

(19)



(11)

**EP 2 374 483 B2**

(12)

**NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**  
Nach dem Einspruchsverfahren

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:  
**10.06.2020 Patentblatt 2020/24**

(51) Int Cl.:  
**A61L 9/05** <sup>(2006.01)</sup>  
**C11D 3/50** <sup>(2006.01)</sup>

**C11D 17/00** <sup>(2006.01)</sup>

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:  
**20.02.2013 Patentblatt 2013/08**

(21) Anmeldenummer: **11156537.0**

(22) Anmeldetag: **02.03.2011**

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

Cleaning and odourisation agent for sanitary use

Moyen de nettoyage et d'aération pour le domaine sanitaire

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AL 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 RS SE SI SK SM TR**

(30) Priorität: **29.03.2010 DE 102010013304**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**12.10.2011 Patentblatt 2011/41**

(73) Patentinhaber: **Buck-Chemie GmbH .  
71083 Herrenberg (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Leipold, Joachim, Dr.  
72760 Reutlingen (DE)**

• **Fritz, Matthias  
72810 Gomaringen (DE)**  
• **Jaeschke, Edgar  
70794 Filderstadt (DE)**

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

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A1- 1 418 225 EP-A1- 1 553 162  
EP-A1- 2 014 758 EP-A2- 1 469 132  
EP-B1- 1 051 477 WO-A1-00/58433  
DE-U1- 20 221 220**

**EP 2 374 483 B2**

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein stückförmiges Reinigungs- und Beduftungsmittel für den Sanitärbereich, insbesondere für Toiletten.

**[0002]** Ein Großteil der bekannten stückförmigen Mittel sind so genannte "Rimblocks", die in einem Behältnis, insbesondere einem Körbchen oder käfigartigem Behälter, am Rand ("Rim") der Toilette befestigt werden. 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 werden.

**[0003]** Die bekannten Rimblocks verbrauchen sich ausschließlich durch den Spülstrom des Wassers, und die Duftstofffreigabe ist von der Spülung der Toilette abhängig. Die Raumbeduftung wird bei den Rimblocks im Wesentlichen dadurch erzielt, dass die Duftstoffe durch das Spülwasser herausgespült werden, in den Toilettensumpf gelangen und ein Teil der Duftstoffe in dem Toilettensumpf verdampft. Werden die bekannten Rimblocks somit in einer weniger frequentierten Toilette eingesetzt, so wird zwar nach der Toilettenbenutzung die gewünschte Reinigung erzielt, allerdings wird infolge zu geringer Spülzahlen nicht die gewünschte anhaltende Raumbeduftung gewährleistet.

**[0004]** Aus der DE 197 10 635 A1 sind stückförmige Toilettenreinigungsmittel bekannt, die Gelbildner, Lösemittel und Duftstoffe umfassen und die bei nur geringer Duftstoffdosierung eine ausreichende und permanente Raumbeduftung auch dann ermöglichen, wenn keine Toilettenspülung erfolgt.

**[0005]** Ein Toilettenreinigungsmittel, das sowohl eine Reinigungsmittelformkörperphase als auch eine Gelphase mit einem Duftstoff umfasst, ist aus der EP 1 418 225 B1 bekannt. Mit diesem Mittel wird sowohl die gewünschte Reinigungswirkung erzielt, als auch bei geringer Duftstoffdosierung eine ausreichende und permanente Raumbeduftung selbst dann ermöglicht, wenn keine Toilettenspülung erfolgt.

**[0006]** Ein Mittel mit einer Gelphase und einer Reinigungsmittelformkörperphase ist auch aus der EP 1 553 162 B1 bekannt, wobei die Gelphase in diesem Fall aus einem Polyamidharz gebildet ist.

**[0007]** Bei all den bekannten Mitteln tritt jedoch im Gebrauch ein Gewöhnungseffekt auf, d.h. die Nase gewöhnt sich an den Dufteindruck, der dadurch schlechter wahrgenommen wird.

**[0008]** Aus der WO 00/58433 A1 ist ein zweiphasiges Reinigungs- und Beduftungsmittel bekannt, bei dem Unterschiede in den Auflösengeschwindigkeiten der beiden Phasen vermieden werden sollen, wobei in den beiden Phasen unterschiedliche Duftstoffe enthalten sein können.

**[0009]** Die EP 1 469 132 A2 lehrt einen flüssigen Rimblock, d.h. einen Container mit einer flüssigen, Parfüm enthaltenden Zusammensetzung nebst einer Vorrichtung zur Abgabe der Zusammensetzung an das Spülwasser zur Bereitstellung eines Duftimpulses und einen zusätzlichen "Airfreshener", der für die direkte Duftstoffabgabe an die Raumluft sorgt.

**[0010]** Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Mittel anzugeben, das bei guter Reinigungsleistung und Beduftung dem Gewöhnungseffekt entgegenwirkt.

**[0011]** Diese Aufgabe wird durch ein Mittel gelöst, das wenigstens zwei Phasen umfasst, wobei die erste Phase eine Gel- oder Seifenphase oder ein auf wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polymeren basierendes System ist und die erste Phase eine Phase mit einem ersten Duftstoff und einem Lösemittelanteil von wenigstens 5 Gew.% ist und die zweite Phase eine Reinigungsmittelformkörperphase ist, die wenigstens 10 Gew.% Tenside und einen zweiten Duftstoff umfasst und der erste und der zweite Duftstoff voneinander verschieden sind und die Auflösengeschwindigkeit der ersten und der zweiten Phase in Wasser unterschiedlich ist, wobei die erste Phase einen Teil der Oberfläche des Mittels bildet, um ein kontinuierliches Abdampfen des ersten Duftstoffes aus der ersten Phase zu gewährleisten und die Reinigungsmittelformkörperphase einen weiteren Teil der Oberfläche des Mittels bildet, um durch Abspülen der Reinigungsmittelformkörperphase den zweiten Duftstoff freizusetzen und der Anteil der Reinigungsmittelformkörperphase in dem Mittel wenigstens 50 Gew.% beträgt.

**[0012]** Die erste Phase des Mittels, die Lösemittel und einen ersten Duftstoff umfasst, dient im Wesentlichen der permanenten Raumbeduftung, d.h. der "Grundbeduftung" des Raumes. Die Freisetzung des ersten Duftstoffes aus der ersten Phase erfolgt in der erforderlichen Menge durch ein Abdampfen aus der ersten Phase, ein Spülen ist hierzu nicht erforderlich. Die erste Phase weist ein definiertes Abdampfprofil auf, d.h. es wird pro Zeiteinheit etwa jeweils dieselbe Menge an erstem Duftstoff in den Raum abgedampft. Zusätzlich kann sich die erste Phase beim Überspülen mit Wasser auch verbrauchen. Dies ist jedoch für die vorliegende Erfindung nicht erforderlich.

**[0013]** Die zweite Phase, die Reinigungsmittelformkörperphase, die zur Reinigung dient und deshalb Tenside umfasst, weist ebenfalls einen Duftstoff auf, und zwar einen Duftstoff, der erfindungsgemäß von dem ersten Duftstoff verschieden ist. Der zweite Duftstoff aus der Reinigungsmittelformkörperphase wird im Wesentlichen durch das Überspülen mit Wasser freigesetzt. Darüber hinaus dampft ein geringer Anteil des zweiten Duftstoffes auch ohne Überspülen der zweiten Phase mit Wasser in den Raum.

**[0014]** Die Beduftung mit dem erfindungsgemäßen Mittel ist nachfolgend erläutert:

**[0015]** Die Toilette wird - ohne dass ein Spülen erforderlich ist - durch die erste Phase mit dem ersten Duftstoff

"grundbeduftet". Der erste Duftstoff (Duftstoff A) dampft fortlaufend aus der ersten Phase ab, d.h. die unbenutzte Toilette riecht beispielsweise nach Lavendel.

**[0016]** Im Falle der Benutzung der Toilette und der Betätigung der Toilettenspülung wird durch das Überspülen des Mittels mit Wasser hauptsächlich ein Teil der Reinigungsmittelformkörperphase abgespült und dadurch im Wesentlichen

der zweite Duftstoff, der Duftstoff B, beispielsweise Limonen, freigesetzt.

**[0017]** In der Folge des Spülens wird somit ein anderer Duftimpuls gesetzt. Dieser Duftimpuls wird vom Verbraucher als angenehm und frisch empfunden, weil der frische, neue Geruch erstmalig beim Spülen auftritt und sich der Verbraucher an diesen Geruch noch nicht gewöhnt hat.

**[0018]** Nach Abschluss des Spülvorgangs dampft - ohne weiteres Spülen - weiterhin der erste Duftstoff aus der ersten Phase in den Raum ab, so dass sich der Geruch nach und nach wieder dem ersten Duftstoff, z.B. Lavendel, annähert, da der erste Duftstoff (ohne Spülen) aus der ersten Phase im Allgemeinen stärker bzw. intensiver abdampft als der zweite Duftstoff aus der zweiten Phase (ohne Spülen).

**[0019]** Um ein kontinuierliches Abdampfen des ersten Duftstoffs aus der ersten Phase zu gewährleisten, bildet die erste Phase einen Teil der Oberfläche des Mittels.

**[0020]** Die Reinigungsmittelformkörperphase, durch deren Abspülen ja der zweite Duftstoff freigesetzt wird, bildet einen weiteren Teil der Oberfläche des Mittels.

**[0021]** Eine sprungartige Veränderung der Beduftung findet bei dem erfindungsgemäßen Mittel - wie bereits erläutert - von der Grundbeduftung vor der Spülung zu dem durch den Spülvorgang erzeugten Duftimpuls durch den zweiten Duftstoff statt.

