(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 2 213 718 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
04.08.2010 Patentblatt 2010/31

(51) Int Cl.:
C11D 17/00 *(2006.01)* ***E03D 9/02*** *(2006.01)*

(21) Anmeldenummer: **09013738.1**

(22) Anmeldetag: **02.11.2009**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA RS

(30) Priorität: **17.11.2008 DE 102008057739**

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

(72) Erfinder:
- **Leipold, Joachim**
  72760 Reutlingen (DE)
- **Fritz, Matthias**
  72810 Gomaringen (DE)
- **Edgar, Jaeschke**
  70794 Filderstadt (DE)

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

Bemerkungen:
Ein Antrag gemäss Regel 139 EPÜ auf Berichtigung der Beschreibung liegt vor. Über diesen Antrag wird im Laufe des Verfahrens vor der Prüfungsabteilung eine Entscheidung getroffen (Richtlinien für die Prüfung im EPA, A-V, 3.).

(54) **Beschichteter Reinigungsmittelformkörper**

(57) Die Erfindung betrifft einen Reinigungsmittelformkörper sowie ein Verfahren für dessen Beschichtung für den Sanitärbereich, der Tenside umfasst, wobei der Reinigungsmittelformkörper mit einem flüssigen Beschichtungsmaterial, das nicht wasserlösliche Harze als Filmbildner und wenig polare bis unpolare organische Lösemittel umfasst, beschichtet ist, wobei die Spülzahl des beschichteten Reinigungsmittelformkörpers nach dem Härten wenigstens das 1,05-fache der Spülzahl des unbeschichteten Reinigungsmittelformkörpers beträgt und die Spülzahl des unbeschichteten Reinigungsmittelformkörpers bei wenigstens 80 Spülungen liegt.

EP 2 213 718 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen Reinigungsmittelformkörper mit einer Beschichtung, insbesondere für den Sanitärbereich, und das Verfahren seiner Herstellung.

[0002] Zur Reinigung von Toiletten werden einerseits Reinigungsmittelformkörper als Rimblocks, die am Toilettenrand in einem Körbchen befestigt werden und sich beim Überspülen mit Wasser nach und nach auflösen, eingesetzt.

[0003] Andererseits sind sogenannte In-Tank-Produkte bekannt, Reinigungsmittel, die im Wasserkasten der Toilette positioniert werden und einen Teil der Wirkstoffe an das in dem Spülkasten befindliche Wasser abgeben, so dass das Spülwasser bei jedem Spülvorgang durch das Reinigungsmittel angereichert ist.

[0004] Um dem Verbraucher optisch zu signalisieren, dass das Spülwasser aus dem Wasserkasten Reinigungsmittel enthält, sind diese In-Tank-Reinigungsmittel häufig angefärbt, insbesondere mit blauer Farbe, weshalb sie auch als "Blauspüler" bezeichnet werden.

[0005] Weiterhin gibt es In-Tank-Produkte, durch die das Spülwasser aus dem Wassertank ebenfalls angereichert wird, die jedoch nicht in dem Wasser in dem Behälter positioniert sind, sondern in dem Leitungssystem zwischen dem eigentlichen Wasseraufnahmebehälter und dem Auslass aus dem Wasserkasten. Auf diese Weise wird das Reinigungsmittel ebenfalls wie bei einem Rimblock nur während des Spülens vom Wasserstrom umspült und ist ansonsten trocken. Das Mittel befindet sich jedoch wie bei einem herkömmlichen "In-Tank-Produkt" am/im Wasserkasten, jedoch nicht im Wasser.

[0006] Wasserkästen für Toiletten, die eine "trockene" Lagerung der Reinigungsmittel und ein Überspülen des Mittels mit Spülwasser nur beim Spülvorgang vorsehen, sind beispielsweise von der Firma Ifö bekannt. Bei diesen Wasserkästen werden die in Form eines langen Zylinders geformten Reinigungsmittel in spezielle rohrförmige Behältnisse eingefüllt, in denen sie dann vom Spülwasserstrom umspült werden.

[0007] Die bekannten Reinigungsmittelformkörper werden im Allgemeinen eingepackt in wasserlöslichen Folien in Verkehr gebracht. Die Reinigungsmittelformkörper werden in der in die wasserlöslichen Folien eingewickelten Form in die Körbchen oder sonstigen Behältnisse eingefüllt. Durch die Folierung wird vermieden, dass Reinigungsmittelreste an den Händen des Verbrauchers haften und die Hände des Verbrauchers bei Blauspülern nicht blau angefärbt werden.

[0008] Weiterhin verhindert die Folie ein "Zerbröseln" des Mittels und trägt zu dessen mechanischer Stabilität bei.

