

(19)



(11)

EP 3 628 725 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
01.04.2020 Patentblatt 2020/14

(51) Int Cl.:
C11D 11/00 (2006.01) C11D 17/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **19177590.7**

(22) Anmeldetag: **31.05.2019**

(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
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

(72) Erfinder:
• **Brunecker, Dr. Frank**
72108 Rottenburg a.N. (DE)
• **Leipold, Dr. Joachim**
72760 Reutlingen (DE)

(74) Vertreter: **Mammel und Maser**
Patentanwälte
Tilsiter Straße 3
71065 Sindelfingen (DE)

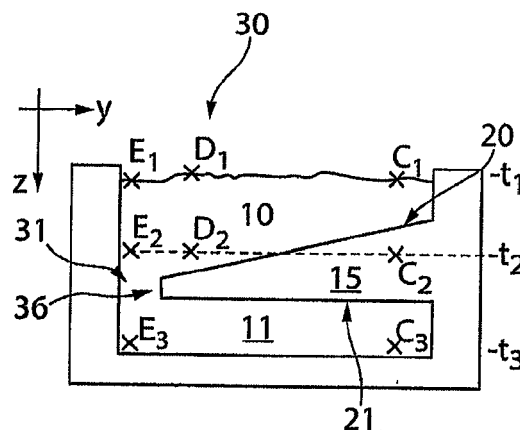
(30) Priorität: **26.09.2018 DE 102018123683**

(71) Anmelder: **Buck Service GmbH**
71083 Herrenberg (DE)

(54) **REINIGUNGS- UND BEDUFTUNGSMITTEL FÜR DEN SANITÄRBEREICH UND HERSTELLUNGSVERFAHREN**

(57) Die Erfindung betrifft ein Reinigungs- und Beduftungsmittel (50) für den Sanitärbereich, das wenigstens zwei Gelphasen (10, 11) und eine Reinigungsmittelformkörperphase (12) aufweist, wobei sich die beiden Gelphasen (10, 11) in der Farbe unterscheiden und wo-

bei die Reinigungsmittelformkörperphase (12) und die erste Gelphase (10) wenigstens einen Teil der Sichtseite (30) des Reinigungs- und Beduftungsmittels (50) bilden und sich die zweite Gelphase (11) wenigstens teilweise unterhalb der Sichtseite (30) erstreckt.

**Fig. 3**

Beschreibung

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

[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] Im Allgemeinen liegen die Spülzahlen solcher Rimblocks zwischen 100 und 300 Spülungen, bis sich das Mittel vollständig aufgelöst hat.

[0004] 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.

[0005] Aus der WO 2017/025319 A1 und der DE 10 2015 215 135 A1 ist ein WC-Stein aus mindestens einem Mantel und einem Kern bekannt, wobei der Mantel eine erste Zusammensetzung und der Kern eine zweite Zusammensetzung umfasst und sich die beiden Zusammensetzungen durch unterschiedliche Wirkstoffe, unterschiedliche Konzentrationen eines Wirkstoffs oder unterschiedliche Viskosität unterscheiden. Der Mantel umschließt teilweise den Kern, und der Kern ragt wenigstens auf einer Seite als Pol bis auf die Oberfläche und ist dabei exponiert, so dass von Anfang an beide Zusammensetzungen jeweils einen Teil der Oberfläche des Mittels bilden und abgespült werden können. Hierdurch kann eine kontinuierliche Änderung der Wirkstoffe beim Abspülen erreicht werden. So kann der Verlauf des Kerns derart ausgebildet sein, dass sich die Oberfläche der exponierten Fläche beim gleichmäßigen Abtragen der Oberfläche des Steins verändert und sich die Oberfläche der exponierten Fläche des Kerns beim gleichmäßigen Abtragen der Oberfläche vergrößert oder verkleinert, so dass eine kontinuierliche Änderung der Wirkstoffe beim Abspülen erreicht wird.

[0006] Aus der EP 1 051 477 B1 sind Toilettenreinigungsblocks bekannt, die einen Innen- und einen Außenbereich mit anderen Duftstoffen aufweisen.

[0007] 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.

[0008] Ein Toilettenreinigungsmittel, das sowohl eine Reinigungsmittelformkörperphase als auch eine Gelphase mit einem Duftstoff umfasst, ist aus der DE 102 52 542 A1 und der EP 2 374 483 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.

[0009] Zur Herstellung solcher Toilettenreinigungsmittel wird ein Reinigungsmittelformkörper mit Öffnungen oder Vertiefungen hergestellt, in die die flüssige Gelphase eingefüllt wird. Bei den Aussparungen kann es sich beispielsweise um Rillen in der Oberfläche des Reinigungsmittelformkörpers handeln. Auch kann der Reinigungsmittelformkörper in Form eines hohlen Rohres extrudiert werden, wobei dann in den Innenraum die flüssige Gelphase eingefüllt wird. Nach dem Erkalten wird der Strang dann in einzelne Reinigungsmittelscheiben, die außen eine Reinigungsmittelformkörperphase und innen eine Gelphase aufweisen, geschnitten.

[0010] Die EP 1 553 162 A1 lehrt ein Reinigungsmittel mit einer Gelphase auf der Basis von vorzugsweise wasserunlöslichen Polyamidharzen und einer Reinigungsmittelformkörperphase.

[0011] Toilettenreinigungsmittel mit Gel- und Reinigungsmittelformkörperphasen weisen häufig eine weiße oder farbige Reinigungsmittelformkörperphase und eine andersfarbige Gelphase auf.

[0012] Die Ansprüche der Verbraucher an die optische Wirkung von Reinigungs- und Beduftungsmittel für den Sanitärbereich steigen stetig. Die Mittel sollen nicht nur reinigen und den Raum beduften, sondern gleichzeitig in einem modernen Design optisch ansprechend gestaltet sein.

[0013] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Reinigungs- und Beduftungsmittel für den Sanitärbereich bereitzustellen, das den Wünschen der Verbraucher an ein optisch ansprechendes, besonderes Design gerecht wird und gleichzeitig kostengünstig herstellbar ist.

[0014] Diese Aufgabe wird durch die Merkmale des Anspruchs 1 und 2 gelöst.

[0015] Erfindungsgemäß weist das Reinigungsmittel wenigstens eine Reinigungsmittelformkörperphase und zwei Gelphasen auf, wobei sich die beiden Gelphasen in der Farbe unterscheiden und wobei die Reinigungsmittelformkörperphase und die erste Gelphase wenigstens einen Teil der Sichtseite des Toilettenreinigungsblocks bilden und wobei sich wenigstens ein Teil der zweiten Gelphase innerhalb des Mittels befindet, wobei sich die zweite Gelphase wenigstens teilweise unterhalb der Sichtseite erstreckt.

[0016] Das erfindungsgemäße WC-Reinigungsmittel ist vor der ersten Ingebrauchnahme in seinem Aussehen durch die Optik der Sichtseite des unverbrauchten Reinigungsmittels bestimmt. Die Sichtseite ist die Seite des Reinigungs-

mittels, die in Richtung des Inneren der Toilettenschüssel und damit in Blickrichtung der Verbraucher weist, wenn das WC-Reinigungsmittel in einem WC-Körbchen am Rande einer Toilettenschüssel eingehängt ist.

[0017] Ein Teil der Sichtseite, die in der xy-Ebene liegt, besteht aus der Reinigungsmittelformkörperphase, ein anderer Teil der Sichtseite aus der ersten Gelphase. Weitere Phasen oder Mischphasen können das anfängliche Aussehen des

Reinigungsmittels bestimmen, dies ist jedoch nicht erforderlich.

[0018] Wesentlich ist, dass sich nun wenigstens bereichsweise unterhalb dieser Sichtseite, d.h. in der Richtung weg von der Sichtseite in Richtung der Rückseite des Mittels, d.h. in z-Richtung, die zweite Gelphase erstreckt, die sich von der ersten Gelphase in der Farbe unterscheidet.

[0019] Unter einer Farbe wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine im sichtbaren Spektralbereich sichtbare Farbe verstanden.

[0020] Wird nun das Mittel von Wasser überspült, so löst sich das Mittel u.a. auch an der Sichtseite nach und nach auf, die erste Gelphase und die Reinigungsmittelformkörperphase werden nach und nach abgespült und die darunter liegende zweite Gelphase wird nach und nach sichtbar.