**[0022]** Unabhängig davon verändert sich jedoch auch sukzessive mit dem Abspülen des Mittels die Grundbeduftung, die sich aus der jeweiligen "Grundbeduftung der ersten Phase" ohne Überspülen mit Wasser und der im Allgemeinen schwächeren "Grundbeduftung der zweiten Phase" zusammensetzt.

**[0023]** Die Veränderung der "Grundbeduftung" mit der Zeit setzt voraus, dass die Auflösengeschwindigkeit der ersten und zweiten Phase in Wasser unterschiedlich ist. Eine wesentliche durch die erste Phase berücksichtigte Grundbeduftung wird erreicht, wenn die Auflösengeschwindigkeit der ersten Phase beim Überspülen mit Wasser deutlich unter der der zweiten Phase liegt.

**[0024]** Für den Fall, dass sich die zweite Phase, der Reinigungsmittelformkörper, pro Zeiteinheit schneller auflöst als die erste Phase und dass der Anteil an Reinigungsmittelformkörperphase im Allgemeinen größer ist als der der ersten Phase, wird zu Beginn des Gebrauchs die Grundbeduftung durch den ersten Duftstoff in der ersten Phase und auch durch ein konstantes Abdampfen des zweiten Duftstoffs aus der (in größerer Menge vorhandenen) Reinigungsmittelformkörperphase bestimmt. Nachdem der Reinigungsmittelformkörper aber pro Zeiteinheit stärker abgespült wird als die erste Phase, nimmt nach und nach der Duft des ersten Duftstoffs in der Grundbeduftung weiter zu. Gegen Ende der Lebensdauer, wenn im Allgemeinen der Anteil des Reinigungsmittelformkörpers zu der ersten Phase gegenüber dem ursprünglichen Anteil weit gesunken ist, beruht die Grundbeduftung nahezu nur noch auf dem ersten Duftstoff.

**[0025]** Dieses Beispiel zeigt, dass mit dem erfindungsgemäßen Mittel nicht nur beim Spülen ein neuer Duftimpuls gesetzt wird, sondern dass sich die Grundbeduftung des Mittels (ohne Spülen) auch mit der Zeit ändert. Die Art, Intensität und Änderung der Grundbeduftung über die Lebensdauer des Mittels hängt davon ab, in welchen Anteilen die erste und die zweite Phase in dem Mittel enthalten ist, wie die Abdampf- bzw. Abspülgeometrie bzw. deren Verhältnis in dem Mittel ist, welche Konzentrationen des ersten und zweiten Duftstoffs in dem Mittel enthalten sind, welche Duftstoffe ausgewählt werden und ob das Abdampfen des Duftstoffs ggf. durch weitere Zusätze behindert wird.

**[0026]** Auf der Grundlage des erfindungsgemäßen Mittels mit zwei verschiedenen Phasen und zwei verschiedenen Duftstoffen lassen sich somit Mittel bereitstellen, deren Beduftung sich sowohl über die Lebensdauer des Mittels als auch während des Spülvorgangs verändert.

**[0027]** Die Spülzahlen und das Abspülverhalten der ersten und zweiten Phase lassen sich durch die Zugabe von Abspülregulatoren oder Hydrophobiermitteln einstellen.

**[0028]** Selbstverständlich können der erfinderischen Tätigkeit jedoch auch noch weitere Phasen mit gleichen oder anderen Eigenschaften hinzugefügt werden.

## I. Die erste Phase

**[0029]** Die erste Phase, die zur Grundbeduftung des Raumes dient, ist lösemittelhaltig, was für die Freisetzung des in der ersten Phase enthaltenen "ersten Duftstoffs" (Duftstoff A) förderlich ist. Die erste Phase ist eine Gelphase, eine (transparente) Seifenphase oder ein auf wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polymeren basierendes System.

**[0030]** Um die Grundbeduftung zu erzielen weist die erste Phase einen ersten Duftstoff auf. Dieser erste Duftstoff kann ein Reinstoff oder ein Duftstoffgemisch sein.

**[0031]** Unter einem Duftstoff wird generell im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein dem Geruchssinn angenehmer, chemischer Stoff oder ein entsprechendes Stoffgemisch von Riechstoffen bezeichnet. Kein Duftstoff im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ein flüchtiger, aber unangenehm riechender Stoff, wie beispielsweise eine Chlor freisetzende

Verbindung. Der Duftstoff ist insbesondere ein Parfümöl oder Parfümölgemisch.

**[0032]** Der Begriff Lösemittel schließt im Rahmen der Erfindung auch Duftstoffe ein, sofern die Duftstoffe flüssig sind und ebenfalls als Lösemittel dienen.

**[0033]** Der Lösemittelanteil in der ersten Phase beträgt wenigstens 5 Gew.%, vorzugsweise zwischen 8 Gew.% und 70 Gew.%. Sofern die Duftstoffe flüssig sind, sind die Duftstoffanteile in den Lösemittelanteilen enthalten.

**[0034]** Der Anteil des ersten Duftstoffs in der ersten Phase, der ja die Grundbeduftung der Toilette ohne Spülen bewirkt, beträgt wenigstens 4 Gew.%, vorzugsweise zwischen 8 Gew.% und 50 Gew.% und besonders bevorzugt zwischen 20 Gew.% und 40 Gew.%.

**[0035]** Die erste Phase ist vorzugsweise transparent.

### I.1. Die erste Phase ist eine Gelphase

**[0036]** Sofern die erste Phase eine Gelphase ist, enthält diese neben dem ersten Duftstoff und dem Lösemittel wenigstens einen Gelbildner. Als Gelbildner können beispielsweise Metallseifen der höheren Fettsäuren, insbesondere die entsprechenden Alkalisalze wie Natriumstearat oder Natriumoleat, eingesetzt werden. Ebenfalls ist möglich, als Gelbildner nichtionische Tenside, wie beispielsweise Polyalkoxyalkane, zum Beispiel ein Gemisch aus Alkyl-(C20,C22)-ethoxylat mit 35 EO, Alkyl-(C22)-ethoxylat mit 35 EO oder Alkyl-(C16,C18)-ethoxylat mit 30 EO, natürliche Polymere ("gums") wie Gummi Arabicum, Guar-Gum, Agar Agar, Pektine, Gelatine, Stärke, Sorbitol, chemisch modifizierte oder derivatisierte natürliche "gums" wie Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Xanthan, Sorbitolderivate wie Dibenzyldensorbitol und deren Derivate, Stärkederivate wie Carboxymethylstärke, Hydroxyethylstärke, mikrobiell fermentierte "gums" wie Dextran, Polysaccharid dB-1459 und Gelbildner wie Methoxypectin, Propylenglycolalginat, Triethanolaminalginat, Carboxymethyl-Guar-Gum etc., einzusetzen.

**[0037]** Ebenfalls ist der Einsatz von hydrophoben Gelbildnern wie beispielsweise Polyamidharzen, insbesondere Esterterminierten Polyamid-Harzen, die beispielsweise in der US 6 268 466 beschrieben sind, möglich. Diese Harze können mit hydrophoben Lösemitteln Gele bilden, so dass die Gelbildung mit den Parfümölen ohne Zusatz von Lösemittel erfolgen kann, wie in der EP 1 553 162 beschrieben. Bei diesen Gelbildnern kann die Duftstoffkonzentration bis zu 60 Gew.% der Gelphase betragen.

**[0038]** Der Anteil des Gelbildners in der Gelphase hängt von dem jeweils verwendeten Gelbildner ab. Werden Metallseifen als Gelbildner eingesetzt, so beträgt deren gewichtsprozentualer Anteil zwischen 0,5 und 25 Gew.% und vorzugsweise zwischen 2,5 und 20 Gew.%.

**[0039]** Bei Einsatz von Polyalkoxyalkanen als Gelbildner beträgt deren Anteil zwischen 10 und 40 Gew.%, vorzugsweise zwischen 15 und 35 Gew.%, beim Einsatz von natürlichen oder synthetischen "gums" werden vorzugsweise zwischen 0,1 und 10 Gew.% eingesetzt.

**[0040]** Ein weiterer wesentlicher Bestandteil der Gelphase ist das Lösemittel. Prinzipiell kann ein organisches Lösemittel, Wasser oder deren Gemische als Lösemittel eingesetzt werden. Neben Wasser sind insbesondere Alkylenglycolalkylether wie beispielsweise Propylenglycol-n-Buthylether, Dipropylenglycol-Methylether oder deren Gemisch als Lösemittel geeignet. Auch können als Lösemittel C<sub>3</sub> - C<sub>5</sub> Glykole, Propylencarbonate, C<sub>2</sub> - C<sub>4</sub> Alkohole oder Polyalkylenglycole, vorzugsweise mit 200 - 600 Alkylenglycoleinheiten, Polyalkohole, (2)-Methyl-1,3-Propandiol, auch in Mischungen anderer Lösemittel, verwendet werden. Das beziehungsweise die Lösemittel sind im Allgemeinen polare Lösemittel, die die Gelbildner lösen. Ihr prozentualer Anteil beträgt zwischen 5 und 70 Gew.%.

**[0041]** Bei dem unpolaren Gelbildner aus der Klasse der Polyamidharze werden vorzugsweise unpolare Lösemittel bzw. auch Parfümöle als Lösemittel verwendet.

**[0042]** Der Gesamtgehalt an Lösemitteln in der Gelphase wird durch die für die Gelbildung mit dem jeweiligen Gelbildner erforderliche Lösemittelmenge bestimmt. Der Gesamtlösemittelgehalt der Gelphase schließt das in anderen Bestandteilen enthaltende Wasser, beispielsweise den Wassergehalt des zugesetzten Schäumers, mit ein. Wird als Gelbildner eine Metallseife eingesetzt, so beträgt der Gesamtlösemittelanteil wenigstens 30 Gew.%, vorzugsweise mehr als 40 Gew.%. Als Lösemittel kann beispielsweise 0 bis 50 Gew.% Wasser zusammen mit 0 bis 60 Gew.% organischem Lösungsmittel, beispielsweise 20 bis 25 Gew.% Wasser und 40 bis 50 Gew.% organisches Lösemittel, vorzugsweise aus der Gruppe der Alkylenglycolalkylether, Polyalkohole oder Parfümöle oder deren Mischung, eingesetzt werden.