[0009] Durch die Umhüllung des Reinigungsmittelformkörpers mit der wasserlöslichen Folie treten jedoch Schwierigkeiten beim Einschieben der Reinigungsmittelformkörper in die jeweiligen Behältnisse wie WC-Körbchen und insbesondere die langen rohrförmigen Reinigungsmittelaufnahmebehälter, die im Wassertank außerhalb des Spülstroms gelagerten sind, auf, da die Folien auf- oder abgerissen werden oder verhaken, wodurch eine weiteres Einschieben des Mittels in den Aufnahmebehälter verhindert wird.

[0010] Weiterhin ist bei figürlichen Reinigungsmittelformkörpern, die im Allgemeinen nicht extrudiert, sondern spritzgegossen oder gepresst werden, nachteilig, dass eine die figürliche Form nachbildende Verpackung, beispielsweise in Form von Tierfiguren, in ein entsprechend der Tierfigur komplementär geformtes Aufnahmekörbchen (Schlüssel-Schloss-Prinzip) infolge der die Figur nicht nachbildenden Folie nicht möglich ist.

[0011] Ein weiterer Nachteil der bekannten Folie beispielsweise aus PVA ist, dass diese bei der Herstellung und Lagerung feuchtigkeitsempfindlich ist, und bei hoher Luftfeuchtigkeit lässt sich die Folie schlecht verarbeiten. Weiterhin führen die Folien zu Rückständen beim Spülprozess, da sich in der Feuchtigkeit aus der Folie teilweise eine schleimige Masse bildet.

[0012] Die wasserlöslichen Folien werden thermisch versiegelt. Da sich die Folien unter Hitzeeinwirkung leicht zersetzen oder chemisch verändern kommt es zu Beeinträchtigungen des Auflöseverhaltens der Folie.

[0013] Aus dem Stand der Technik sind weiterhin verschiedene Reinigungsmittelformkörper für Spül- und Waschmaschinen mit wasserlöslichen Beschichtungen bekannt, die den Mitteln eine höhere Oberflächenhärte verleihen. Diese Beschichtungen bestehen beispielsweise aus Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon oder Polyethylenglykol und werden im Allgemeinen aus einer wässrigen Lösung auf den Reinigungsmittelformkörper aufgebracht. Diese Beschichtungen sind leicht wasserlöslich.

[0014] Der Auftrag einer solchen bekannten Beschichtung auf die Blauspüler führt jedoch aufgrund der in den Blauspülern vorhandenen stark färbenden blauen Farbstoffe dazu, dass sich beim Auftragen der Beschichtung der Farbstoff aus dem Blauspüler herausgelöst, in die Beschichtung und auf die Oberfläche der Beschichtung wandert, so dass ein solcher beschichteter Blauspüler ebenfalls färbt, die Hände verunreinigt und nicht eingesetzt werden kann.

[0015] Das US-Patent 3,856,932 lehrt, zur Desinfektion von Schwimmbädern chlorfireisetzende Tabletten einzusetzen, die in ein wasserundurchlässiges und wasserunlösliches Material eingebettet sind, wobei wenigstens eine verbleibende Fläche der Tablette unbeschichtet ist.

[0016] Aus dem US-Patent 4,961,872 ist eine Calciumhypochlorit enthaltende Tablette bekannt, die zum Reinigen der Toilettenschüssel eingesetzt werden kann. Diese Tablette wird durch Kompression eines trockenen Gemisches von Calciumhypochlorit mit einem wasserunlöslichen fein verteilten Harz hergestellt. Falls gewünscht kann diese Tablette weiterhin von einer vorgeformten Hülle aus einem inerten Polymer umgeben sein. Die Hülle wird dabei derart hergestellt,

dass sie eine Öffnung aufweist, in die die Tablette dann eingeschoben werden kann.

[0017] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, einen Tenside umfassenden Reinigungsmittelformkörper mit einer Beschichtung bereitzustellen, der eine gute Handhabung des Mittels selbst bei den stark färbenden Blauspülern ermöglicht, Verunreinigungen und Farbflecken an den Händen verhindert, abriebfest ist und eine Einführung des Reinigungsmittelformkörpers selbst bei komplexeren Formen in einem entsprechenden komplementär geformten Aufnahmebehältnis ermöglicht.

[0018] Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass der Reinigungsmittelformkörper mit einem flüssigen Beschichtungsmaterial beschichtet wird, das nicht wasserlösliche Harze als Filmbildner und wenig polare bis unpolare organische Lösemittel umfasst und die Spülzahl des unbeschichteten Reinigungsmittelformkörpers wenigstens 80 Spülungen beträgt und die Spülzahl des beschichteten Reinigungsmittelformkörpers nach dem Aushärten wenigstens das 1,05-fache der Spülzahl des unbeschichteten Reinigungsmittelformkörpers beträgt.