[0021] Sind die Phasen, insbesondere die beiden Gelphasen und die Reinigungsmittelformkörperphase, derart in dem Reinigungsmittel angeordnet, dass sie sich nicht alle nur rechtwinklig unter einem rechten Winkel von der Sichtseite zu der Rückseite erstrecken, sondern unter einem spitzen oder einem flachen Winkel und/oder sich die eine oder andere Phase gar nur oder wenigstens zu einem großen Anteil innerhalb des Mittels oder an seiner Rückseite erstreckt, so verändert sich das Aussehen der Sichtseite des Mittels während der vielen Spülungen, da an der Sichtseite neue Schichten oder Schichten einer anderen Ausdehnung freigespült werden.

[0022] Bei einem solchen Mittel ist dessen Aussehen zunächst durch die ursprüngliche Sichtseite geprägt. Mit der Zeit werden die ersten Millimeter des Mittels abgespült und dadurch ein Teil der darunter liegenden zweiten Gelphase und/oder ein größerer oder kleinerer Teil der Reinigungsmittelformkörperphase freigespült. Somit ändert sich durch das Abspülen des Mittels nach und nach das Aussehen der sich durch das Abspülen verändernden Sichtseite, d.h. das Aussehen des Reinigungsmittels verändert sich mit der Zeit.

[0023] Nach einer weiteren Anzahl von Spülungen ist ein Großteil der ersten Phase, insbesondere der ersten Gelphase, abgespült und das Aussehen ist nun weitgehend von dem Aussehen der zweiten Phase und der Reinigungsmittelformkörperphase geprägt.

[0024] Die vorliegende Erfindung lehrt ein Mittel, bei dem sich die Farbe ausgehend von einem Ort oder einem Bereich auf der Sichtseite, die sich in der xy-Ebene erstreckt, senkrecht der Sichtseite, d.h. in z-Richtung, ändert, wobei es auf der Sichtseite des unverbrauchten Reinigungsmittels wenigstens einen Ort oder Bereich gibt, an dem in z-Richtung ein Farbwechsel von der Farbe der ersten Gelphase zu der Farbe der zweiten Gelphase oder von der Farbe der ersten Gelphase zu der Reinigungsmittelformkörperphase zu der zweiten Gelphase oder von der Farbe der ersten Gelphase zu einer Mischfarbe zu der Farbe der zweiten Gelphase erfolgt.

[0025] Sofern sich unterhalb der zweiten Gelphase noch ein Reinigungsmittelformkörperboden befindet, wird der obige Farbwechsel noch durch einen weiteren Farbwechsel zu der Farbe des Reinigungsmittelformkörpers (Boden) ergänzt.

[0026] Vorzugsweise beträgt die Fläche des Bereichs auf der Sichtseite des unverbrauchten Mittels, der die obigen Bedingungen erfüllt, wenigstens 10 %, vorzugsweise wenigstens 20 %, insbesondere wenigstens 30 % und besonders bevorzugt wenigstens 50 % der Fläche der Sichtseite des Mittels.

[0027] Im Allgemeinen ist die erste und die zweite Gelphase wenigstens teilweise von der Reinigungsmittelformkörperphase umschlossen.

[0028] Bevorzugt weist die Reinigungsmittelformkörperphase eine U-Form auf, d.h. sie umfasst zwei Schenkel und einen Boden. In den so gebildeten Hohlraum können dann die Gelphasen eingefüllt werden. Bevorzugt bilden die Schenkel und der Boden die Außenkanten des Reinigungs- und Beduftungsmittels.

[0029] Grundsätzlich ist es möglich, in den U-förmigen Hohlraum erst die zweite Phase einzufüllen, diese erkalten zu lassen, und dann die erste Phase einzufüllen. An der Grenzschicht zwischen den beiden Gelphasen kann dann die zweite Gelphase angelöst werden, so dass es in der Grenzschicht zu einer leichten Durchmischung der beiden Phasen und einem Farbverlauf kommt.

[0030] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform sind die beiden Gelphasen in dem vorzugsweise U-förmigen Reinigungsmittelformkörper wenigstens teilweise durch eine Reinigungsmittelformkörperzwischenschicht voneinander getrennt. Die Reinigungsmittelformkörperzwischenschicht weist vorzugsweise die Form eines Stegs auf.

[0031] In einer bevorzugten Variante ist die stegförmige Reinigungsmittelformkörperzwischenschicht stoffschlüssig mit dem Schenkel des U-Profils des Reinigungsmittelformkörpers verbunden und erstreckt sich vorzugsweise von dessen Innenseite nach innen.

[0032] In einer anderen Variante wird die Reinigungsmittelformkörperzwischenschicht als plattenförmiges Teil aus der Reinigungsmittelformkörperphase auf die erstarrte zweite Gelphase aufgelegt und darauf anschließend die erste Gelphase in den verbleibenden Hohlraum eingegossen.

[0033] Grundsätzlich kann sich die in Richtung Sichtseite und/oder Rückseite weisende Seite der Reinigungsmittel-

formkörperzwischen-schicht parallel oder nicht parallel zu der Oberfläche der Sichtseite erstrecken. Bei einem parallelen Verlauf ist die Reinigungsmittelformkörperzwischen-schicht statistisch gesehen an allen Orten der Sichtseite zu demselben Zeitpunkt abgespült, bei einem nicht parallelen Verlauf ist in einem Bereich der Sichtseite des Reinigungsmittels zu einem bestimmten Zeitpunkt die erste Gelphase noch nicht abgespült, wohingegen in einem anderen Bereich bereits die Reinigungsmittelformkörperzwischen-schicht freigespült ist. Hierdurch können optisch interessantere Farbänderungen erzielt werden.

[0034] Vorzugsweise ist das erfindungsgemäße Reinigungsmittel quaderförmig und weist eine ebene Sichtseite auf.

[0035] Grundsätzlich kann das erfindungsgemäße Reinigungsmittel jedoch auch scheibenförmig sein oder gar die Form einer Kugel aufweisen. In dieser Variante ist die Sichtseite dann gekrümmt, und die z-Richtung erstreckt sich an einem jeden Punkt auf der (gekrümmten) Sichtseite senkrecht zu dieser.

[0036] Der Farbwechsel des erfindungsgemäßen Mittels erfolgt somit nicht, wie es im Stand der Technik bekannt ist, entlang der Sichtseite, um der Sichtseite ein interessantes Aussehen zu verleihen, sondern gerade senkrecht dazu, d.h. in dem Volumen des Reinigungsmittels. Der durch die beiden Gelphasen mit den unterschiedlichen Farben hervorgerufene Farbeindruck wird vom Verbraucher somit nicht gleichzeitig wahrgenommen, sondern erst während des Gebrauchs durch das Abspülen.

I. Die Gelphasen

[0037] Die Gelphasen enthalten Gelbildner, Duftstoffe und Lösungsmittel.

[0038] Als Gelbildner können beispielsweise Metallseifen der höheren Fettsäuren, insbesondere die entsprechenden Alkalisalze wie Natriumstearat oder Natriumoleat, eingesetzt werden. Zudem sind auch andere anionische Tenside einsetzbar wie beispielsweise Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylethersulfonate, ethoxylierte Arylalkylsulfate, α -Olefin-sulfonate, β -Alkoxyalkansulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylmonoglyceridsulfate, Alkylmonoglyceridsulfonate, Alkylcarbonate, Alkylethercarboxylate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Sulfosuccinate, Sarcosinate, Octoxynol- oder No-noxynolphosphate, Taurinate, Polyoxyethylen-Fettsäureamidsulfate, Isethionate, anionische Derivate der Polyglycolethoxylate und/oder Kombination daraus, sofern diese Gele bilden. Ebenfalls ist möglich, als Gelbildner nichtionische Tenside, wie beispielsweise Ethylenoxid-Propylenoxid-(EO/PO)-Blockpolymere, Glycerinethoxylate, partielle Glycerinethoxylate, Polyglycolethoxylate, 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 Dibenzylidensorbitol 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., und/oder Gemische daraus einzusetzen sofern diese Gele bilden.