**[0043]** Der Anteil des ersten Duftstoffs in der Gelphase hängt von der gewünschten Beduftung ab. Im Allgemeinen beträgt der Anteil des ersten Duftstoffs zwischen 4 und 70 Gew.%, vorzugsweise zwischen 5 und 20 Gew.% und besonders bevorzugt 8 bis 12 Gew.%.

**[0044]** Eine bevorzugte Ausführungsform sieht vor, dass die Gelphase zusätzlich einen oder mehrere Schäumer wie beispielsweise Betaine, alkoxylierte Alkylethersulfate oder Lactobionsäurederivate umfasst, wie beispielsweise Fettsäureamidopropyl-Betain mit einem C<sub>5</sub> - C<sub>21</sub>-Fettsäureanteil wie beispielsweise Kokosamidopropylbetain, Alkali- oder Ammoniumsalze der Laurylethersulfate mit 1 bis 5 EO, Lactobionococylamid, Lactobionooleyamid, Lactobionotalgamid etc. oder deren Mischungen. Diese Schäumer lassen sich außerordentlich gut in die Gelphase einbringen. Besonders bevorzugt ist der Einsatz der flüssigen Superschäumer, nämlich der Betaine und der Laurylethersulfate. Sofern zusätzlich

in der Gelphase ein Schumer eingesetzt wird, beträgt dessen Anteil vorzugsweise bis zu 10 Gew.%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.%.

[0045] Falls gewünscht, kann die Gelphase weiterhin Di-, Oligo- oder Polyhydroxyverbindungen oder deren Ether wie Glykol, 1,2- oder 1,3-Dihydroxypropan, 1,2-, 1,3-, 2,3- oder 1,4-Dihydroxybutan, die Isomere des Dihydroxisobutans, Dihydroxypentans etc., Glycerin, Pentaerythrit, Penta- oder Hexahydroxyverbindungen oder Polyhydroxyether wie Polymethylen- oder Polypropylenglykol in einem Anteil von bis zu 20 Gew.% umfassen, um die Bildung schwerlöslicher Rückstände durch Austrocknung des Gels zu verhindern, den Auflosevorgang zu beschleunigen und eine ansehnlich glatte Oberfläche der Gelphase zu erreichen. Ebenfalls können der Gelphase zusätzlich Konservierungsmittel, z.B. Hydroxybenzoesurealkylester wie Hydroxybenzoesuremethyl- oder -propylester, zugesetzt werden, im Allgemeinen zwischen 0 und 1 Gew.%.

[0046] Zur Steuerung der Auflösegeschwindigkeit können der Gelphase zusätzlich Hydrophobiermittel wie beispielsweise Kokosfettsuremonoethanolamid oder andere bekannte Hydrophobiermittel zugegeben werden; bevorzugt sind 0 bis 10 Gew.% Hydrophobiermittel einzusetzen. Prinzipiell tragen auch die in der Gelphase enthaltenen hydrophoben Parfümöle zu einer Verminderung der Auflösegeschwindigkeit bei.

[0047] Weiterhin kann die Gelphase weitere übliche Bestandteile wie Farbstoffe, Tenside, insbesondere schäumende Tenside, die kein allzu hohes Netzvermogen aufweisen, so dass sie sich nicht an die freizusetzenden Duftstoffe binden, Desinfektionsmittel oder auch Salze zur Steuerung der Auflösegeschwindigkeit umfassen.

[0048] Bevorzugt ist die Gelphase transparent.

[0049] Vorzugsweise sollte der Schmelzpunkt der Gelphase - um eine formstabile Lagerung und Transport des Mittels zu gewährleisten - wenigstens 40 °C, bevorzugt wenigstens 50 °C, betragen. Durch diese Mindestschmelzpunkte können bei der Herstellung erforderliche Kühlzeiten der zweiten Phase vor Eingießen der Gelphase reduziert werden.

## I.2. Die erste Phase ist eine Seifenphase

[0050] Weiterhin kann die erste Phase eine Seifenphase sein. Die Seifenphase umfasst neben dem ersten Duftstoff und dem Lösemittel wenigstens ein Salz einer Alkancarbonsure.

[0051] Bevorzugt sind wenigstens zwei verschiedene und besonders bevorzugt drei verschiedene Alkancarbonsuresalze in der Seifenformulierung enthalten. Eine besonders hohe Transparenz des Mittels konnte mit einem Gemisch aus Stearin-, Laurin- und Myristinsuresalzen erzielt werden.

[0052] Die Gesamtmenge an Alkancarbonsuren in der Alkancarbonsuren und Alkalien umfassenden Ausgangsformulierung hängt von den Anwendungseigenschaften ab und liegt in der Regel zwischen 5 Gew.% und 30 Gew.%, vorzugsweise zwischen 10 Gew.% und 20 Gew.% und besonders bevorzugt zwischen 12 Gew.% und 18 Gew.%.

[0053] Die Seifenphase kann weiterhin Tenside umfassen, wobei die Tenside aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen, kationischen oder amphoteren Tenside ausgewählt werden können oder Mischungen davon.

[0054] Unter den anionischen Tensiden sind insbesondere die Alkylsulfate, Alkylethersulfate, die Sulfonate wie beispielsweise die Alkylsulfonate, die Olefinsulfonate, die Alkoxyalkansulfonate, die Alkylarylsulfonate, die Sulfatester, die Alkylcarbonate, Alkylethercarboxylate, die Fettsuretauride, die Alkylisethionate und deren Mischung bevorzugt.

[0055] Als nichtionische Tenside können beispielsweise Alkylethoxylate, ethoxylierte Alkyl- und/oder Arylphenole, ethoxylierte oder propoxylierte Fettalkohole, Zuckertenside wie Alkylpolyglycoside, Polyethylenglykolether, ethoxylierte Fettsäureester, Kondensationsprodukte von Ethylenoxid mit langkettigen Aminen oder Amiden oder vergleichbaren Verbindungen, Aminoxiden, Trisiloxanalkoxylate oder deren Mischung eingesetzt werden.

[0056] Als amphotere Tenside können beispielsweise Betaine, Amphoacetate oder -diacetate eingesetzt werden und als kationische Tenside quartäre Alkyl- und/oder Arylammoniumverbindungen.

[0057] Im Falle des Einsatzes von kationischen Tensiden muss darauf geachtet werden, diese so auszuwählen, dass keine Wolkenbildung durch Bildung von unlöslichen Neutralkomplexen erfolgt.

[0058] Der Anteil an Tensiden richtet sich nach der gewünschten Reinigungs-/Schaumleistung und beträgt vorzugsweise zwischen 5 Gew.% und 25 Gew.% und insbesondere zwischen 8 Gew.% und 18 Gew.%.

[0059] Als Lösemittel können sowohl organische als auch anorganische Lösemittel eingesetzt werden. Bevorzugte Lösemittel sind Wasser und Alkohole, insbesondere mehrwertige Alkohole. Als Alkohole können beispielsweise 1,2-Propylenglykol, Dipropylenglykol, Butylenglykol, Ethylenglykol, 1,7-Heptandiol, Glycerin, Glycerinderivate, die Monoethylenglykole, die Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht bis zu 8000 sowie die Mono-C<sub>1-4</sub>-Alkylether der vorangegangenen Verbindungen ausgewählt werden.

[0060] Um die gewünschte Transparenz zu erreichen, können die Formulierungen auch Zucker oder Zuckerderivate, insbesondere Polyhydroxyaldosen oder -ketosen sowie deren niedere Oligomere, wie beispielsweise die Hexosen, Pentosen oder deren Di- oder Trisaccharide umfassen. Besonders bevorzugt sind unter den Monosacchariden die Glucose, Fructose, Arabiose, Ribose, Xylose, Mannose und Galactose und unter den Disacchariden die Saccharose, Maltose, Lactose, Raffinose und Cellobiose aus natürlichen oder synthetischen Quellen, unabhängig von ihrer Fischer-Konfiguration sowie alle Epimere, die auf diesen Zuckern basieren.

**[0061]** Zuckerderivate im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfassen veretherte oder veresterte Zucker oder deren glycosidische (Acetal)-Form und substituierte Zucker oder deren Derivate wie Aminozucker und Thiozucker.

**[0062]** Als reduzierte oder oxidierte Formen der Zucker oder der Zuckerderivate können sämtliche unter Erhalt der C-Kette oxidierte oder reduzierte Zucker eingesetzt werden wie die Desoxyzucker, die Zuckeralkohole und die Zuckersäuren.

**[0063]** Der Anteil an reduzierten oder oxidierten Zuckern kann in dem Mittel bis zu 30 Gew.%, vorzugsweise bis zu 20 Gew.%, betragen und vorzugsweise wenigstens 15 Gew.%.

**[0064]** Eine besonders hohe Transparenz konnte bei einem Verhältnis von Zucker zu Zuckeralkohol von etwa 1:2 erzielt werden.

**[0065]** Als Salze der Alkancarbonsäuren werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Salze der aliphatischen gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren eingesetzt. Vorzugsweise weisen die Alkancarbonsäuresalze eine Kohlenstoffkette mit zwischen 10 und 24 Kohlenstoffatomen auf und sind Monocarbonsäuresalze. Besonders bevorzugte Alkancarbonsäuresalze sind Salze von Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Ölsäure und/oder C-Schnitte derselben aus natürlichen oder synthetischen Quellen.