[0019] Die Spülzahl des beschichteten Reinigungsmittelformkörpers beträgt somit wenigstens 84, wobei die Spülzahl durch die Beschichtung gegenüber dem unbeschichteten Reinigungsmittelformkörper wenigstens auf das 1,05-fache erhöht ist.

[0020] Durch die Beschichtung des Reinigungsmittelformkörpers mit dem in dem unpolaren Lösemittel gelösten Filmbildner löst das Beschichtungsmaterial die wasserlöslichen Bestandteile, insbesondere den Farbstoff, aus dem Reinigungsmittelformkörper nicht an. Eine Verschmutzung der Hände wird somit verhindert.

[0021] Der direkt auf der Oberfläche des Reinigungsmittelformkörpers nach der Aushärtung gebildete Lackfilm bildet eine trockene, durchgängig harte, nicht klebrige, glatte Oberfläche.

[0022] Die Beschichtung ist zudem wasserunlöslich. Dies führt zu einer Verlängerung der Standzeiten der beschichteten Reinigungsmittelformkörper im Vergleich zu den unbeschichteten Reinigungsmittelformkörpern, was im Falle der hiesigen stückförmigen Toilettenreinigungsmittel, die sich beim Überspülen mit Wasser erst nach und nach verbrauchen sollen, im Gegensatz zu den Einmal-Tabs für die Spül- oder Waschmaschine einen zusätzlichen Vorteil darstellt.

[0023] Unter nicht wasserlöslichen Harzen werden im Rahmen der Erfindung Harze verstanden, die sich nach Applikation und Abtrocknen nicht mehr durch Bespülen mit Wasser bei Raumtemperatur entfernen lassen. Nach dem vollständigen Abtrocknen bilden diese wasserunlöslichen Harze eine weitgehend geschlossene Fläche.

[0024] Wasserlösliche Harze sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung synthetische Polymere, deren Löslichkeit in Wasser bei 20 °C kleiner als 0,5 Gew.%, vorzugsweise kleiner als 0,1 Gew.% und besonders bevorzugt kleiner als 0,05 Gew.% in Bezug auf das ausgehärtete Harz (als Reinstoff) ist.

[0025] Die erfindungsgemäßen Harze sind aus monomeren Strukturen oder substituierten Strukturen des nachfolgenden Typus aufgebaut (die entsprechenden Harze sind in Klammern angefügt):

a) Acrylnitril, Butadien, Styrol (ABS-Harze)

b) Formaldehyd mit arylischen/alkylischen Aminofunktionen (Aminoplaste)

c) Formaldehyd und Milcheiweiße (Kunsthorn)

d) Diole mit Oxiranen (Epoxidharze)

e) Alkene wie z.B. Isopren oder Chloropren (Isopren-Kautschuk oder Chloropren-Kautschuk)

f) Aldehyde und Phenole (Phenolplaste)

g) Polymerisierte Aldehyde (Polyacetale)

h) Polymerisierte Nitrile (Polyacrylnitrile)

i) Polymerisierte Amide (Polyamide)

j) Polymere aus Diolen mit Phosgen (Polycarbonate)

k) Polymere aus (Poly)olen mit Dicarbonsäuren (Polyester, auch Alkydharze)

l) Polymere der Acrylsäure mit Alkoholen (Polyacrylate)

m) Ester der Cellulose mit Nitratgruppierungen (Nitrozellulosen)

n) Polyole und Polyisocyanate: (Polyurethane)

[0026] Ebenfalls einsetzbar sind Kombinationen dieser Harze untereinander oder in Form von Copolymeren oder Pfropf(co)polymeren. Die sinnvolle Applikation setzt ggf. die Auswahl eines geeigneten Lösemittels für das verwendete Harz voraus. Bei zwei- oder mehrkomponentigen Systemen ist auf Applikationshilfen, die dem Fachmann bekannt sind, auszuweichen (z.B. Sprühgeräte mit separierten Kammern für die unterschiedlichen Komponenten).

[0027] Die Trocknung der Beschichtungen kann selbstständig erfolgen (Verdunsten des Lösemittels und damit verbundene Filmbildung durch z.B. Polykondensationsreaktion, Polyaddition etc.). Die Trocknung kann auch durch thermische Verfahren (z.B. thermisch induzierte Polymerisation oder durch Bestrahlung mit UV Licht (Fotolacke) erfolgen).

[0028] Die Auflösung des beschichteten Reinigungsmittelformkörpers findet dadurch statt, dass durch Mikroporen Wasser durch die wasserunlösliche Lackschicht eindringt und am wasserlöslichen Reinigungsmittelformkörper eine Quellung stattfindet. Die Quellung führt zu einer Volumenvergrößerung, Bildung von neuen Poren und Haarrissen und dadurch zum sukzessiven Absprengen der Lackschicht. Die Lackschicht selbst löst sich bei diesem Vorgang nicht auf, sondern wird vielmehr in Form von kleinen Partikeln abgesprengt.