[0039] Des Weiteren können auch Polymere als Gelbildner eingesetzt werden wie beispielsweise Polyalkoxylate (Polyacrylsäure, Polyacrylsäurederivate, Polymalinate, etc.), Polystyrol-Ethylen-Butylen-Styrol-Copolymere (SEBS), Styrol-Ethylen-Ethylen-Propylen-Styrol-Copolymere (SEEPS), Styrol-Ethylen-Propylen-Styrol-Copolymere (SEPS), Styrol-Ethylen-Propylen-Copolymere (SEP) und/oder Kombinationen daraus, sofern diese Gele bilden.

[0040] Ebenso können kationische Tenside als Gelbildner eingesetzt werden, wie beispielsweise Salze von aminierten Fettsäuren, Alkylpyridiniumsalze, quartäre Ammoniumsalze, quartäre ethoxylierte Amine, alkylierte Ammoniumsalze, polymere Ammoniumsalze, arylierte Ammoniumsalze, alkylierte und arylierte Ammoniumsalze, quartäre Polydimethylsiloxane, quartäre Silane und/oder Kombination daraus, sofern diese Gele bilden.

[0041] 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 ist. Bei diesen Gelbildnern kann die Duftstoffkonzentration bis zu 60 Gew.% der Gelphase betragen.

[0042] 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 Gew.% und 25 Gew.% und vorzugsweise zwischen 1,0 Gew.% und 20 Gew.% und besonders bevorzugt zwischen 1,5 Gew.% und 15 Gew.%.

[0043] Bei Einsatz von Polyalkoxyalkanen als Gelbildner beträgt deren Anteil zwischen 10 Gew.% und 40 Gew.%, vorzugsweise zwischen 15 Gew.% und 35 Gew.%, beim Einsatz von natürlichen oder synthetischen "gums" werden vorzugsweise zwischen 0,1 Gew.% und 10 Gew.% eingesetzt.

[0044] Bei den in der (Gesamt)gelphase enthaltenen Duftstoffen kann es sich um Reinstoffe oder um Duftstoffgemische, vorzugsweise ein Parfümöl oder Parfümölgemisch, handeln. Unter einem Duftstoff wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein dem Geruchssinn angenehmer, chemischer Stoff oder ein entsprechendes Stoffgemisch von Riechstoffen verstanden. Kein Duftstoff im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ein flüchtiger, aber unangenehm riechender Stoff. Der Anteil von Duftstoffen in der (Gesamt)gelphase beträgt vorzugsweise wenigstens 2 Gew.%, vorzugs-

weise zwischen 6 Gew.% und 50 Gew.% und besonders bevorzugt zwischen 15 Gew.% und 35 Gew.%.

[0045] 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 C₃ - C₅ Glykole, Propylencarbonate, C₂ - C₄ 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 Gew.% und 70 Gew.%.

[0046] Bei dem unpolaren Gelbildner aus der Klasse der Polyamidharze und andere eher unpolare Gelbildner werden vorzugsweise unpolare Lösemittel bzw. auch Parfümöle als Lösemittel verwendet.

[0047] 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 enthaltene Wasser, beispielsweise den Wassergehalt des zugesetzten Schäumers, mit ein. Wird als Gelbildner eine Metallseife eingesetzt, so beträgt der Gesamtlösemittelanteil wenigstens 15 Gew.%, vorzugsweise mehr als 20 Gew.%. Als Lösemittel kann beispielsweise 0 Gew.% bis 40 Gew.% Wasser zusammen mit 0 Gew.% bis 50 Gew.% organischem Lösungsmittel, beispielsweise 20 Gew.% bis 25 Gew.% Wasser und 30 Gew.% bis 40 Gew.% organisches Lösemittel, vorzugsweise aus der Gruppe der Alkylenglycolalkylether, Polyalkohole oder Parfümöle oder deren Mischung, eingesetzt werden.

[0048] Die angegebenen Konzentrationsbereiche für die Lösemittel können sich sowohl auf eine oder mehrere der Teilgelphasen, als auch auf die Gesamtgelphase beziehen.

[0049] Sofern die Duftstoffe flüssig sind, sind die Duftstoffanteile auch in den Lösemittelanteilen enthalten.

[0050] Die Farbstoffe in den Gelphasen können aus der Gruppe der Säure-, Beizen-, Dispersions-, Natur-, Lebensmittel-, Leder-, Direkt-, Schwefel-, Küpen-, Entwicklungs-, Reaktiv-, Lösemittelfarbstoffe, der basischen oder organischen Farbstoffe, der Pigmente, optischen Aufheller, der Zwischenprodukte zur Farbenentwicklung und der Pigmente ausgewählt werden.

[0051] Der Anteil des Farbstoffs in den Gelphasen beträgt vorzugsweise zwischen 0 Gew.% und 10 Gew.%, vorzugsweise zwischen 0 Gew.% und 5 Gew.% und besonders bevorzugt zwischen 0 Gew.% und 1 Gew.%.

[0052] Die Gelphase kann zusätzlich einen oder mehrere Schäumer wie beispielsweise Betaine, alkoxylierte Alkylethersulfate oder Lactobionsäurederivate umfassen, wie beispielsweise Fettsäureamidopropyl-Betain mit einem C₅ - C₂₁-Fettsäureanteil wie beispielsweise Kokosamidopropylbetain, Alkali- oder Ammoniumsalze der Laurylethersulfate mit 1 bis 5 EO, Lactobionococylamid, Lactobionooleylamid, 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 Schäumer eingesetzt wird, beträgt dessen Anteil vorzugsweise bis zu 10 Gew.%, vorzugsweise 3 Gew.% bis 7 Gew.%.

[0053] Falls gewünscht, kann die Gelphase weiterhin Di-, Oligo- oder Polyhydroxyverbindungen oder deren Ether wie Glykol, 1,2- oder 1,3-Dihydroxy-propan, 1,2-, 1,3-, 2,3- oder 1,4-Dihydroxybutan, die Isomere des Dihydroxyisobutans, 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 schwer löslicher Rückstände durch Austrocknung des Gels zu verhindern, den Auflösenvorgang zu beschleunigen und eine ansehnlich glatte Oberfläche der Gelphase zu erreichen. Ebenfalls können der Gelphase zusätzlich Konservierungsmittel, z.B. Hydroxybenzoesäurealkylester wie Hydroxybenzoesäuremethyl- oder -propylester, zugesetzt werden, im Allgemeinen zwischen 0 Gew.% und 1 Gew.%.

[0054] Zur Steuerung der Auflösengeschwindigkeit können der Gelphase zusätzlich Hydrophobiermittel wie beispielsweise Kokosfettsäuremono-ethanolamid oder andere bekannte Hydrophobiermittel zugegeben werden, bevorzugt sind 0 Gew.% bis 10 Gew.% Hydrophobiermittel einzusetzen. Prinzipiell tragen auch die in der Gelphase enthaltenen hydrophoben Parfümöle zu einer Verminderung der Auflösengeschwindigkeit bei.

[0055] Weiterhin kann die Gelphase weitere übliche Bestandteile wie Tenside, insbesondere schäumende Tenside, die kein allzu hohes Netzvermögen aufweisen, so dass sie sich nicht an die freizusetzenden Duftstoffe binden, Desinfektionsmittel oder auch Salze zur Steuerung der Auflösengeschwindigkeit umfassen.

[0056] 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.

[0057] Die beiden Gelphasen weisen auch dann eine unterschiedliche Farbe auf, wenn die eine Gelphase einen Farbstoff aufweist, die zweite Gelphase jedoch keinen Farbstoff aufweist.

II. Die Reinigungsmittelformkörperphase

[0058] Unter Reinigungsmittelformkörper wird ein fester Körper verstanden, der vorzugsweise durch Extrusion, Ver-

pressen oder Erstarren aus einer Schmelze entsprechend den üblichen Herstellungsverfahren von Rimblocks hergestellt wird. Reinigungsmittelformkörper können beispielsweise ein extrudierter Reinigungsmittelformkörper oder eine Seifenphase sein.

[0059] Der Reinigungsmittelformkörper, der wenigstens 10 Gew.% Tenside enthält, dient der Reinigung und kann einen Duftstoff zur Beduftung der Toilette enthalten.