**[0066]** Der Seifenphase umfasst weiterhin den ersten Duftstoff vorzugsweise in einer Konzentration von bis zu 15 Gew.% und vorzugsweise zwischen 3 und 10 Gew.% und insbesondere etwa 5 Gew.%.

**[0067]** Der Erstarrungspunkt der transparenten Phase liegt in Abhängigkeit vom Wasser- und Fettsäureanteil zwischen 45 °C bis 70 °C und kann damit für die unterschiedlichsten Anwendungs- und Temperaturbereiche eingestellt werden.

### 1.3. Die erste Phase ist eine wasserlösliche Polymerphase

**[0068]** Alternativ kann die erste, den ersten Duftstoff und das Lösemittel umfassende Phase auf Basis eines wasserlöslichen oder wasserdispersierbaren Polymers ausgebildet sein.

**[0069]** Als Polymermaterialien kommen grundsätzlich alle Materialien in Frage, die sich unter den gegebenen Bedingungen eines Reinigungsvorgangs in wässriger Phase vollständig auflösen oder dispergiert werden können. Vorzugsweise wird das wasserlösliche Polymermaterial aus der Gruppe der Polyvinylalkohole, ggf. acetalisiert, der Polyvinylpyrrolidone, der wasserlöslichen Polyacrylate, der wasserlöslichen Polyurethane, der Polyethylenoxide, Polyetheroxide, Polyethylenglycole, Polymaleinsäure oder deren Mischungen ausgewählt.

**[0070]** Als wasserdispersierbares Polymer kann Ligninsulfonat eingesetzt werden.

**[0071]** Polyacrylsäure kann bei einer Temperatur zwischen 180 °C und 220 °C und Polymaleinsäure bei einer Temperatur zwischen 180 °C und 220 °C - abhängig von der speziellen Formulierung und dem melt flow Index - geformt werden.

**[0072]** Polyvinylpyrrolidon kann im Allgemeinen bei Temperaturen zwischen 120 °C und 180 °C geformt werden, abhängig von der speziellen ausgewählten Formulierung und dem erforderlichen melt flow Index. Polyvinylpyrrolidone sind auch als waschaktive Substanzen bekannt.

**[0073]** Polyvinylalkohol kann, in Abhängigkeit von der jeweiligen Formulierung, ebenfalls in einem Temperaturbereich zwischen 180 °C und 220 °C geformt werden.

**[0074]** Polyvinylalkohole werden handelsüblich mit Polymerisationsgraden von ca. 500 bis ca. 2500 entsprechend Molmassen von ca. 10.000 bis ca. 100.000 g/mol bereitgestellt und haben unterschiedliche Hydrolysegrade von wenigstens 70 Mol%. Insbesondere werden Hydrolysegrade von 98 bis 99 bzw. 87 bis 89 Mol% erreicht.

**[0075]** Ein Beispiel für einen bevorzugten Polyvinylalkohol ist der ethoxylierte Polyvinylalkohol. Der Polyvinylalkohol kann teilweise oder vollständig ethoxyliert oder hydrolisiert sein. Bspw. zwischen 40 und 100 Gew.%, vorzugsweise zwischen 70 und 92 Gew.% und besonders bevorzugt zwischen 88 und 92 Gew.%.

**[0076]** Es ist bekannt, dass der Grad der Hydrolyse des Polyvinylalkohols die Temperatur, bei welcher sich der Polyvinylalkohol beginnt aufzulösen, beeinflusst. Eine 88 %-ige Hydrolyse entspricht einem Produkt, das in kaltem Wasser bei Raumtemperatur löslich ist, wobei die 92 %-ige Hydrolyse einem Produkt, das in warmem Wasser löslich ist, entspricht. Eine geeignete Spritzgusstemperatur, insbesondere für Polyvinylalkohol, beträgt rund 180 °C bis 220 °C.

**[0077]** Weiterhin kann die Polymerphase Farbstoffe oder Pigmente oder andere Stoffe mit einer Eigenfarbe umfassen sowie weitere Additive wie Plastifizierungsmittel, Schmiermittel oder Entformungsmittel. Auch Komponenten, die die Eigenschaften des Polymermaterials ändern, können zugesetzt werden.

**[0078]** Als Plastifizierungsmittel können bspw. Pentaerythritol wie Sorbitol, Mannitol, Glycerin und Glykole wie Glycerin, Ethylenglykol oder Polyethylenglykol zugesetzt werden. Feststoffe wie Talg, Stearinsäure, Magnesiumstearat, Siliziumdioxid, Zinkstearate, Glas-Mikro-Hohlkugeln oder kolloidales Kieselgel können ebenfalls eingesetzt werden.

**[0079]** Auch können dem Polymermaterial ein oder mehrere Feststoffe zur Beschleunigung der Auflösegeschwindigkeit zugesetzt werden, wie bspw. Alkali- oder Erdalkalisalze wie Natrium-, Kalium-, Magnesium- oder Calciumhydrogencarbonat oder Carbonat in Verbindung mit einer Säure. Geeignete Säuren sind bspw. Säuren mit einer Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppe oder deren Salze.

**[0080]** Sofern die Auflösegeschwindigkeit der ersten Phase verlangsamt werden soll, können auch Hydrophobierungsmittel

zugegeben werden, auch, um ein Quellen des Polymermaterials zu verhindern. Beispiele hierzu sind hydrophob modifizierte Aerosile vom Typ TS (TS 720) der Firma Degussa.

**[0081]** Auch anionische, nichtionische, kationische, amphotere oder zwitterionische oberflächenaktive Substanzen und deren Mischungen können der Polymerphase zugesetzt werden. Durch Tenside kann ebenfalls die Löslichkeit beeinflusst und auch die Benetzbarkeit und die Schaumbildung der Phase beim Auflösen mit gesteuert werden.

**[0082]** Auch Schauminhibitoren oder Schaumbooster können dem Polymermaterial zugesetzt werden.

**[0083]** Eine weitere Klasse von Additiven, die der Polymerphase zugesetzt werden können, sind Polymere. Hierunter fallen zum einen Polymere, die beim Reinigen Cobuildner-Eigenschaften zeigen, wie bspw. Polyacrylsäure, auch modifizierte Polyacrylsäuren oder entsprechende Copolymere.

**[0084]** Prinzipiell lassen sich auch Phosphate, Phosphonate und Polyphosphonate zusetzen, um der Bildung von Urinstein und Kalkbelägen entgegen zu wirken.

**[0085]** Mit einem Zusatz von Nanopartikeln zu dem Polymer, wie beispielsweise kolloidalem  $\text{SiO}_2$  (z.B. Ludox HS oder Ludox HM von Grace Davison) können easy-to-clean-Effekte aufgebaut werden.

**[0086]** Weiterhin besteht die Möglichkeit, die erste Phase mit kolloidalem Silber auszurüsten, um einen antibakteriellen Effekt zu erreichen. Geeignete Masterbatches zur Einarbeitung werden von der Firma FinePolymers zur Verfügung gestellt.

**[0087]** Die Polymerphase umfasst zwischen 1 und 96 Gew.%, vorzugsweise zwischen 10 und 90 Gew.% und besonders bevorzugt zwischen 20 und 70 Gew.% wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polymermaterialien.

**[0088]** Additive können der Masse in einer Menge von bis zu 70 Gew.%, vorzugsweise in einer Menge von bis zu 30 Gew.% und besonders bevorzugt in einer Menge von 2 bis 20 Gew.%, zugesetzt werden.

**[0089]** Duftstoffe kann die Polymerphase im Allgemeinen bis zu 20 Gew.%, vorzugsweise bis 10 Gew.% und besonders bevorzugt zwischen 2 und 6 Gew.% umfassen.

**[0090]** Die Herstellung der wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polymermasse erfolgt durch Spritzgießen. Beim Spritzgießen wird eine Formmasse derart umgeformt, dass die in einem Massezylinder für mehr als einen Spritzgießvorgang enthaltene Masse unter Wärmeeinwirkung plastisch erweicht und unter Druck durch eine Düse in den Hohlraum eines zuvor geschlossenen Werkzeugs einfließt. Dieses Verfahren wird hauptsächlich bei nicht härtbaren Formmassen angewandt, die im Werkzeug durch Abkühlung erstarren. Im praktischen Betrieb erwärmt man die thermoplastische Formmasse (Pulverkörner, Würfelpasten oder ähnliches) bis zur Verflüssigung und spritzt sie dann unter Druck in geschlossene zweiteilige, d.h. aus Matrize und Patrize bestehende, vorzugsweise wassergekühlte, Hohlformen ein, wo sie abkühlen und erstarren. Als Formmassen (Spritzgussmassen) eignen sich unter anderem die bereits beschriebenen wasserlöslichen Polymere umfassende Massen.

**[0091]** Die so erhaltenen Formkörper werden in der Regel an der zweiten Phase fixiert, z. B. durch vorgegebene Rillen, Haltevorrichtungen oder Aussparungen. ,

## II. Die zweite Phase

**[0092]** Die zweite Phase ist eine Reinigungsmittelformkörperphase, die Tenside umfasst. Unter Reinigungsmittelformkörper wird ein fester Körper verstanden, der vorzugsweise durch Extrusion, Verpressen oder Erstarren aus einer Schmelze entsprechend den üblichen Herstellungsverfahren von Rimblocks hergestellt wird.

**[0093]** Die zweite Phase, die wenigstens 10 Gew.% Tenside enthält, dient der Reinigung und durch den zweiten Duftstoff (Duftstoff B) der Beduftung der Toilette mit einem anderen angenehmen Geruch während des Spülens als dem der ersten Phase. Die zweite Phase sollte wenigstens 0,5 Gew.%, vorzugsweise zwischen 1 und 10 Gew.% und besonders bevorzugt zwischen 2 und 3 Gew.% des zweiten Duftstoffes (Duftstoff B) umfassen.