[0029] In Abhängigkeit von der Beschichtung kann die Spülzahl des beschichteten Reinigungsmittelformkörpers auch wenigstens das 1,10-fache, vorzugsweise wenigstens das 1,15-fache und besonders bevorzugt wenigstens das 1,20-fache der Spülzahl des unbeschichteten Reinigungsmittelformkörpers betragen.

[0030] Vorzugsweise werden als Harze höher molekulare physikalisch trocknende Filmbildner wie Cellulosenitrat, Celluloseacetatobutyrat, thermoplastische Acrylate oder PVC-Mischpolymerisate - vorgenannte Harze jeweils auch in modifizierter Form (zum Beispiel mit Phthalsäureestern) - eingesetzt. Diese Harze härten durch Abgabe der Lösemittel aus, ohne bei der Filmbildung eine chemische Veränderung zu durchlaufen (physikalische Härtung). Typisch sind dabei relativ niedere molekulare Massen (20.000 bis 100.000 g/mol) mit geringen Viskositäten der Bindersysteme (fließfähig) sowie niedere Glasübergangstemperaturen, die nach Abtrocknung der Harze zu hochmolekularen Systemen mit hohen Glasübergangstemperaturen führen. Diese Viskositäten sind nicht mehr messbar. Typische Beispiele solcher Lacke sind veraerosolte Lacke für Endverbraucher, die man über Baumärkte beziehen kann.

[0031] Ebenfalls können schnell härtende Harze wie Polyurethan- oder Epoxidharzlacke - auch in modifizierter Form - als Filmbildner eingesetzt werden. Letztere kommen wegen ihrer hohen chemischen Reaktivität in der Regel nur in Form von zwei Komponenten zum Einsatz.

[0032] Auch ist es möglich, nicht wasserlösliche Polyesterharze und insbesondere Alkydharze einzusetzen, insbesondere lang- oder mittelölige Alkydharze. Der Einsatz von modifizierten Alkydharzen, z.B. styrolmodifiziert, acryliert etc., ist ebenfalls möglich.

[0033] Die nicht wasserlöslichen Harze aus der Gruppe der Acrylate sind vorzugsweise Acrylsäureester, beispielsweise Alkylmethacrylate wie Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylmethacrylat.

[0034] Acrylatbasierte Bindemittel geben in der Regel besonders wasserfeste und im Bereich der Autolacke auch wetterbeständige Decklacke ab. Solche Lacke findet man deshalb u.a. im Zubehörhandel in der Form von Aerosol-Dosen für den Endverbraucher zur Reparatur von Lackschäden am Kfz.

[0035] Chemisch reaktive Systeme enthalten z.B. zusätzlich Melaminharze oder mit Isocyanathärter ausgestattete Vernetzer (2-K-Lacke).

[0036] Erfindungsgemäß erfolgt die Beschichtung der Reinigungsmittelformkörper aus nicht wässrigen Lösemitteln. Um ein Anlösen der wasserlöslichen Komponenten des Reinigungsmittelformkörpers zu verhindern sind die Lösemittel wenig polare oder unpolare organische Lösemittel und vorzugsweise aprotisch. Die Dielektrizitätskonstante des/der Lösemittel sollte unter 30, vorzugsweise unter 20 und besonders bevorzugt unter 10, liegen.

[0037] Beispiele von geeigneten Lösemitteln sind aromatische Kohlenwasserstoffe wie Xylol oder Solventnaphtha, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Testbenzin oder Kristallöl, Ester wie Ethylacetat oder Butylacetat, oder höhere Alkohole wie Propanol oder Butanol, Ether wie Butylglykol, Etherester als Ethyl- oder Butylglykolacetat sowie diverse Ketone.

[0038] Selbstverständlich können im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Lösemittelgemische eingesetzt werden.

[0039] Die Trockenzeiten (die Zeit, bis der beschichtete Körper beim Anfassen nicht mehr klebrig ist) sollte bei Raumtemperatur bei einem Sprühgang mit einer aufgetragenen Schichtdicke von 10 bis 30 μm zwischen 30 s und zwei Stunden, insbesondere zwischen 5 min. und 15 min., liegen.

[0040] Der Anteil an Lösemittel sollte in der Beschichtungslösung/suspension zwischen 20 Gew.% und 80 Gew.%, vorzugsweise zwischen 30 Gew.% und 60 Gew.%, betragen.

[0041] Der Anteil an wasserunlöslichen Harzen sollte in der Beschichtungslösung zwischen 10 Gew.% und 80 Gew.% und vorzugsweise zwischen 15 Gew.%. und 50 Gew.% betragen.

