsulfate, Fettalkoholsulfate, Fettalkoholethersulfate und/oder Alkylbenzolsulfonate ausgewählt werden und die nichtionischen Tenside Ethylenoxid-Anlagerungsprodukte an aliphatische Verbindungen, insbesondere von 3 bis 80 Mol Ethylenoxid an 1 Mol einer aliphatischen Verbindung mit im wesentlichen 8 bis 20 Kohlenstoffatomen sind, wobei die aliphatische Verbindung ein Alkohol oder eine Fettsäure und/oder eine alkylaromatische Verbindung ist und die Gesamttensidkonzentration vorzugsweise zwischen 15 und 50 Gew.%. beträgt.

11. Mittel nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gewichtsverhältnis zwischen Parfümöl und Kunststoffgranulat/-pulver zwischen 1:1 und 20:1, vorzugsweise zwischen 3:1 und 10:1, beträgt.

12. Mittel nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Mittel zusätzlich zwischen 20 und 80 Gew.%, insbesondere zwischen 40 und 75 Gew.% anorganische Salze aus der Gruppe der Alkali- und/oder Erdalkalisalze der Schwefelsäure, Phosphorsäuren, Stickstoffsäuren, Kohlensäure oder Salzsäure oder deren Mischungen umfasst.

13. Verfahren zur Herstellung eines Mittels gemäß einem der vorangegangenen Ansprüche durch Extrusion der vorgemischten, die Bestandteile umfassenden Masse und anschließendes Schneiden des Endlosstrangs in Stücke.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 05 01 4311

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
Y	EP 0 167 085 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 8. Januar 1986 (1986-01-08) * Ansprüche; Beispiele *	1-13	C11D17/00 C11D3/50 C11D3/37
Y	WO 99/53012 A (UNILEVER PLC; UNILEVER N.V; HINDUSTAN LEVER LIMITED; BOLZONI, GIUSEPPE) 21. Oktober 1999 (1999-10-21) * Seite 8, Zeile 15 - Zeile 27; Ansprüche; Beispiele *	1-13	
Y	EP 0 334 490 A (INTERNATIONAL FLAVORS & FRAGRANCES INC) 27. September 1989 (1989-09-27) * Seite 15, Zeile 22 - Zeile 45; Ansprüche *	1-13	
Y	WO 02/09663 A (QUEST INTERNATIONAL B.V; BIRCH, RICHARD, ARTHUR; BRAIN, JOSEPH; NESS,) 7. Februar 2002 (2002-02-07) * Seite 5, Zeile 17 - Seite 9, Zeile 4; Ansprüche; Beispiele *	1-13	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
Y	US 4 618 629 A (BUCHANAN ET AL) 21. Oktober 1986 (1986-10-21) * Spalte 1, Zeile 6 - Spalte 2, Zeile 21; Ansprüche *	1-13	C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 13. Oktober 2005	Prüfer Hillebrecht, D
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 05 01 4311

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

13-10-2005

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0167085 A	08-01-1986	DE 3424317 A1	23-01-1986
WO 9953012 A	21-10-1999	AU 3416699 A	01-11-1999
		BR 9909499 A	12-12-2000
		CA 2320170 A1	21-10-1999
		CZ 20003728 A3	14-11-2001
		HU 0101314 A2	28-08-2001
		PL 343345 A1	13-08-2001
EP 0334490 A	27-09-1989	DE 68918142 D1	20-10-1994
		DE 68918142 T2	12-01-1995
		US 4842761 A	27-06-1989
WO 0209663 A	07-02-2002	AU 7647101 A	13-02-2002
		BR 0112887 A	10-06-2003
		EP 1305001 A1	02-05-2003
		MX PA03000737 A	04-06-2003
		US 2003180340 A1	25-09-2003
US 4618629 A	21-10-1986	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82