**[0094]** Selbstverständlich sind der erste Duftstoff (Duftstoff A) und der zweite Duftstoff (Duftstoff B) in den beiden Phasen hinsichtlich des gesamten Dufteindrucks und der Duftintensität aufeinander abgestimmt.

**[0095]** Um den erfindungsgemäßen Duftimpuls beim Überspülen zu gewährleisten, muss der Duftstoff A in der ersten Phase von dem Duftstoff B in der zweiten Phase verschieden sein, d.h. der Duft des ersten Duftstoffes oder Duftstoffgemisches A muss sich vom Duft des zweiten Duftstoffes oder Duftstoffgemisches B unterscheiden.

**[0096]** Die Duftstoffe A und B unterscheiden sich dann, wenn die subjektive Geruchswahrnehmung von Duftstoff A und von Duftstoff B von wenigstens 80 % einer Kontrollgruppe von wenigstens 10 Personen als verschieden wahrgenommen wird. Die Duftstoffe A und B sind auch dann unterschiedlich, wenn sich die nur bezogen auf die duftenden Inhaltsstoffe gemessenen Gaschromatogramme in wenigstens einem Peak unterscheiden, der einem duftenden Stoff zugeordnet werden kann. Duftende Stoffe sind beispielsweise in "Perfume and Flavor Chemicals" von Steffen Arctander, (1994), veröffentlicht von Allured Publishing Corporation, definiert.

**[0097]** Der Reinigungsmittelformkörper umfasst Tenside, um die gewünschte Reinigungswirkung zu erzielen. 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. Vor-

zugsweise umfasst die Alkylgruppe oder der Fettsäurebestandteil zwischen 8 und 18 Kohlenstoffatome. Als Alkylbenzolsulfonat kann beispielsweise Natrium-alkyl-(C10-C13)-benzolsulfonat eingesetzt werden.

**[0098]** Der Einsatz von amphoteren Tensiden ist ebenfalls möglich.

**[0099]** Weiterhin kann die zweite Phase 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.

**[0100]** Die zweite Phase kann weiterhin Extrusionshilfsmittel, vorzugsweise bis zu einem Anteil von 15 Gew.%, umfassen. Als Extrusionshilfsmittel können beispielsweise Alkylpolyethylenglycolether mit bis zu 40 EO, aber auch andere bekannte Extrusionshilfsmittel, wie zum Beispiel Cellulose und ihre Derivate, verwendet werden.

**[0101]** Weiterhin kann die zweite Phase Farbstoffe und Pigmente wie beispielsweise Titandioxid umfassen, aber optional auch Desinfektionsmittel, Konservierungsmittel, Bleichmittel, Aktivatoren, Enzyme, Komplexierungsmittel und Säuren.

**[0102]** Neben dem Tenside enthaltenden, im Allgemeinen extrudierten Reinigungsmittelformkörper kann die zweite Phase prinzipiell auch eine Seifenphase sein, wie oben beschrieben. Allerdings sollte die Seifenphase dann auf jeden Fall zusätzlich zu den Alkylcarbonsäuresalzen auch noch weitere Tenside umfassen.

**[0103]** Weiterhin kann die zweite Phase, die Reinigungsmittelformkörperphase, prinzipiell auch eine wasserlösliche oder wasserdispergierende Polymere umfassende Phase sein, die zuvor bei der ersten Phase beschrieben wurde, soweit sie wenigstens 10 Gew.% Tenside enthält.

### 3. Erfindungsgemäße Mittel

**[0104]** Aufgrund der Vielzahl an möglichen ersten und zweiten Phasen mit den jeweiligen ersten und zweiten Duftstoffen A und B lässt sich beispielsweise ein extrudierter Reinigungsmittelformkörper mit einer Gelphase herstellen, oder aber ein seifenförmiger Reinigungsmittelformkörper mit einer Gelphase. Diese zweite Variante ist optisch sehr ansprechend, da sie aus zwei transparenten Massen hergestellt wird. Anstelle der Gelphasen kann auch eine transparente Seifenphase eingesetzt werden oder die zuvor beschriebene wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polymerphase.

**[0105]** Die absolute Menge an ersten und zweiten Duftstoffen in der ersten und zweiten Phase kann stark variieren. Im Allgemeinen beträgt das Verhältnis von absoluter Menge des ersten Duftstoffs in der ersten Phase zu absoluter Menge des zweiten Duftstoffs in der zweiten Phase zwischen 1: 20 und 20 : 1, vorzugsweise zwischen 1 : 10 und 10 : 1.

**[0106]** Das erfindungsgemäße stückförmige Mittel kann unterschiedlich geformt sein, beispielsweise quaderförmig oder zylindrisch. Es sind jedoch auch andere Formen möglich, die beispielsweise in dem Gemeinschaftsgeschmacksmuster Nr. 748975 dargestellt sind.

**[0107]** Im Allgemeinen besteht das Mittel überwiegend aus der Reinigungsmittelformkörperphase, deren Anteil an dem Mittel wenigstens 50 Gew.%, vorzugsweise wenigstens 80 Gew.% und besonders bevorzugt wenigstens 90 Gew.% oder gar wenigstens 95 Gew.% beträgt. Sofern keine dritte Phase in dem Mittel vorhanden ist beträgt damit der Anteil der ersten Phase, der der Grundbeduftung dient, höchstens 30 Gew.%, vorzugsweise höchstens 20 Gew.% und besonders bevorzugt maximal 10 Gew.% oder gar 5 Gew.% des Mittels.

**[0108]** Die Oberfläche des Mittels sollte zu einem überwiegenden Anteil aus der Reinigungsmittelformkörperphase bestehen, so dass maximal 30 % der Oberfläche, vorzugsweise maximal 20 % der Oberfläche und besonders bevorzugt etwa 10 % der Oberfläche des Mittels durch die erste Phase gebildet werden.

**[0109]** Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen näher beschrieben.

#### I. Ansicht der Mittel

**[0110]** Es zeigt:

Figur 1: eine schematische Ansicht des erfindungsgemäßen Mittels.

Figur 2a bis 2d: weitere Varianten des Mittels.

**[0111]** Das Mittel 11 in **Fig. 1** ist im Wesentlichen quaderförmig mit Kantenlängen von ca. 6,2 x 3,0 x 2,0 cm und weist abgerundete Ecken auf. Das Mittel 11 besteht zu 92 Gew.% aus der Reinigungsmittelformkörperphase 12. Das Mittel 11 weist an der nach oben weisenden Seite zwei längliche schmale farbige Streifen auf, die aus der Gelphase 13 gebildet sind. Der Anteil der Gelphase 13 an dem Mittel beträgt 8 Gew.%.



[0112] Der Anteil der Gelphase 13 an der Gesamtoberfläche des Mittels beträgt ca. 10 %.

[0113] Die Gelphase 13 befindet sich in zwei länglichen U-förmigen Ausnehmungen, deren Schenkellänge ca. 0,7 cm und deren Basisfläche ca. 0,5 cm beträgt.

[0114] Aufgrund dieser Geometrie weist das Mittel an seiner Oberfläche die erste Phase auf, aus der der erste Duftstoff (Duftstoff A) permanent abdampft. Allerdings ist der Anteil der Oberfläche der ersten Phase zu der Gesamtoberfläche des Mittels gering, d.h. beim Abspülen wird überwiegend die Reinigungsmittelformkörperphase abgespült und bei jedem Abspülvorgang ein Teil des zweiten Duftstoffs in der Reinigungsmittelformkörperphase abgespült und für den Duftimpuls (Duftstoff B) freigesetzt.

[0115] In den Figuren 2a bis d sind andere Varianten der Anordnung der Gelphase auf der Oberfläche des Mittels dargestellt, mit - in Draufsicht -

- a) dreieckiger Grundform und kreisförmiger Gelphase,
- b) quadratischem Grundschnitt und Blumenmotiv,
- c) rechteckiger Grundform und Z-förmiger Linie und
- d) kreisförmiger Form mit doppeltem Wellenmotiv.

## II. Beispielrezeptur

[0116] Nachfolgend ist eine Beispielrezeptur des erfindungsgemäßen Mittels auf der Basis einer transparenten Gelphase als erster Phase und einer Reinigungsmittelformkörperphase als zweiter Phase dargestellt.

### 1. Gelphase (1. Phase)

Bevorzugter Bereich		Ausführungsbeispiel	
Komponente	Bereich in Gew. %	Komponente	Anteil in Gew. %
Nichtionische Tenside	20 - 60	Polyoxyethylen 10/ C9-C11 Alkohol; Polyoxyethylen 11/ C13-C15 Alkohol	50
Anionische Tenside	10 - 25	Natriumdodecyl-Sulfonat, Toluolsulfonat, Dibenzoylsulfonat Natriumsalz	17
Gelbildner	3-15	Natriumstearat gesprüht Natriummyristat, Natriumlaurat	5
Lösemittel	30-70	Wasser, 1,2 Propandiol	ad 100
Farbstoff	0 - 1		0,01
Duftstoff A	5-40	Lavendel	33

### 2. Phase (Reinigungsmittelformkörperphase)

Bevorzugter Bereich		Ausführungsbeispiel	
Komponente	Bereich in Gew. %	Komponente	Anteil in Gew. %
Anionisches Tensid	20 - 50	Natriumdodecylbenzolsulfonat, Natriumcumolsulfonat, Natrium- $\alpha$ -Olefinsulfonat,	35
Salze	30 - 70	Natriumsulfat, Natriumchlorid	ad 100
	0-5	Polyethylenglykol 6000	2
Farbe	0-5	Titandioxid	0,2
Stellmittel	0 - 5	Kokosfettsäureamidopropylbetain	2
Parfüm B	0,5 - 10	z. B. Limone	2

[0117] Für die bevorzugte Ausführungsform werden 8 Teile der ersten Phase gemäß der vorausgegangenen Beispielrezeptur und 92 Teile der zweiten Phase (Reinigungsmittelformkörperphase) gemäß der vorausgegangenen Beispiel-

rezeptur eingesetzt.