[0042] Die Beschichtungslösung besteht zu wenigstens 80 Gew.%, vorzugsweise zu wenigstens 90 Gew.% und besonders bevorzugt zu wenigstens 95 Gew.% aus Harzen und Lösemitteln.

[0043] Selbstverständlich kann die Beschichtungslösung als weitere Bestandteile Additive, Pigmente, Füllstoffe oder

weitere Hilfsmittel wie z.B. Verlaufsmittel, Antioxidantien oder Entschäumer enthalten.

[0044] Die Dicke der auf dem Reinigungsmittelformkörper aufgebrachten Beschichtung kann in Abhängigkeit von der eingesetzten Beschichtungslösung, deren Konzentration und den gewünschten Spülzahlen des beschichteten Reinigungsmittelformkörpers variieren. Vorzugsweise sollte sie zwischen 5 μm und 50 μm, insbesondere zwischen 10 μm und 30 μm, liegen.

[0045] Die erfindungsgemäße Beschichtung kann durch Tauchen, Spritzen, Sprühen, Rollen, Walz-, Flut- und Gießverfahren oder andere bekannte Applikationsverfahren auf die Außenflächen des Reinigungsmittelformkörpers aufgebracht werden.

[0046] In der Regel wird die gesamte Oberfläche des Reinigungsmittelformkörpers vollständig mit dem Beschichtungsmaterial beschichtet. Der Lackfilm haftet dabei direkt auf der Oberfläche und bildet eine die Reinigungsmittelformkörperoberfläche vollständig bedeckende Schicht.

[0047] Die vollständige Beschichtung wird insbesondere verwirklicht, wenn das zu beschichtende Material tauchlackiert wird oder eine Sprühbeschichtung durchläuft.

[0048] Darüber hinaus ist es möglich, im Bereich der Aufhängung keine Beschichtung vorzunehmen oder einzelne Bereiche des Reinigungsmittelformkörpers unbeschichtet zu lassen, um damit beim verwendungsgemäßen Gebrauch eine direkte Aktivierung zu gewährleisten.

[0049] Neben den zuvor beschriebenen Vorzügen des erfindungsgemäß beschichteten Reinigungsmittelformkörpers wird durch die Beschichtung auch das optische Erscheinungsbild des Mittels verbessert.

[0050] Auch ist das Einbringen von komplexer geformten (dreidimensionalen), beschichteten Reinigungsmittelformkörpern in die entsprechen geformten Aufnahmebehälter problemlos möglich.

[0051] Der Reinigungsmittelformkörper umfasst Tenside, um die gewünschte Reinigungswirkung zu erzielen, insbesondere zwischen 5 Gew.% und 75 Gew.% und vorzugsweise zwischen 10 Gew.% und 60 Gew.% Tenside. Diese Tenside sollten zur Erzielung der gewünschten Reinigung gut netzende Tenside, somit vorzugsweise anionische oder nichtionische Tenside, sein. Prinzipiell sind alle bekannten anionischen Tenside geeignet. Vorzugsweise werden als anionische Tenside Alkylbenzolsulfonate, Alkylsulfate, Fettalkoholsulfate und Fettalkoholethersulfate eingesetzt. Vorzugsweise umfasst die Alkylgruppe oder der Fettsäurebestandteil zwischen 8 und 18 Kohlenstoffatome. Als Alkylbenzolsulfonat kann beispielsweise Natrium-alkyl-(C10-C13)-benzolsulfonat eingesetzt werden.

[0052] Weiterhin kann der Reinigungsmittelformkörper als Füllstoffe Salze zur Regulierung der Konsistenz und des Abspülverhaltens enthalten. Im Allgemeinen handelt es sich bei diesen Salzen um anorganische Salze, die vorzugsweise aus der Gruppe der Alkali- und Erdalkalisalze der Schwefelsäuren, Phosphorsäuren, Stickstoffsäuren, Kohlensäure, Halogensäuren wie HCl oder deren Mischungen ausgewählt werden. Der Anteil an diesen Salzen in der zweiten Phase kann bis zu 80 Gew.% betragen, vorzugsweise etwa 20 bis 50 Gew.%. Besonders bevorzugt ist, als Salze Natriumchlorid oder Natriumsulfat oder deren Mischung einzusetzen.

[0053] Weiterhin kann der Reinigungsmittelformkörper Extrusionshilfsmittel, Farbstoffe, Pigmente wie beispielsweise Titandioxid, amphotere Tenside (Schäumer) und Duftstoffe umfassen. Optional kann das Mittel auch Desinfektionsmittel, Konservierungsmittel, Bleichmittel, Aktivatoren, Enzyme, Komplexierungsmittel und Säuren umfassen.