[0060] 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. Vorzugsweise umfasst die Alkylgruppe oder der Fettsäurebestandteil zwischen 8 und 18 Kohlenstoffatome. Als Alkylbenzolsulfonat kann beispielsweise Natrium-alkyl-(C10-C13)-benzolsulfonat eingesetzt werden.

[0061] Der Einsatz von amphoteren Tensiden ist ebenfalls möglich.

[0062] Weiterhin kann der Reinigungsmittelformkörper 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 im Reinigungsmittelformkörper kann bis zu 80 Gew.% betragen, vorzugsweise etwa 20 Gew.% bis 50 Gew.%. Besonders bevorzugt ist, als Salze Natriumchlorid oder Natriumsulfat oder deren Mischung einzusetzen.

[0063] Zudem kann der Reinigungsmittelformkörper Lignin oder Ligninsulfonat als Füllstoff umfassen.

[0064] Der Reinigungsmittelformkörper 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.

[0065] Weiterhin kann der Reinigungsmittelformkörper Farbstoffe und Pigmente wie beispielsweise Titandioxid umfassen, aber optional auch Desinfektionsmittel, Konservierungsmittel, Bleichmittel, Aktivatoren, Enzyme, Komplexmierungsmittel und Säuren.

[0066] Neben dem Tenside enthaltenden, im Allgemeinen extrudierten Reinigungsmittelformkörper kann die zweite Phase prinzipiell auch eine Seifenphase sein. Allerdings sollte die Seifenphase dann auf jeden Fall zusätzlich zu den Alkylcarbonsäuresalzen auch noch weitere Tenside umfassen.

[0067] Weiterhin kann der Reinigungsmittelformkörper prinzipiell auch eine wasserlösliche oder wasserdispergierende Polymere umfassende Phase sein, die Tenside umfasst.

III. Das erfindungsgemäße Reinigungsmittel

[0068] Üblicherweise ist das Mittel so geformt, dass es in ein herkömmliches, am Rand der Toilette befestigbares Toilettenkörbchen eingebracht werden kann.

[0069] Im Allgemeinen besteht das Mittel aus dem Reinigungsmittelformkörper, dessen Anteil an dem Mittel wenigstens 10 Gew.%, vorzugsweise wenigstens 50 Gew.% und besonders bevorzugt wenigstens 60 Gew.% betragen sollte.

[0070] Der Anteil der beiden Gelphasen beträgt damit höchstens 90 Gew.%, vorzugsweise höchstens 50 Gew.% und besonders bevorzugt höchstens 40 Gew.% des Mittels.

[0071] Im Allgemeinen besteht die Sichtseite des Mittels überwiegend vorzugsweise zu wenigstens 50 %, vorzugsweise zu wenigstens 60 % und besonders bevorzugt zu wenigstens 70 % aus der ersten Gelphase und zu weniger als 50 %, vorzugsweise weniger als 40 % und besonders bevorzugt weniger als 30 % aus der Reinigungsmittelformkörperphase.

[0072] In einer Variante kann noch eine dritte oder vierte Phase Teil der Sichtseite sein. In diesem Fall reduzieren sich die Anteile der ersten Gelphase und der Reinigungsmittelformkörperphase entsprechend.

[0073] In einer besonders bevorzugten Variante ist das Mittel quaderförmig.

[0074] Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung des Reinigungs- und Beduftungsmittels, wobei die Bestandteile des Reinigungsmittelformkörpers gemischt und in Form eines U-förmigen Strangs geformt werden, dann das aufgeschmolzene Gel der zweiten Gelphase in den Hohlraum des U-förmigen Körpers eingefüllt wird, diese ggfs. mit einer Reinigungsmittelformkörperzwischenphase abgedeckt wird und anschließend die erste Gelphase eingefüllt wird.

[0075] In einer bevorzugten Variante dieses Verfahrens weist einer oder beide Schenkel des U-förmigen Körpers einen nach außen oder nach innen weisenden Steg aus Reinigungsmittelformkörper, die sogenannte Reinigungsmittelformkörperzwischenphase, auf.

[0076] Vorzugsweise wird dann die zweite Gelphase bis zur Höhe des Stegs aus Reinigungsmittelformkörper eingefüllt und anschließend entweder die erste Gelphase eingefüllt oder aber die oberen Enden der beiden Schenkel mit den nach außen weisenden Stegen nach innen umgeklappt und in den dadurch entstehenden Hohlraum die erste Gelphase eingefüllt.

[0077] Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen näher beschrieben.

[0078] Es zeigt

Figur 1

- a) eine erste Ausführungsform eines U-förmigen Reinigungsmittelformkörpers mit stegförmiger Reinigungsmittelformkörperzwischenschicht und Düse,
- b) den mit der zweiten Gelphase befüllten Reinigungsmittelformkörper,
- c) den mit der zweiten und ersten Gelphase gefüllten Reinigungsmittelformkörper,

Figur 2 a) - d) das Aussehen der Sichtseite des Mittels aus Figur 1c) (schematisch) in Abhängigkeit von der Anzahl der Spülungen,

Figur 3 eine Variante des Mittels aus Figur 1 mit einer sich verjüngenden Reinigungsmittelformkörperzwischenschicht,

Figur 4 eine weitere Variante des Mittels mit einem H-förmigen Reinigungsmittelformkörper und

Figur 5 eine weitere Variante des erfindungsgemäßen Mittels

- a) Darstellung des ersten Herstellungsschritts
- b) Darstellung des Reinigungsmittels.

[0079] In Figur 1a ist ein erster - noch unbefüllter - Reinigungsmittelformkörper 12, der in Form eines U-förmigen Körpers 13, von dessen rechtem Schenkel 14 sich nach innen ein Steg 18 aus dem Reinigungsmittelformkörper 12, die Reinigungsmittelformkörperzwischenschicht 15, erstreckt.

[0080] Zwischen der Reinigungsmittelformkörperzwischenschicht 15 und dem Boden 16 des U-förmigen Körpers 13 befindet sich ein Hohlraum 17, in den die zweite Gelphase 11 eingegossen ist (Figur 1b, c). Die Reinigungsmittelformkörperzwischenschicht 15 ist mit dem Schenkel 14 stoffschlüssig verbunden. Die nach oben und unten weisenden Seiten 20, 21 der Reinigungsmittelformkörperzwischenschicht 15 verlaufen parallel der Sichtseite 30 des Reinigungsmittels 50 und parallel dem Boden 16.

[0081] In den Hohlraum 17 wird mittels einer speziellen Fülldüse 60, die in Figur 1a) schematisch dargestellt ist, die durch den freien Bereich 31 in den Hohlraum 17 hineinragt, durch eine Vielzahl von Austrittsöffnungen 61 die flüssige zweite Gelphase 11 eingefüllt, bis sie in etwa die Höhe der Reinigungsmittelformkörperzwischenschicht 15 erreicht hat, Figur 1b)

[0082] Die zweite Gelphase 11 füllt den Hohlraum 17 vollständig aus, und die zweite Gelphase 11 ist nach oben (in Richtung der Sichtseite 30) weitgehend mit der Reinigungsmittelformkörperzwischenschicht 15 bedeckt. Nicht von der Reinigungsmittelformkörperzwischenschicht 15 bedeckt ist die zweite Gelphase 11 im freien Bereich 31.

[0083] Nach dem Erkalten wird die geschmolzene erste Gelphase 10 in den verbleibenden Hohlraum 17 oberhalb der Reinigungsmittelformkörperzwischenschicht 15 und in den freien Bereich 31 eingefüllt. Im freien Bereich 31, in dem es zu einem direkten Kontakt zwischen der zweiten Gelphase 11 und der ersten Gelphase 10 kommt, kann die heiße eingefüllte erste Gelphase 10 die bereits erstarrte zweite Gelphase 11 auflösen und es so zu einer gewissen Vermischung der beiden Gelphasen 10, 11 und somit zu Bildung einer Mischfarbe kommen, die kontinuierlich in die Farbe der ersten Gelphase 10 und der zweiten Gelphase 11 übergeht. In dem Bereich, in dem die erstarrte zweite Gelphase 11 wieder durch die erste Gelphase 10 aufgelöst wird und eine Mischphase gebildet wird, gibt es somit einen kontinuierlichen Farbverlauf.