**[0118]** Die Herstellung des erfindungsgemäßen Mittels erfolgte derart, dass die Komponenten der zweiten Phase in einen Block mit den Maßen von ca. 6,2 x 3,0 x 2,0 cm mit zwei U-förmigen Ausnehmungen extrudiert wurden und nach Erkalten die flüssige Gelmasse in die beiden Ausnehmungen eingefüllt wurde. Das hergestellte Mittel besteht zu 92 Gew.% aus der zweiten und zu 8 Gew.% aus der ersten Phase.

### III. Abspülverhalten

**[0119]** Ein gemäß II. hergestelltes erfindungsgemäßes Mittel wurde in einem Toilettenkörbchen unterhalb des Randes der Toilette eingehängt und das Abspülverhalten bestimmt, indem nach Bestimmung der Masse des Mittels dieses in die Versuchstoilette eingehängt wurde, das Mittel nach x-Spülungen aus der Toilette wieder entnommen und dann das Restgewicht des Reinigungsmittelformkörpers und das Restgewicht des Gels bestimmt wurde.

**[0120]** Die Versuchsergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle aufgelistet:

Tabelle 1

Spülzahl	Masse zweite Phase (Reinigungsmittelformkörperphase) [g]	Masse erste Phase Gel [g]	Summe 1. und 2. Phase
0	46	4	50
43	37,8	3,92	41,72
80	34,74	3,66	38,4
114	26,378	3,918	30,296
243	8,361	2,073	10,434
280	3,157	2,434	5,591

**[0121]** Der Massenverlust der Reinigungsmittelformkörper- und der Gelphase ist nachfolgend auch in **Figur 3** bildlich dargestellt.

**[0122]** Man erkennt, dass sich die Reinigungsmittelformkörperphase beim Abspülen stark verbraucht. Nach ca. 100 Spülungen hat die Masse der Reinigungsmittelformkörperphase bereits etwa auf die Hälfte abgenommen, wohingegen die Gelphase nach ca. 100 Spülungen nur etwa 10 bis 20 % abgenommen hat.

### IV. Duftanteile

**[0123]** Aus den Abspülkurven für den Reinigungsmittelformkörper und die erste Phase lässt sich nun in Abhängigkeit von der Spülzahl bzw. von der Zeit der prozentuale Beitrag des jeweiligen Duftes aus der Reinigungsmittelformkörperphase und der Gelphase ermitteln.

Tabelle 2

Spülzahl	Duft in Seife [g]	Duft in Gel [g]	Gesamtmenge Duft [g]	davon aus Seife [%]	davon aus Gel [%]	Gesamtmenge Duft [%]
0	0,91	1,305	2,215	41,08	58,92	100,00
43	0,748	1,279	2,027	33,77	57,74	91,51
80	0,687	1,194	1,881	31,02	53,91	84,92
114	0,522	1,278	1,8	23,57	57,70	81,26
243	0,165	0,676	0,841	7,45	30,52	37,97
280	0,062	0,794	0,856	2,80	35,85	38,65

**[0124]** Der prozentuale Beitrag an Duft aus der ersten Phase und der zweiten Phase ist in der **Figur 4** dargestellt.

**[0125]** Man erkennt, dass zu Beginn bei einer Gesamtmenge an Duft von 100 % der Duft zu 60 % aus der Gelphase und zu 40 % aus der Reinigungsmittelformkörperphase herrührt.

**[0126]** Nach ca. 110 Spülungen werden insgesamt noch 80 % der ursprünglichen Duftstoffe freigesetzt, und zwar

weiterhin etwa 60 % aus der Gelphase und nur noch etwas mehr als 20 % aus der Reinigungsmittelformkörperphase. Das heißt, dass sich der Gesamtdufteindruck, der ursprünglich zu 40 % aus dem Duftstoff B der Reinigungsmittelformkörperphase bestand, nun weiter in Richtung erster Phase (Duftstoff A) verschoben hat, und zwar wird der Gesamtdufteindruck bei ca. 110 Spülungen nun zu etwa 70 % durch den Duftstoff A in der Gelphase bestimmt. Bei ca. 250 Spülungen wird der Dufteindruck nur noch zu maximal 10 % durch den Duftstoff B aus der Reinigungsmittelformkörperphase bestimmt. Bei ca. 280 Spülungen ist die Gesamtduftmenge gegenüber der ursprünglichen Duftmenge auf etwa 40 % reduziert, wobei diese ebenfalls zu wenigstens 90 % durch den Dufteindruck des Duftstoffs A in der Gelphase bestimmt wird.

## V. Abdampfkurve

[0127] Weiterhin wurden die reinen Abdampfkurven, das heißt der Massenverlust durch Abdampfen der Duftstoffe in der Reinigungsmittelformkörperphase und der Gelphase und in der Gesamtmasse bestimmt. Die Werte sind in der nachfolgenden Tabelle 3 zusammengefasst und in **Figur 5** dargestellt.

Tabelle 3

Tag	Gesamtsamtmasse [g]	%	Reinigungsmittelformkörper alleine [g]	[%]	Gelphase alleine (Gewicht x 10) [g]	[%]
0	49,658	100	46,24	100	34,01	100
1	49,649	99,98	46,22	99,96	33,94	99,79
2	49,636	99,96	46,207	99,93	33,75	99,24
3	49,615	99,91	46,191	99,89	33,41	98,24
4	49,602	99,89	46,186	99,88	33,25	97,77
7	49,545	99,77	46,153	99,81	32,69	96,12

[0128] Die Werte zeigen, dass innerhalb eines normalen Benutzungsfensters (19 Spülungen/Tag) nach 7 Tagen (ca. 140 Spülungen) nur ca. 0,19 % Masseverlust des Reinigungsmittelformkörpers durch passives Verdunsten erfolgt. Auf die Gesamtlebensdauer (14 Tage) ist dieser Wert also zu vernachlässigen.

[0129] Für das Gel ergibt sich ein Wert von ca. 3,9 % Verdunstung durch reines Lagern. Auch dieser Wert ist sehr klein im Vergleich zur Restmasse, die nach 280 Spülungen noch vorhanden ist. Auch kann hiermit gezeigt werden, dass die Gelmasse im Vergleich zur Reinigungsmittelformkörpermasse eine aktive Raumbeduftungsfunktion übernimmt.

## Patentansprüche

- Reinigungs- und Beduftungsmittel für den Sanitärbereich, welches Mittel wenigstens zwei Phasen umfasst, wobei die erste Phase eine Gel- oder Seifenphase oder ein auf wasserlöslichen oder wasserdispersierbaren Polymeren basierendes System ist und die erste Phase einen ersten Duftstoff und wenigstens 5 Gew.% eines Lösemittels umfasst, wobei Duftstoffe ebenfalls Lösemittel sind, sofern sie flüssig sind und als Lösemittel dienen, und die zweite Phase eine Reinigungsmittelformkörperphase ist, die wenigstens 10 Gew.% Tenside und einen zweiten Duftstoff umfasst, der erste und der zweite Duftstoff voneinander verschieden sind und die Auflösegeschwindigkeit der ersten und der zweiten Phase in Wasser unterschiedlich ist, wobei die erste Phase einen Teil der Oberfläche des Mittels bildet, um ein kontinuierliches Abdampfen des ersten Duftstoffes aus der ersten Phase zu gewährleisten und die Reinigungsmittelformkörperphase einen weiteren Teil der Oberfläche des Mittels bildet, um durch Abspülen der Reinigungsmittelformkörperphase den zweiten Duftstoff freizusetzen und der Anteil der Reinigungsmittelformkörperphase in dem Mittel wenigstens 50 Gew.% beträgt.
- Mittel gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der ersten Phase der Lösemittelanteil wenigstens 5 Gew.% und vorzugsweise zwischen 8 Gew.% und 70 Gew.% beträgt.
- Mittel gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die erste Phase wenigstens 4 Gew.% des ersten Duftstoffs, vorzugsweise zwischen 8 und 50 Gew.% des ersten Duftstoffs und besonders bevorzugt zwischen 20 und 40 Gew.% des ersten Duftstoffs, umfasst.

4. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die erste Phase transparent ist.
5. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Gelphase einen Gelbildner umfasst und/oder die Seifenphase wenigstens ein Salz einer Alkanearbonsäure umfasst.
6. Mittel gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zweite Phase wenigstens 0,5 Gew.% des zweiten Duftstoffs, vorzugsweise zwischen 1 und 10 Gew.% des zweiten Duftstoffs und besonders bevorzugt zwischen 2 und 3 Gew.% des zweiten Duftstoffs, umfasst.
7. Mittel gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zweite Phase anionische, nichtionische oder amphotere Tenside umfasst.
8. Mittel nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zweite Phase ein extrudierter Reinigungsmittelformkörper oder eine Seifenphase ist.
9. Mittel nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die absolute Menge des ersten Duftstoffs in der ersten Phase und des zweiten Duftstoffs in der zweiten Phase zwischen 1 : 20 und 20 : 1 beträgt.
10. Mittel nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** maximal 30 % der Oberfläche, vorzugsweise maximal 20 % der Oberfläche und besonders bevorzugt 5 % der Oberfläche des Mittels durch die erste Phase gebildet werden.
11. Mittel nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil der Reinigungsmittelformkörperphase in dem Mittel wenigstens 80 Gew.% und besonders bevorzugt wenigstens 90 Gew.% oder gar wenigstens 95 Gew.% beträgt.