[0054] Der erfindungsgemäße Reinigungsmittelformkörper ist insbesondere ein Blauspüler, der zur trockenen oder feuchten Anwendung in einem Wasserkasten dient.

[0055] Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen näher beschrieben.

Versuch 1: Beschichtung eines 50 g Rimblocks

[0056]

	Vergleich	**V1**
	Rimblock 50 g	Rimblock 50 g
Beschichtung	----------	Nitrocelluloselack phthalsäuremodifiziert [1)]
Spritzgänge	----------	1
Spülzahl	280	528
Prozentuale Steigerung der Spülzahl		+ 88,5 %
1) Nitrocelluloselack Rally schwarz matt #8211786 der Fa. Stinnes, Buntsprühlack außen/innen		

[0057] Der eingesetzte 50 g Rimblock bestand aus ca. 36 % anionischen Tensiden, ca. 55 % Füllstoffen, ca. 3 % PEG, ca. 2,5 % Duftstoffen, Schäumern und Farbstoffen.

Versuch 2: Sprühbeschichtung von In-Tank-Sticks mit unterschiedlichen Lacken

[0058]

	Vergleich	V2	V3	V4
Beschichtung	-	1-K-Klarlack (Glasurit) [1)]	1-K-Klarlack (Glasurit) [1)]	2-K-Polyurethan Lack [1)]
Spritzgänge	-	1	2	1
Spülzahl des beschichteten Sticks	80	93	90	Ca. 200
Prozentuale Steigerung der Spülzahl		+16%	+12,5%	+150%
Abspülzeit	22 min.			
1) Fa. Schramm, Tübingen				

	Vergleich	V5		V6		V7	V8	V9	V10
Beschichtung	-	Acryllack #158194 [2)]		Kunstharzlack #585012 [2)]		Nitrokombi-Lack #744037 [2)]	Acryllack #467264 [2)]	Stinnes #8211786 [4)]	2- K-Lack #187216 [2)]
Lösemittel [3)]		1, 2, 3, 4, 5, 6		1, 4, 8		1, 2, 3, 4, 5	1, 2, 3, 4, 5	n.b.	9, 10, 1, 11, 12, 4, 5
Spritz gänge	-	1	2	1	2	1	1	1	1
Spülzahl	80	108	170	98	197	101	98	120	87
Prozentuale Steigerung der Spülzahl		35		22,5		26,2	22,5	50	8,7
Abspülzeit	22 min.						4 h 37 min.		

2) Fa. DupliColor/Haßmersheim
3) 1: Xylol, 2: Aceton, 3: 2-Methoxy-l-methylacetat, 4: Lösungsmittelnaphtha, aromatisiert, 5: 1,2,3-Trimethylbenzol, 6: Ethylbenzol, 7: Dipenten, 8: Lösungsmittelnaphtha, wasserstoffbehandelt, 9: Dimethylether, 10: n-Butylacetat, 11: Ethylbenzol, 12: Heptan-2-on
4) Stinnes Baumarkt AG, Esslingen

[0059] Der bei V5 eingesetzte Dupli-Color RAL-Acryl-Lack ist ein schnelltrocknender lösemittelhaltiger Mischpolymerlack.

[0060] Bei dem Versuch V6 wurde ein lösemittelhaltiger Kunstharz-Decklack, Bindemittelbasis Alkydharz, der Fa. Motip Dupli GmbH, Haßmersheim eingesetzt.

[0061] In V7 wurde ein lösemittelhaltiger Nitrocelluloselack (Fa. Dupli-Color, Aerosol-Art) eingesetzt.

[0062] Der bei V8 eingesetzte Dupli-Color Spezial Lack (Zapon Spray cristal glänzend/seidenmatt) ist ein kristallklarer schnelltrocknender, wasserfester lösemittelhaltiger Acryllack, Bindemittelbasis Acrylat-Mischpolymere.

[0063] Bei V9 handelt es sich um einen schnelltrocknenden handelsüblichen Nitrocelluloselack phthalsäuremodifiziert.

[0064] Bei dem in V10 eingesetzten Lack handelt es sich um einen glänzenden Lack mit aliphatischem Polyisocyanat als Härterkomponente.

[0065] Der eingesetzte In-Tank-Stick bestand aus ca. 32 % anionischen Tensiden, ca. 63 % Füllstoffen, ca. 2 % PEG, 1 % Schäumern und 0,3 % blauer Farbstoff (Acid Blue 9). Der eingesetzte In-Tank-Stick hatte eine stabförmige längliche Form (Länge ca. 70 mm, Durchmesser ca. 8 mm). Die Masse des eingesetzten In-Tank-Sticks betrug 7 g, die Oberfläche des Sticks betrug ca. 19.4 cm^2.