[0084] Dies hat zur Folge, dass das Aussehen der Sichtseite 30 etwa im Bereich oberhalb der Reinigungsmittelformkörperzwischenschicht 15, der in Figur 1c mit 32 gekennzeichnet ist, im Wesentlichen durch die Farbe der ersten Gelphase 10 vor dem Hintergrund der Reinigungsmittelformkörperzwischenschicht 15 bestimmt ist, und der Bereich 33, der sich etwa oberhalb des freien Bereichs 31 erstreckt und kontinuierlich in den Bereich 33 übergeht, in seinem Aussehen durch die Farbe der ersten Gelphase 10, der Mischfarbe zwischen der ersten 10 und zweiten Gelphase 11 im Bereich 31 und der Farbe der zweiten Gelphase 11 bestimmt ist.

[0085] Die Bereiche 32 und 33 gehen kontinuierlich ineinander über.

[0086] Bei einem Schnitt entlang der Linie A1-A2 durch das Mittel in Figur 1c) im Bereich 32 ergibt sich folgende Schichtabfolge von der Richtung der Sichtseite 30 her: erste Gelphase 10, Reinigungsmittelformkörperzwischenschicht 15, zweite Gelphase 11 anderer Farbe, Reinigungsmittelformkörperboden 16.

[0087] Bei einem Schnitt entlang der Linie B1-B2 durch das Mittel in der Figur 1c) im Bereich 33 ergibt sich folgende Schichtabfolge von der Richtung der Sichtseite 30 her: erste Gelphase 10, Mischbereich zwischen erster Gelphase 10 und zweiter Gelphase 11 mit Mischfarbe, zweite Gelphase 11, Reinigungsmittelformkörperboden 16.

[0088] Der vom Verbraucher wahrgenommene Farbton am Ort B1 ist von dem wahrgenommenen Farbton am Ort A1 verschieden, da die am Ort B1 unter der ersten Gelschicht 10 liegende zweite Gelschicht 11 mit zu dem Farbeindruck

an der Sichtseite 30 am Ort B1 beiträgt.

[0089] Figur 2 zeigt das Aussehen der Sichtseite 30 des Reinigungsmittels 50 aus Figur 1c nach einer unterschiedlichen Anzahl von Spülungen. Figur 2a zeigt das Aussehen eines neuen noch nicht überspülten Mittels 50. Man erkennt die beiden Stirnflächen der Schenkel 14 des U-förmigen Reinigungsmittelformkörpers 13 und die erste Gelphase 10. Im unteren Bereich der ersten Gelphase 10 ist ein etwas dunklerer Streifen, der dem Bereich 33 in Figur 1c entspricht. Der dunklere Streifen rührt daher, dass sich unterhalb der ersten Gelphase 10 die Mischphase und die zweite Gelphase 11, die in Figur 2 dunkler als die erste Gelphase 10 ist, hindurchscheint.

[0090] In Figur 2b ist das Aussehen der Sichtseite 30 nach n Spülungen dargestellt. Im unteren Bereich des Mittels 50 sind nun schon größere Bereiche der zweiten Gelphase 11 freigespült. Die erste Gelphase 10 ist schon überwiegend abgespült, Reste der ersten Gelphase 10 befinden sich noch im Mittenbereich auf der Reinigungsmittelformkörperzwischen-schicht 15, die ebenfalls sichtbar ist.

[0091] Nach n+m Spülungen (Figur 2c) ist die erste Gelphase 10 nun weitgehend abgespült und das Aussehen des Mittels 50 wird weitgehend durch die untere zweite Gelphase 11 und Reste der Reinigungsmittelformkörperzwischen-schicht 15 und dem Reinigungsmittelformkörperboden 16 bestimmt.

[0092] Nach weiteren k Spülungen (Figur 2d) ist nun nur noch ein Rest des Reinigungsmittelformkörperbodens 16 und der zweiten Gelphase 11 vorhanden.

[0093] Wie in den Figuren 2a bis 2d erkennbar, wurden nicht nur die unter der ursprünglichen Sichtseite 30 liegenden Schichten nach und nach in unterschiedlicher Größe freigespült, sondern das Mittel 50 hat sich nach und nach auch an seinen anderen Oberflächen abgepült, so dass es auch insgesamt kleiner wird und sich seine Form verändert.

[0094] Es versteht sich, dass sich die Oberfläche nicht völlig gleichmäßig abspült, sondern es - bedingt durch die Art des Körbchens, der Anordnung der Öffnungen im Körbchen, der Wasserströmung, dem Ort der Aufhängung in der Toilette und nicht zuletzt den Spülzahlen der einzelnen Phasen des Mittels 50, die auch unterschiedlich sein können, zu einem unregelmäßigen Abspülen kommt, das im Rahmen der vorliegenden Erfindung sogar gewünscht ist, denn hierdurch lassen sich schöne optische Effekte erzielen.

[0095] Wie bereits gesagt, kann das Auflösungsverhalten der einzelnen Phasen auch durch die jeweilige Formulierung gesteuert bzw. an den gewünschten Effekt angepasst werden.

[0096] Die beiden Gelphasen 10, 11 können sich zusätzlich zu den unterschiedlichen Farben auch durch die Art oder Menge anderer Wirkstoffe wie den Duftstoffen oder deren Konzentration unterscheiden. So kann gegen Ende der Lebensdauer des WC-Steins durch den höheren Anteil an der zweiten Gelphase eine andere Beduftung bereitgestellt werden, sofern die zweite Gelphase 11 einen anderen Duftstoff als die erste Gelphase 10 aufweist.

[0097] Eine Variante der in Figur 1 dargestellten Ausführungsform ist in Figur 3 gezeigt. Grundsätzlich entspricht diese Variante der Ausführungsform in Figur 1. Allerdings ist die dortige Reinigungsmittelformkörperzwischen-schicht 15 nicht plattenförmig mit Außenseiten 20, 21, die parallel zu der Sichtseite 30 und dem Boden 16 verlaufen. In dieser Variante verjüngt sich die Reinigungsmittelformkörperzwischen-schicht 15 in Richtung ihres Endes 36. Dies hat zur Folge, dass bei einem gleichmäßigen Abspülen des Mittels 50 an der Sichtseite 30 zu dem Zeitpunkt t2 am Ort C2 (unterhalb des Ortes C1) bereits die Reinigungsmittelformkörperzwischen-schicht 15 erreicht ist, wohingegen am Ort D2 (unterhalb von D1) noch die erste Gelphase 10 die Sichtseite bildet, und am Ort E2 die gegenüber dem Ort D2 durch die darunterliegende zweite Gelphase 11 etwas dunklere erste Gelphase 10.

[0098] Bei dem Mittel 50 in Figur 3 ändert sich auch die Farbe am Ort E1 auf der Oberfläche von der Farbe der ersten Gelphase 10 über eine Mischfarbe im Bereich 31 zu der Farbe der zweiten Gelphase 11 am Ort E3.

[0099] Ausgehend vom Ort C1 mit der Farbe der ersten Gelphase 10 ändert sich die Farbe zu der Farbe der Reinigungsmittelformkörperzwischen-schicht 15 am Ort C2 zu der Farbe der zweiten Gelphase 11 am Ort C3.

[0100] Das erfindungsgemäße Mittel 50 kann auch einen H-förmigen Reinigungsmittelformkörper 12 aufweisen, wie in Figur 4 dargestellt. Ein solcher H-förmiger Reinigungsmittelformkörper 12 weist zwei U-förmige Profile 13 auf, die jeweils einen Hohlraum 17, 27 zur Aufnahme der beiden Gelphasen 10, 11 bilden. In dieser Variante wird in den einen U-förmigen Hohlraum 17 des H-förmigen Reinigungsmittelformkörpers 12 die zweite Gelphase 11 und in den anderen Hohlraum 27 die erste Gelphase 10 eingefüllt. Auf diese Weise erhält man ebenfalls ein Mittel 50, bei dem sich in z-Richtung die Phasen ändern.