## Claims

1. Cleaning and odorization agent for the sanitary sector, which agent comprises at least two phases, where the first phase is a gel or soap phase or a system based on water-soluble or water-dispersible polymers and the first phase comprises a first fragrance and at least 5% by weight of a solvent, where fragrances are likewise solvents if they are liquid and serve as solvents, and the second phase is a cleaning agent shaped-body phase which comprises at least 10% by weight of surfactants and a second fragrance, the first and the second fragrances are different from one another and the dissolution rate of the first and second phases in water is different, whereby the first phase forms a part of the surface of the agent to ensure a continuous evaporation of the first fragrance and the cleaning agent shaped-body phase forms a further part of the surface of the agent to evaporate the second fragrance by rinsing of the cleaning agent shaped body phase and the fraction of the cleaning agent shaped-body phase in the agent as at least 50 % by weight.
2. Agent according to Claim 1, **characterized in that**, in the first phase, the solvent fraction is at least 5% by weight and preferably between 8% by weight and 70% by weight.
3. Agent according to Claim 1, **characterized in that** the first phase comprises at least 4% by weight of the first fragrance, preferably between 8 and 50% by weight of the first fragrance and particularly preferably between 20 and 40% by weight of the first fragrance.
4. Agent according to Claim 1, **characterized in that** the first phase is transparent.
5. Agent according to Claim 1, **characterized in that** the gel phase comprises a gel former and/or the soap phase comprises at least one salt of an alkanecarboxylic acid.
6. Agent according to Claim 1, **characterized in that** the second phase comprises at least 0.5% by weight of the second fragrance, preferably between 1 and 10% by weight of the second fragrance and particularly preferably between 2 and 3% by weight of the second fragrance.

7. Agent according to Claim 1, **characterized in that** the second phase comprises anionic, nonionic or amphoteric surfactants.
- 5 8. Agent according to one of the preceding claims, **characterized in that** the second phase is an extruded cleaning agent shaped-body or a soap phase.
9. Agent according to one of the preceding claims, **characterized in that** the absolute amount of the first fragrance in the first phase and of the second fragrance in the second phase is between 1:20 and 20:1.
- 10 10. Agent according to one of the preceding claims, **characterized in that** at most 30% of the surface, preferably at most 20% of the surface and particularly preferably 5% of the surface, of the agent is formed by the first phase.
11. Agent according to one of the preceding claims, **characterized in that** the fraction of the cleaning agent shaped-body phase in the agent is at least 80% by weight and particularly preferably at least 90% by weight or even at least 15 95% by weight.

## Revendications

- 20 1. Produit de nettoyage et parfumage pour le domaine sanitaire, lequel produit comprend au moins deux phases, la première phase étant une phase de gel ou de savon ou un système à base de polymères hydrosolubles ou dispersables dans l'eau et la première phase comprenant un premier parfum et au moins 5 % en poids d'un solvant, les parfums étant également des solvants, dans la mesure où ils sont liquides et servent de solvant, et la deuxième phase étant une phase de corps moulé de produit de nettoyage, qui comprend au moins 10 % en poids de tensioactifs et un deuxième parfum, 25 les premier et deuxième parfums étant différents l'un de l'autre et les vitesses de dissolution des première et deuxième phases dans l'eau étant différentes, la première phase constituant une partie de la surface du produit pour assurer l'évaporation continue du premier parfum de la première phase et la phase de corps moulé de produit de nettoyage constituant une autre partie de la surface du produit pour dégager le deuxième parfum par le rinçage 30 de la phase de corps moulé de produit de nettoyage, et la partie de la phase de corps moulé de produit de nettoyage s'élève à au moins 50 % en poids.
2. Produit selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** dans la première phase la proportion de solvant vaut au moins 5 % en poids et de préférence entre 8 % en poids et 70 % en poids.
- 35 3. Produit selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la première phase comprend au moins 4 % en poids du premier parfum, de préférence entre 8 et 50 % en poids du premier parfum et de façon particulièrement préférée entre 20 et 40 % en poids du premier parfum.
- 40 4. Produit selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la première phase est transparente.
5. Produit selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la phase de gel comprend un agent gélifiant et/ou la phase de savon comprend au moins un sel d'un acide alcanecarboxylique.
- 45 6. Produit selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la deuxième phase comprend au moins 0,5 % en poids du deuxième parfum, de préférence entre 1 et 10 % en poids du deuxième parfum et de façon particulièrement préférée entre 2 et 3 % en poids du deuxième parfum.
7. Produit selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la deuxième phase comprend des tensioactifs anioniques, non ioniques ou amphotères.
- 50 8. Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la deuxième phase est un corps moulé de produit de nettoyage extrudé ou une phase de savon.
- 55 9. Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la quantité absolue du premier parfum dans la première phase et du deuxième parfum dans la deuxième phase est comprise entre 1 : 20 et 20 : 1.

## EP 2 374 483 B2

10. Produit selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**au maximum 30 % de la surface, de préférence au maximum 20 % de la surface et de façon particulièrement préférée 5 % de la surface du produit sont constitués par la première phase.

5 11. yProduit selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la proportion de la phase de corps moulé de produit de nettoyage dans le produit vaut au moins 80 % en poids et de façon particulièrement préférée au moins 90 % en poids ou même au moins 95 % en poids.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