Versuch 3: Tauchbeschichtung von In-Tank-Sticks mit unterschiedlichen Acryl-Lacken

[0066]

	Vergleich[1)]	V11	V12	V13	V14
Beschichtung	-	Acryllack [2)]	Acryllack [2)]	Acryllack [2)]	Acryllack[2)]
Lösemittel		n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
Tauchlackierung	-	X	X	X	X
Verhältnis Lösemittel : Lack	-	1 : 1	1: 1,5	1 : 2	1 : 2,5
Spülzahl	80	133	123	97	92
Prozentuale Steigerung der Spülzahl	-	66,5	53,75	21,25	15
Abspülzeit	22 min.		47 min.		
1) Der eingesetzte In-Tank-Stick entsprach dem aus Versuch 2. 2) Fa. Stoz/Haifingen					

[0067] Der eingesetzte Acryllack ist styrolbasiert.

Bestimmung der Spülzahlen

[0068] Die Spülzahlen wurden bei den vorgenannten Versuchen bei Raumtemperatur von 20°C und einer Wassertemperatur von 16°C bestimmt. Die Wassermenge pro Spülung betrug ca. 4 Liter. Es wurde eine Toilette mit einem System der Fa. Ifö, Schweden (Toilettenkastensystem Ifö Sign WC Nr. 6860) eingesetzt, d.h. ein Spülkasten, in dem der In-Tank-Stick trocken gelagert und nur bei Betätigung der Spültaste von dem Spülwasserstrom umspült wird.

[0069] Es wurden Spülkurven aufgenommen. Dazu wurde die Gewichtsabnahme gegen die Anzahl der Spülungen aufgetragen.

Bestimmung der Abspülzeit

[0070] Die Sticks wurden zur Hälfte, d.h. bis auf ca. 4 cm, an einem Draht am Randbereich in ein Becherglas 1 Liter, 700 ml Wasser, T = 20 °C eingehängt und mit einer definierten Rührgeschwindigkeit gerührt. Dabei wurde die Zeit gemessen, bis das umgerührte Wasser den eingetauchten Teil des Sticks vollständig abgewaschen hatte.

[0071] Die durchgeführten Versuche zeigen, dass sich der Reinigungsmittelformkörper je nach Art und Schichtdicke (Anzahl der Spülgänge/der Beschichtung) unterschiedlich schnell auflöst. Durch die erfindungsgemäße Beschichtung können die Standzeiten verlängert und durch die Auswahl der Beschichtungsmaterialen die gewünschten Standzeiten eingestellt werden.

4. Rahmenrezeptur für einen zu beschichtenden Reinigungsmittelformkörper

[0072] Die Rahmenrezeptur für einen zu beschichtenden Reinigungsmittelformkörper für den Sanitärbereich ist nachfolgend aufgelistet:

Anionische Tenside (z.B. Natriumdodecylbenzolsulfonat)	15 - ***40***
Stellmittel (z.B. Natriumcumolsulfonat)	5 - 15
Füllstoff (z.B. Natriumchlorid)	15 - 30
Füllstoff (z.B. Natriumsulfat)	ad 100
Stellmittel (PEG 150)	1 - 5
Farbe (z.B. Acid Blue 9)	0,1 - 1
Schäumer, Amphotere Tenside (Cocamidopropylbetaine)	1 - 5
Parfum	2,0 - 2,5

[0073] ***Anmerkung: ich habe Natriumdodecylbenzolsulfonat wegen der noch allgemeineren Rezeptur unter Beispiel 1 (36% anion. Tenside) hochgesetzt)***

Patentansprüche

1. Reinigungsmittelformkörper für den Sanitärbereich, der Tenside umfasst, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Reinigungsmittelformkörper mit einem flüssigen Beschichtungsmaterial, das nicht wasserlösliche Harze als Filmbildner und wenig polare bis unpolare organische Lösemittel umfasst, beschichtet ist, wobei die Spülzahl des beschichteten Reinigungsmittelformkörpers nach dem Aushärten wenigstens das 1,05-fache der Spülzahl des unbeschichteten Reinigungsmittelformkörpers beträgt und die Spülzahl des unbeschichteten Reinigungsmittelformkörpers bei wenigstens 80 Spülungen liegt.

2. Reinigungsmittelformkörper nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Beschichtung (d.h. der ausgehärtete Harzkörper) wasserunlöslich ist.

3. Reinigungsmittelformkörper nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Spülzahl des beschichteten Reinigungsmittelformkörpers wenigstens das 1,10-fache, vorzugsweise wenigstens das 1,15-fache und besonders bevorzugt wenigstens das 1,20-fache, der Spülzahl des unbeschichteten Reinigungsmittelformkörpers beträgt.

4. Reinigungsmittelformkörper nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Harze höher molekulare physikalisch trocknende Filmbildner aus der Gruppe der Cellulosenitrate, Celluloseacetatobutyrate, thermoplastischen Acrylate oder PVC-Mischpolymerisate, jeweils auch in modifizierter Form, sind.