[0101] Eine weitere Variante eines erfindungsgemäßen Mittels 50 nebst dessen Herstellung, die in Figur 5 dargestellt ist, basiert auf einem Reinigungsmittelformkörper 12, der U-Form 13 aufweist, wobei von jedem Schenkel 14 jeweils ein Steg 18 nach außen ragt. Jeder Steg 18 ist aus der Reinigungsmittelformkörpermasse 12 und mit dem Schenkel 14 stoffschlüssig verbunden.

[0102] Weiterhin ist ein Boden 16 aus Reinigungsmittelformkörpermasse 12 vorgesehen, der mit den Schenkeln 14 stoffschlüssig verbunden sein kann.

[0103] In den U-förmigen Hohlraum 17 zwischen dem Boden 16 und den Schenkeln 14 wird nun die zweite Gelphase 11 eingefüllt und erstarrt dort.

[0104] Anschließend werden die beiden Schenkel 14 mit den damit verbundenen Stegen 18 in Richtung der erkalteten zweiten Gelphase 11 umgeklappt, bis sie auf der zweiten Gelphase 11 zu liegen kommen und diese abdecken. Durch

das Umklappen werden die beiden Stege 18 vertikal ausgerichtet und bilden nun zusammen mit den auf der zweiten Gelphase 11 liegenden Schenkeln 14 einen neuen Hohlraum 27, in den dann die flüssige erste Gelphase 10 eingefüllt wird, vgl. Figur 5b). Um die Flexibilität zu erhöhen, wird dieser umzuklappende Bereich vorzugsweise erwärmt.

[0105] Das erhaltene Reinigungsmittel 50 weist eine erste Gelphasenschicht 10, die bei einem unverbrauchten Reinigungsmittel 50 zusammen mit den Stirnseiten der Reinigungsmittelformkörperchenkel 18 die Sichtseite 30 bildet, eine aus den Schenkeln 14 gebildete, darunter liegende Reinigungsmittelformkörperzwischenphase 15 auf, deren Seiten 20, 21 parallel zu der Sichtseite 30 verlaufen und eine darunter liegende zweite Gelphase 11 auf, die nach unten durch den Boden 16 abgedeckt ist und somit vollständig von der Reinigungsmittelformkörperphase 12 umgeben ist.

[0106] In einer weiteren Variante wird der H-förmige Reinigungsmittelformkörper 12 mit dem damit stoffschlüssig verbundenen Boden 16 direkt extrudiert, d.h. ein rechteckiges geschlossenes Rohr mit zwei sich nach oben erstreckenden Stegen hergestellt und in die Rohröffnung dann die zweite Gelphase 11 und in den Hohlraum, der sich oberhalb des Rohres und zwischen den beiden Stegen erstreckt, dann die erste Gelphase 12 eingefüllt.

[0107] Dadurch ist die zweite Gelphase 11 vollständig von der ersten Gelphase 10 getrennt, so dass es nicht zu einer Wirkstoffdiffusion, insbesondere von Farb- oder Duftstoffen, zwischen der ersten Gelphase 10 und der zweiten Gelphase 11 kommen kann.

[0108] All die Varianten der Erfindung, bei denen die zweite Gelphase 11 von der ersten Gelphase 10 durch die zweite Phase vollständig umgebende Reinigungsmittelformkörperphase 12 getrennt ist, ermöglichen der zweiten Gelphase 11, die im Allgemeinen erst gegen das Ende der Lebensdauer des Reinigungsmittels 50 freigespült wird, Wirkstoffe zuzufügen, die empfindlicher sind und/oder gerade am Ende der Lebensdauer des Mittels 50 ihre Wirkung entfalten sollen.

[0109] Das erfindungsgemäße Mittel kann beispielsweise aus den folgenden Formulierungen hergestellt werden:

1. Beispiele der Formulierungen der ersten und zweiten Gelphase

[0110] Die nachfolgende Tabelle 1 zeigt Ausführungsbeispiele von verschiedenen erster und zweiter Gelphasen, die sich in der Farbe unterscheiden.

Tabelle 1

		Gel A	Gel B1	Gel B2	Gel B3	Gel B4
		Gew. / g	Gew. / g	Gew. / g	Gew. / g	Gew. / g
Nicht-ioni sche Tenside	Polyoxyethylen 10 / C9-C11 Alkohol	31,7	20,5	12,4	30,0	30,0
	Polyoxyethylen 11 / C13-C15 Alkohol	19,2	15,5		20,0	20,0
	EO/PO-Blockcopol ymer		20,0	40,0	10,0	10,0
	Polyoxyethylen C8-C10 Glycerid			4,0		
Anionisch e Tenside	DBS, Na-Salz + Toluolsulfonat	1,8	12,3	14,0	10,0	8,7
	Natriumstearat (auch Gelbildner)	4,5	2,0	2,3	3,5	4,5
Oligo-car bon-säur e	Trinatriumcitrat		0,1	0,1		
Salze	Natriumchlorid		2,0	2,0		
Lösemitte l	Wasser	5,3	16,8	14,5	15,7	14,0
	1,2 Propylenglycol	4,8	6,7	6,7	6,7	6,7
	Duftstoff (auch Lösemittel)	32,7	4,0	4,0	4,0	6,0
Farbstoff e	Liquitint Royale MC 1% (wässrig)		0,1			
	Prociontürkisblau 6% (wässrig)				0,025	0,1
	Chinolingelb 2 % (wässrig)				0,025	
	Gelborange 85 E 110 5%-ig (wässrig)	0,1		0,1		
	Summe	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
	Erstarrungstemper atur	60°C	48°C	63°C	50°C	53°C
	Dichte (g/cm ³)	1,0	1,1	1,1	1,1	1,1

EP 3 628 725 A1

[0111] Zur Herstellung der Gelphasen werden die festen Komponenten zunächst aufgeschmolzen und anschließend die Lösemittel und Farbstoffe zugegeben. Die flüssige Masse kann dann im weiteren Herstellungsprozess verwendet werden.

[0112] Die flüssigen Gelphasen werden über Düsen in den Hohlraum in dem Reinigungsmittelformkörper dosiert.

II. Ausführungsbeispiele verschiedener Reinigungsmittelformkörperphasen (RMFK)

[0113]

Tabelle 2

	Substanz	RMFK 1				RMFK 2
		Gew. / g				Gew. / g
Anionische Tenside	Natriumdodecyl-benzolsulfonat	16,3				17,1
	Natrium- α -Olefinsulfonat	5,1				5,3
Salz	Natriumsulfat	40,7				42,7
	Natriumchlorid	21,9				22,9
Extrudierhilfsmittel	Polyethy-lenglycol 6000 DS	2,0				2,1
	Dipropylenglycol	0,8				0,9
Farbpigment	Titandioxid	0,1				0,2
Hydro-throp	Cumolsulfonat Na-Salz	6,1				6,4
Schäumer	Dinatrium-Laurylpoly-glycolethersulfo-succinat	0,8				0,8
Ampho-te re Tenside / Regulatoren	Kokosfett-säure-amidopro-pyl betain, Na-Salz	1,5				1,6
Alkalisches Salz	Natriumhydroxid	4,8				
	Summe	100				100

[0114] Zur Herstellung des Reinigungsmittelformkörpers werden alle Inhaltsstoffe gemischt und anschließend extrudiert.