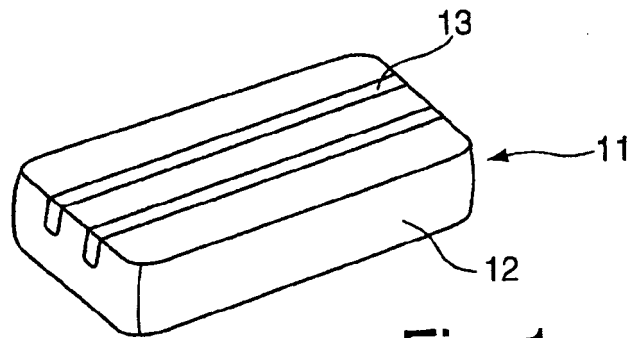


Fig. 1

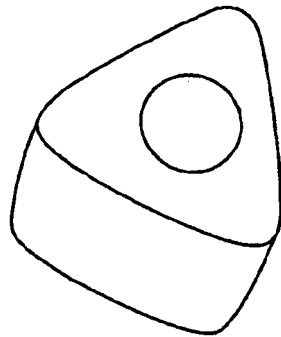


Fig. 2a

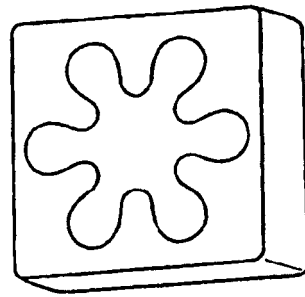


Fig. 2b

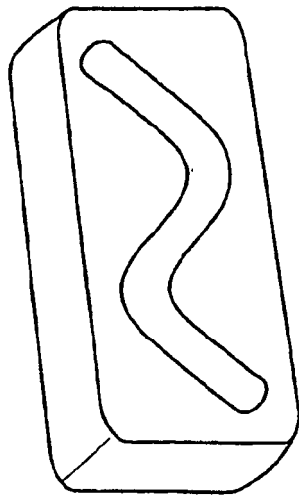


Fig. 2c

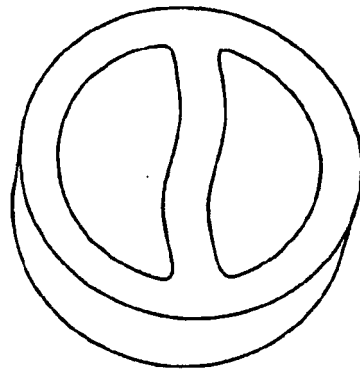


Fig. 2d

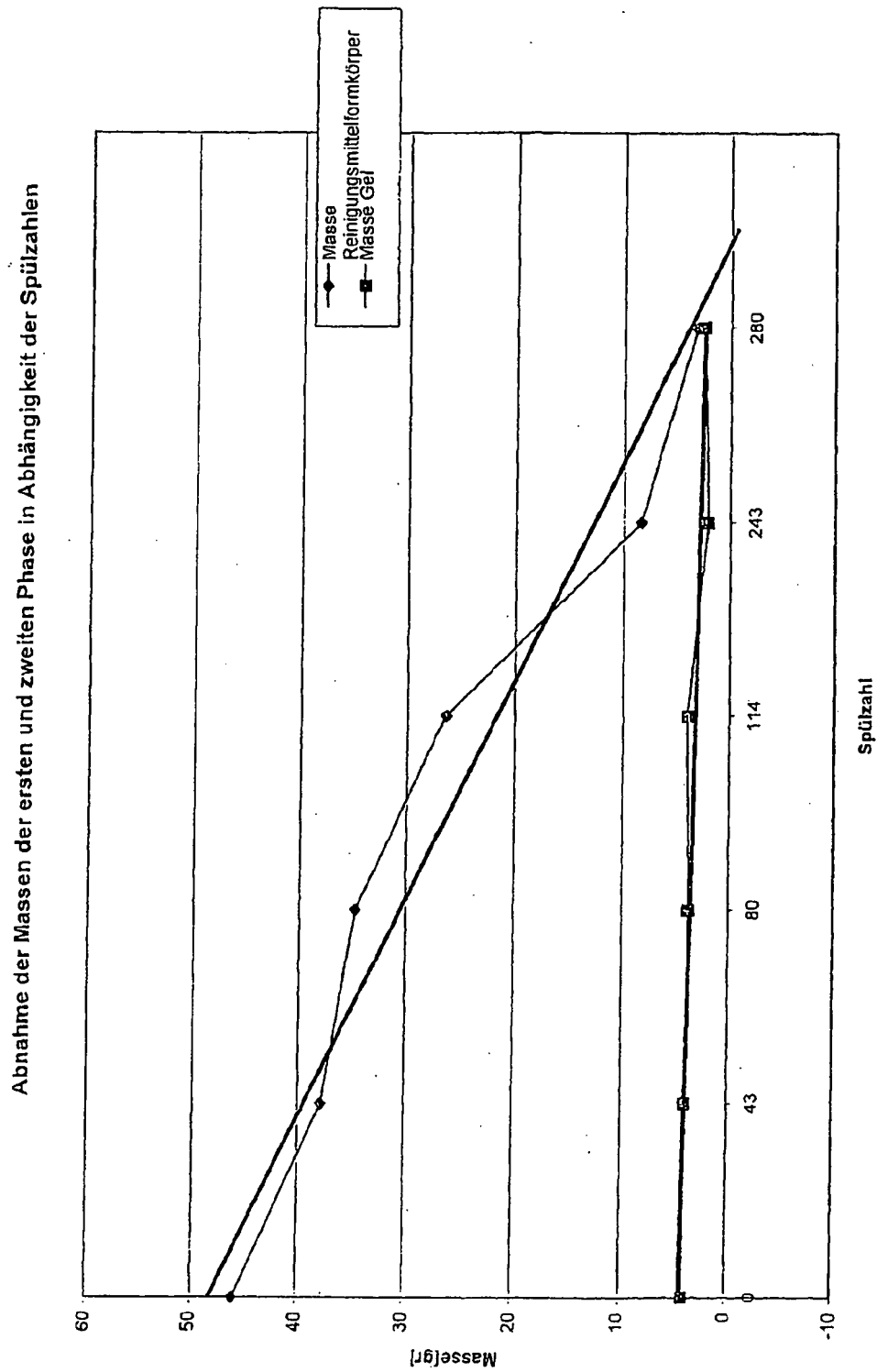


Fig. 3



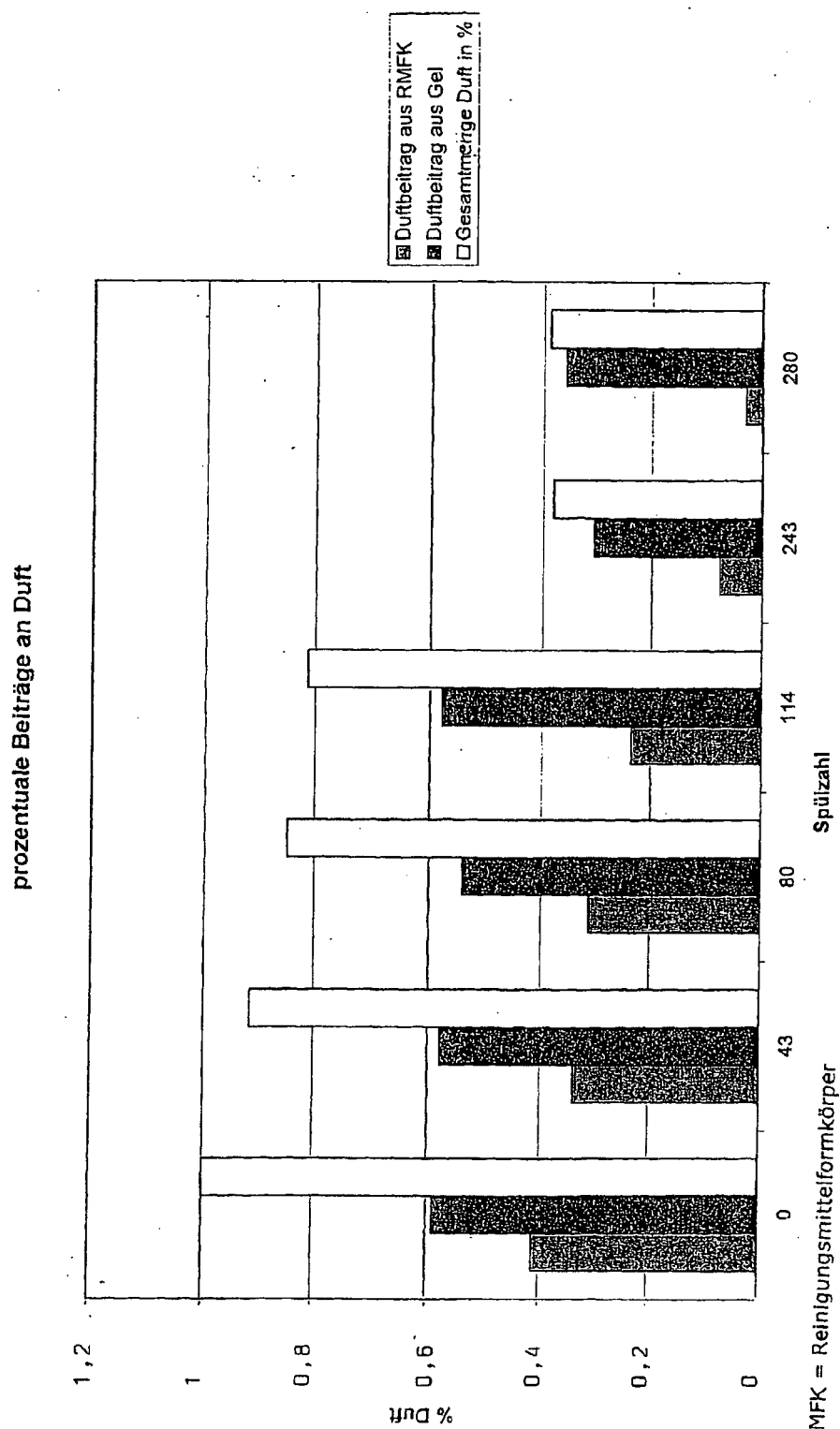


Fig. 4

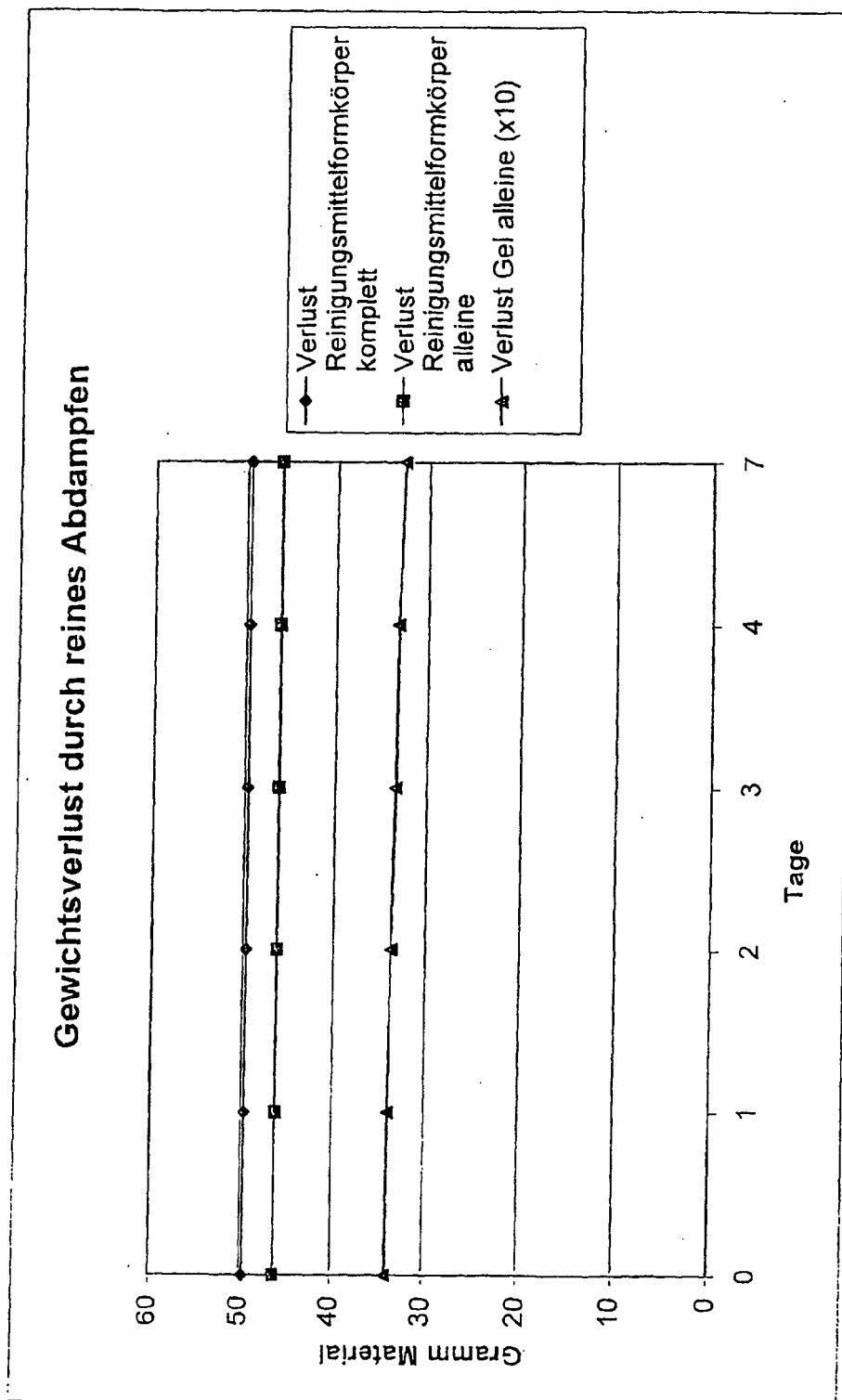


Fig. 5

## 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

- DE 19710635 A1 [0004]
- EP 1418225 B1 [0005]
- EP 1553162 B1 [0006]
- WO 0058433 A1 [0008]
- EP 1469132 A2 [0009]
- US 6268466 B [0037]
- EP 1553162 A [0037]

### In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **STEFFEN ARCTANDER.** Perfume and Flavor Chemicals. Allured Publishing Corporation, 1994 [0096]