5. Reinigungsmittelformkörper nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Harze nicht wasserlösliche Polyesterharze sind und insbesondere Alkydharze, mittelölige Alkydharze oder modifizierte Alkydharze.

6. Reinigungsmittelformkörper nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Acrylatharze Acrylsäureester, beispielsweise Alkylmethacrylate, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylmethacrylat, sind.

7. Reinigungsmittelformkörper nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Harze Polyurethanharze oder Epoxidharze sind.

8. Reinigungsmittelformkörper nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Lösemittel ein wenig polares oder unpolares organisches Lösemittel ist.

9. Reinigungsmittelformkörper nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Lösemittel aprotisch ist.

10. Reinigungsmittelformkörper nach einem der vorangegangen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Dielektrizitätskonstante des Lösemittels weniger als 30, vorzugsweise weniger als 20 und besonders bevorzugt weniger als 10, beträgt.

11. Reinigungsmittelformkörper nach einem der vorangegangen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Lösemittel aus der Gruppe aus Xylol, Solventnaphtha, den aliphatischen Kohlenwasserstoffen wie Testbenzin oder Kristallöl, den Estern, den höheren Alkoholen, den Ethern, Etherestern und den Ketonen ausgewählt wird.

12. Reinigungsmittelformkörper nach einem der vorangegangen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil an Lösemittel in der Beschichtungslösung/suspension zwischen 20 Gew.% und 80 Gew.%, vorzugsweise zwischen 30 Gew.% und 60 Gew.%, beträgt.

13. Reinigungsmittelformkörper nach einem der vorangegangen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil an wasserunlöslichen Harzen in der Beschichtungslösung zwischen 10 Gew.% und 80 Gew.% und vorzugsweise zwischen 15 Gew.%. und 50 Gew.% beträgt.

14. Reinigungsmittelformkörper nach einem der vorangegangen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Dicke der Beschichtung zwischen 5 μm und 50 μm, insbesondere zwischen 10 μm und 30 μm, beträgt.

15. Reinigungsmittelformkörper nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Trockenzeiten bei Raumtemperatur und einem Sprühgang mit einer aufgetragenen Schichtdicke von 10 bis 30 μm zwischen 30 s und zwei Stunden, insbesondere zwischen 5 min. und 15 min., liegen.

16. Reinigungsmittelformkörper nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Reinigungsmittelformkörper vollständig mit dem Beschichtungsmaterial beschichtet ist.

17. Verfahren zur Beschichtung eines Reinigungsmittelformkörpers nach einem der Ansprüche 1 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Reinigungsmittelformkörper mit einem flüssigen Beschichtungsmaterial, das nicht wasserlösliche Harze als Filmbildner und wenig polare bis unpolare organische Lösemittel umfasst, beschichtet wird.

18. Verfahren nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Beschichtung durch Tauchen, Spritzen, Sprühen, Rollen, Walz-, Flut- und Gießverfahren auf die Außenflächen des Reinigungsmittelformkörpers erfolgt.

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 09 01 3738

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 2004/077513 A1 (LEFENFELD MICHAEL [US] ET AL) 22. April 2004 (2004-04-22) * Absätze [0023], [0053]; Anspruch 22 *	1-3,13, 16	INV. C11D17/00 E03D9/02
X	WO 02/090475 A2 (UNILEVER NV [NL]; UNILEVER PLC [GB]; LEVER HINDUSTAN LTD [IN]) 14. November 2002 (2002-11-14) * Absätze [0003], [0023], [0053], [0047], [0043] *	1-4, 12-18	
X	GB 04710 A A.D. 1915 (WALWYN WHITE, JOSEPH) 27. März 1916 (1916-03-27) * Seite 2, Zeilen 32-26; Ansprüche *	1-4,8-18	
A	US 3 856 932 A (MAY M) 24. Dezember 1974 (1974-12-24) * Ansprüche; Abbildungen 7-8 *	1,17	

RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)

C11D
E03D

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
München	10. Februar 2010	Pfannenstein, Heide

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 09 01 3738

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

10-02-2010

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2004077513 A1	22-04-2004	KEINE	
WO 02090475 A2	14-11-2002	AU 2002317747 A1	18-11-2002
		BR 0209272 A	15-06-2004
		CN 1688684 A	26-10-2005
		MX PA03009817 A	29-01-2004
		PL 366839 A1	07-02-2005
		RU 2303052 C2	20-07-2007
		ZA 200307520 A	27-09-2004
GB 191504710 A	27-03-1916	KEINE	
US 3856932 A	24-12-1974	KEINE	

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 3856932 A **[0015]**
- US 4961872 A **[0016]**