III. Liste der verwendeten Chemikalien

[0115] In den obigen Versuchen wurden die in der nachfolgenden Tabelle aufgelisteten Chemikalien verwendet:

Tabelle 3

	Handelsname / Formel	Bezugsquelle
Polyoxyethylen 10 / C9-C11 Alkohol	Imbentin C/91/100	Kolb
Polyoxyethylen 11 / C13-C15 Alkohol	Lutensol AO 11	Kolb
Cumolsulfonat Na-Salz	Eltesol	Rhodia
DBS, Na-Salz + Toluolsulfonat	Marlon ARL	Sasol
Polyoxyethylen-(C8-C10)-Gly cerid	Emanon XLF	Kau

(fortgesetzt)

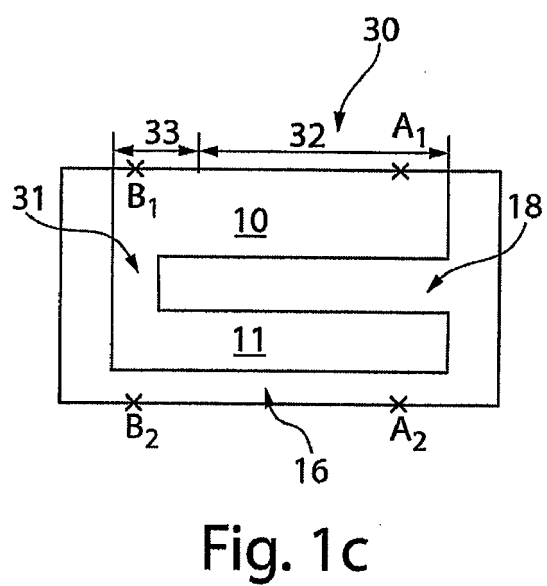
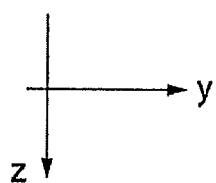
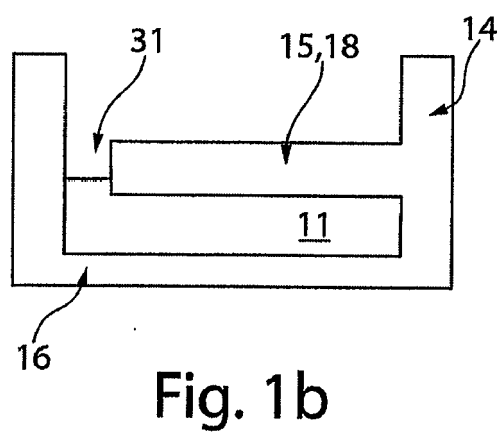
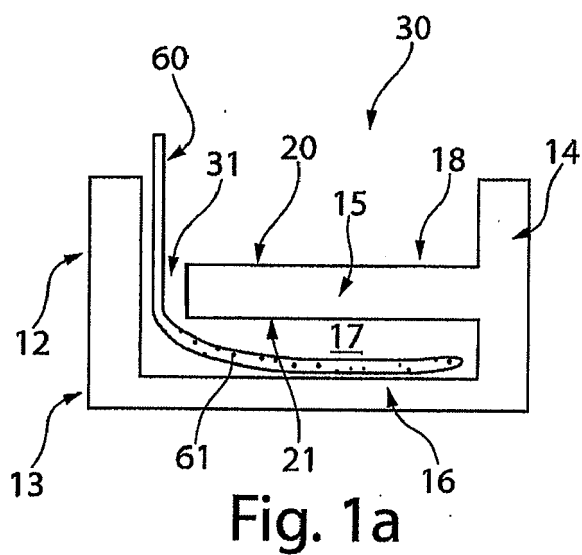
5		Handelsname / Formel
	Dodecylbenzolsulfonat, Na-Salz	Ufaryl DL 90C
	Cumolsulfonat Na-Salz	Eltesol SC93
	α -Olefinsulfonat, Na-Salz	Hostapur OSB
10	Natriumstearat	C18H35NaO2
	EO/PO-Blockcopolymer	Pluronic PE 6800
	1,2 Propylenglycol	1,2 Propylenglycol
15	1,2 Propandiol	1,2 Propandiol
	Dinatrium-Laurylpoly-glycoletersulfosuccinat fl.	Texapon SB3KC
	Kokosfettsäure-amidopropylbetain, Na-Salz	Mackam 50 ULB
	Dipropylenglycol	Dipropylenglycol
20	Natriumhydroxid	NaOH
25		
	Liquitint Royale MC 1% (wässrig)	Farbstoff
	Prociontürkisblau 6% (wässrig)	Farbstoff
	Chinolingelb 2 % (wässrig)	Farbstoff
30	Gelborange 85 E 110 5%-ig (wässrig)	Farbstoff
35	Natriumchlorid	NaCl
	Trinatriumcitrat	C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇
	Natriumsulfat	Na ₂ SO ₄
	Polyethylenglycol 6000 DS	PEG 6000
40	Titandioxid	TiO ₂

Patentansprüche

- Reinigungs- und Beduftungsmittel (50) für den Sanitärbereich, das wenigstens zwei Gelphasen (10, 11) und eine Reinigungsmittelformkörperphase (12) aufweist, wobei sich die beiden Gelphasen (10, 11) in der Farbe unterscheiden und wobei die Reinigungsmittelformkörperphase (12) und die erste Gelphase (10) wenigstens einen Teil der Sichtseite (30) des Reinigungs- und Beduftungsmittels (50) bilden und sich die zweite Gelphase (11) wenigstens teilweise unterhalb der Sichtseite (30) erstreckt.
- Reinigungs- und Beduftungsmittel (50) für den Sanitärbereich mit einer Sichtseite (30), die sich in xy-Ebene erstreckt, bei welchem Reinigungsmittel (50) sich die Farbe ausgehend von einem Ort (A, B, C, D, E) oder einem Bereich auf der Sichtseite (30) in z-Richtung (senkrecht der Sichtseite) ändert, wobei es auf der Sichtseite (30) des unverbrauchten Reinigungsmittels (50) wenigstens einen Ort (A1, B1, C1, D1, E1) oder Bereich gibt, an dem in z-Richtung ein Farbwechsel von der Farbe einer ersten Gelphase (10) zu der Farbe einer zweiten Gelphase (11) oder von der Farbe der ersten Gelphase (10) zu der Farbe einer Reinigungsmittelformkörperphase (12) zu der Farbe der zweiten Gelphase (11) (C3) oder von der Farbe der ersten Gelphase (10) zu einer Mischfarbe zu der Farbe der zweiten

Gelphase (11) (E3) erfolgt.

3. Mittel (50) nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Fläche des Bereichs auf der Sichtseite (30) des unverbrauchten Mittels (50) wenigstens 10 %, vorzugsweise wenigstens 20 %, insbesondere wenigstens 30 % und besonders bevorzugt wenigstens 50 % der Fläche der Sichtseite (30) des Mittels (50) beträgt.
4. Reinigungs- und Beduftungsmittel (50) nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die erste Gelphase (10) und die zweite Gelphase (11) wenigstens teilweise von der Reinigungsmittelformkörperphase (12) umschlossen sind.
5. Reinigungs- und Beduftungsmittel (50) nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reinigungsmittelformkörperphase (12) U-Form (13) aufweist, wobei die beiden Schenkel (14) und der Boden (16) der U-Form (13) vorzugsweise die Außenkanten des Reinigungs- und Beduftungsmittels (50) bilden.
6. Reinigungs- und Beduftungsmittel (50) nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** sich wenigstens teilweise zwischen der ersten Gelphase (10) und der zweiten Gelphase (11) eine Reinigungsmittelformkörperzwischen-schicht (15) erstreckt, die vorzugsweise die Form eines Stegs (18) aufweist.
7. Reinigungs- und Beduftungsmittel (50) nach Anspruch 3 und 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reinigungsmittelformkörperzwischen-schicht (15) mit einem oder beiden Schenkeln (14) der U-förmigen (13) Reinigungsmittelformkörperphase (12) verbunden ist.
8. Reinigungs- und Beduftungsmittel (50) nach Anspruch 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die in Richtung Sichtseite (30) weisende Seite (20) der Reinigungsmittelformkörperzwischen-schicht (15) parallel oder nicht parallel zu der Oberfläche der Sichtseite (30) verläuft.
9. Reinigungs- und Beduftungsmittel (50) nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Sichtseite (30) des Mittels (50) eben oder gekrümmt ist.
10. Reinigungs- und Beduftungsmittel (50) nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** sich die erste Gelphase (10) und die zweite Gelphase (11) in ihren Duftstoffen unterscheiden.
11. Verfahren zur Herstellung eines Mittels (50) nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Bestandteile des Reinigungsmittelformkörpers (12) gemischt und in Form eines U-förmigen Strangs geformt werden, dann das aufgeschmolzene Gel der zweiten Gelphase (11) in den Hohlraum (17) des U-förmigen Körpers (13) eingefüllt wird, diese ggfs. mit einer Reinigungsmittelformkörperzwischen-schicht (15) aus Reinigungsmittelformkörperphase (12) abgedeckt wird und anschließend die erste Gelphase (10) eingefüllt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** einer oder beide Schenkel (14) des U-förmigen Körpers (13) einen nach außen oder nach innen weisenden Steg (18) aus Reinigungsmittelformkörper (13), die Reinigungsmittelformkörperzwischen-schicht (15), aufweisen.
13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zweite Gelphase (11) bis zur Höhe des Stegs (18) eingefüllt wird und anschließend entweder die erste Gelphase (10) eingefüllt wird oder aber die oberen Enden der beiden Schenkel (14) mit den nach außen weisenden Stegen (18) nach innen umgeklappt werden und in den dadurch entstehenden Hohlraum (27) die erste Gelphase (10) eingefüllt wird.



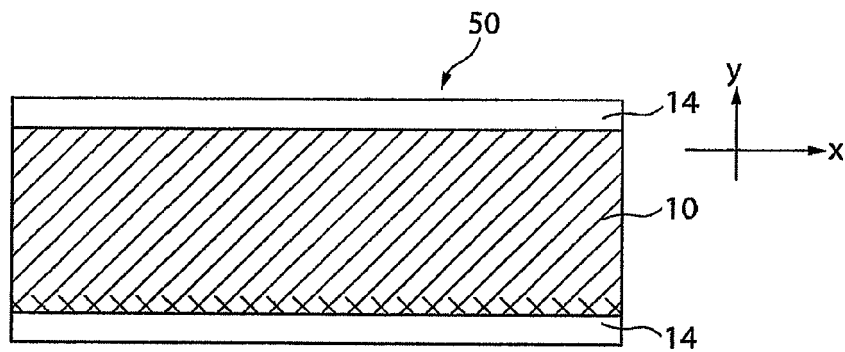


Fig. 2a

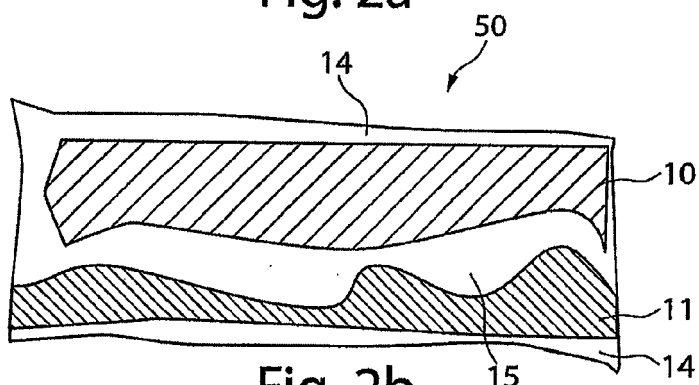


Fig. 2b

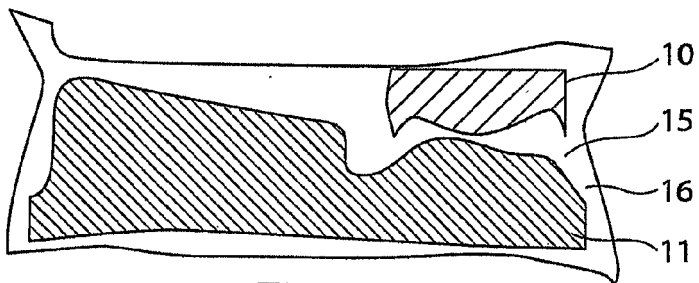


Fig. 2c

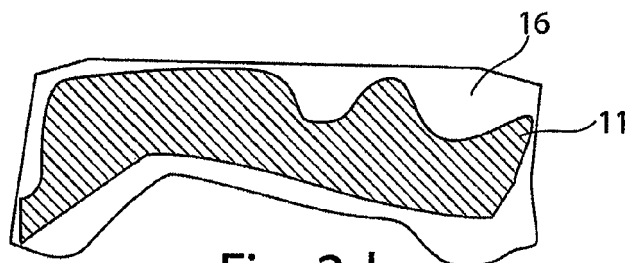


Fig. 2d

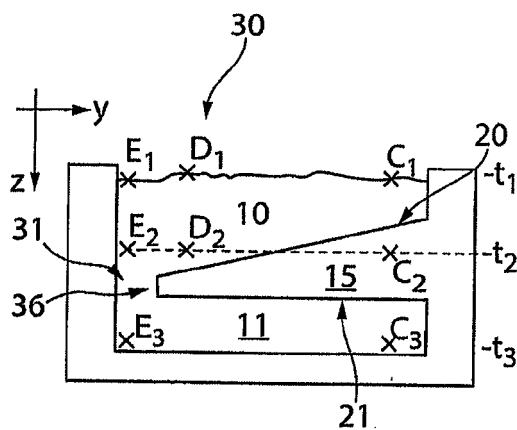


Fig. 3

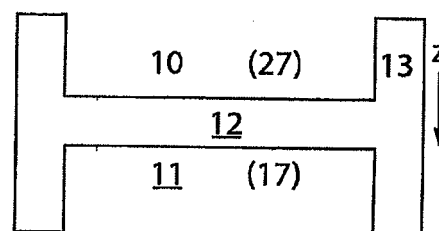


Fig. 4

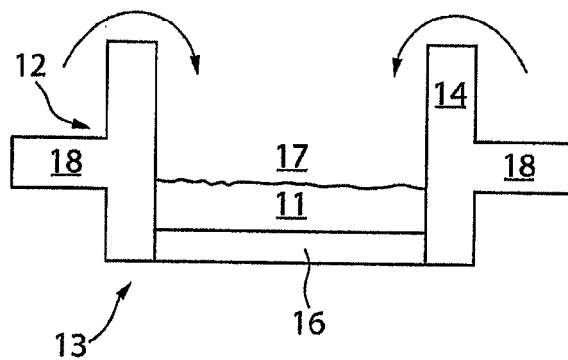


Fig. 5a

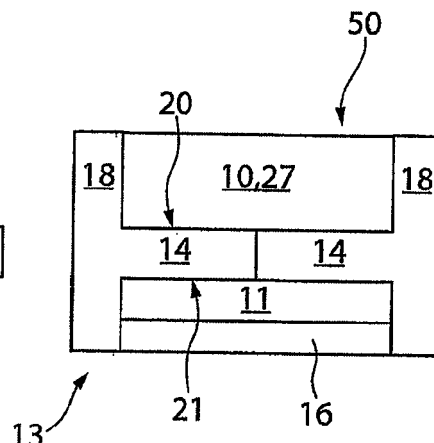


Fig. 5b



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 19 17 7590

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	DE 10 2016 102949 A1 (BUCK-CHEMIE GMBH [DE]) 24. August 2017 (2017-08-24) * Absätze [0010] - [0015], [0027], [0084]; Ansprüche *	1-10	INV. C11D11/00 C11D17/00
X	DE 10 2016 110584 A1 (BUCK-CHEMIE GMBH [DE]) 14. Dezember 2017 (2017-12-14) * Absätze [0015], [2390] - [0092]; Anspruch 8 *	11-13	
A		1-10	
A,D	EP 2 374 483 A2 (BUCK CHEMIE GMBH [DE]) 12. Oktober 2011 (2011-10-12) * Absatz [0009]; Ansprüche; Abbildungen *	1-13	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C11D E03D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 20. Dezember 2019	Prüfer Grittern, Albert
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 : mündliche 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	

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)

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

EP 19 17 7590

5 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.

20-12-2019

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
	DE 102016102949 A1	24-08-2017	DE 102016102949 A1	24-08-2017
			EP 3417044 A1	26-12-2018
			WO 2017140511 A1	24-08-2017
15	-----	-----	-----	-----
	DE 102016110584 A1	14-12-2017	DE 102016110584 A1	14-12-2017
			EP 3469057 A1	17-04-2019
			WO 2017211857 A1	14-12-2017
	-----	-----	-----	-----
20	EP 2374483 A2	12-10-2011	DE 102010013304 A1	29-09-2011
			EP 2374483 A2	12-10-2011
	-----	-----	-----	-----
25				
30				
35				
40				
45				
50				
55				

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

- WO 2017025319 A1 **[0005]**
- DE 102015215135 A1 **[0005]**
- EP 1051477 B1 **[0006]**
- DE 19710635 A1 **[0007]**
- DE 10252542 A1 **[0008]**
- EP 2374483 B1 **[0008]**
- EP 1553162 A1 **[0010]**
- US 6268466 B **[0041]**
- EP 1553162 A **[0041]**