

(19)



(11)

EP 4 011 406 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
15.06.2022 Patentblatt 2022/24

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
A61L 9/012^(2006.01) E03D 9/03^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **20212647.0**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
**C11D 11/0082; A61L 9/012; C11D 17/0056;
E03D 9/032**

(22) Anmeldetag: **09.12.2020**

(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

(71) Anmelder: **Henkel AG & Co. KGaA
40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:
• **ORLICH, Bernhard
40547 Düsseldorf (DE)**

- **SCHYMITZEK, Tatiana
47799 Krefeld (DE)**
- **BABIC, Boris
37210 Cicevac (RS)**
- **VUKOSAVLJEVIC, Milos
37000 Krusevac (RS)**

(74) Vertreter: **Viering, Jentschura & Partner mbB
Patent- und Rechtsanwälte
Hamborner Straße 53
40472 Düsseldorf (DE)**

(54) **KONTINUIERLICHER FORMPROZESS VON KUGELFÖRMIGEN WC-STEINEN**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von kugelförmigen WC-Steinen sowie durch das Verfahren erhaltene WC-Steine.

EP 4 011 406 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von kugelförmigen WC-Steinen sowie durch das Verfahren erhaltene WC-Steine.

[0002] WC-Reinigungsstücke, auch als WC-Steine bekannt, werden bereits seit langem zur Reinigung, Desinfektion und Beduftung von Toiletten unter dem Beckenrand (sogenannte Rimblocks) sowie im Wasserkasten (In-tank-Blocks oder cistern blocks) eingesetzt. Dabei haben in den letzten Jahren die Ästhetik und die Leistung eine immer größere Bedeutung erlangt. Dies führte beispielsweise zur Entwicklung gelförmiger oder flüssiger Duftspüler, die teilweise in Mehrkammerbehältnissen angeboten werden und so die Kombination eines Reinigungsmittels, welches bei Betätigung der WC-Spülung abgegeben wird, mit einer permanenten Raumbeduftung erlauben.

[0003] Daneben sind aber weiterhin die festen WC-Steine relevant. Diese wurden bislang überwiegend durch Extrusion hergestellt und anschließend zugeschnitten, so dass meist quaderförmige WC-Rimblocks erhalten wurden, die anschließend in entsprechende Körbchen eingesetzt wurden. Ein Nachteil dieser Rimblocks ist dabei, dass sie durch das in das Körbchen eindringende Spülwasser aufquellen, ungleichmäßig abgespült werden und ihre Form verlieren. Bereits nach kurzer Zeit bleibt daher ein unästhetischer Block zurück.

[0004] Weiterhin sind beispielsweise aus der EP 2638137 B1 kugelförmige WC-Steine bekannt, die nicht aufquellen und aufgrund ihrer runden Form stets eine minimale Oberfläche aufweisen. Das Abspülen erfolgt daher gleichmäßig, so dass auch nach einer Vielzahl von Abspülvorgängen die ursprüngliche Form erhalten bleibt. Entsprechende kugelförmige, vorzugsweise rotations-symmetrische WC-Steine werden hergestellt, in dem eine Mischung enthaltend die jeweiligen WC-Stein-Inhaltsstoffe strangförmig extrudiert, zu Strängen geeigneter Längen abgeschnitten, oberflächlich mit Schmiermittel versehen und anschließend zu kugelförmigen WC-Steinen verformt wird.

[0005] Derartige Herstellungsverfahren liefern auch immer einen gewissen Anteil schlecht ausgeformter WC-Steine. Insbesondere durch die Abschnitte der extrudierten Stränge treten dergleichen Mängel auf, resultierend in einem hohen Anteil an Retouren.

[0006] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, ein Verfahren zur Herstellung von kugelförmigen WC-Steinen bereitzustellen, welches die voranstehend erläuterten Nachteile herkömmlicher Herstellungsprozesse überwindet und eine ökonomische WC-Stein-Herstellung ermöglicht.

[0007] Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben hierbei überraschend gefunden, dass dieses Problem durch ein kontinuierliches WC-Stein-Herstellungsverfahren gelöst werden kann, in welchem die

[0008] Verformung der extrudierten Mischung direkt im

Anschluss an die Extrusion erfolgt. Derartige Verfahren führen zu vorteilhaft geringen Anteilen schlecht geformter WC-Steine und Produkt-Retouren. Darüber hinaus wird weniger Schmiermittel benötigt.

[0009] Deshalb betrifft die Erfindung in einem ersten Aspekt ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von kugelförmigen WC-Steinen umfassend die folgenden Schritte:

- 10 a) Bereitstellung mindestens einer Mischung aus WC-Stein-Inhaltsstoffen;
- b) Extrusion der mindestens einen Mischung erhalten aus Schritt a);
- 15 c) Verformung der extrudierten Mischung erhalten aus Schritt b) zu kugelförmigen Körpern.

[0010] In einem zweiten Aspekt betrifft die Erfindung kugelförmige WC-Steine, hergestellt in einem wie hierin beschriebenen Verfahren.

20 **[0011]** In einem letzten Aspekt betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Reinigen und/oder Beduften und/oder Desinfizieren von Spültoiletten unter Verwendung eines oder mehrerer kugelförmiger WC-Steine hergestellt wie hierin beschrieben.

25 **[0012]** Diese und weitere Aspekte, Merkmale und Vorteile der Erfindung werden für den Fachmann aus dem Studium der folgenden detaillierten Beschreibung und Ansprüche ersichtlich. Dabei kann jedes Merkmal aus einem Aspekt der Erfindung in jedem anderen Aspekt der Erfindung eingesetzt werden. Beispielsweise können beschriebene Merkmale oder Ausführungsformen des Verfahrens auch auf das beanspruchte Produkt angewendet werden, und umgekehrt. Ferner ist es selbstverständlich, dass die hierin enthaltenen Beispiele die Erfindung beschreiben und veranschaulichen sollen, diese aber nicht einschränken und insbesondere die Erfindung nicht auf diese Beispiele beschränkt ist.

30 **[0013]** "Mindestens ein", wie hierin verwendet, bezieht sich auf 1 oder mehr, beispielsweise 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder mehr. Im Zusammenhang mit Bestandteilen der hierin beschriebenen Verbindungen bezieht sich diese Angabe nicht auf die absolute Menge an Molekülen, sondern auf die Art des Bestandteils. "Mindestens ein Tensid" bedeutet daher beispielsweise, dass nur eine Art von Tensid oder mehrere verschiedene Arten von Tensiden, ohne Angaben über die Menge der einzelnen Verbindungen zu machen, enthalten sein können.

35 **[0014]** Alle Prozentangaben sind, sofern nicht anders angegeben, Gewichts-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der entsprechenden Zusammensetzung. Numerische Bereiche, die in dem Format "von x bis y" angegeben sind, schließen die genannten Werte ein. Wenn mehrere bevorzugte numerische Bereiche in diesem Format angegeben sind, ist es selbstverständlich, dass alle Bereiche, die durch die Kombination der verschiedenen Endpunkte entstehen, ebenfalls erfasst werden.

[0015] Zahlenwerte, die hierin ohne Dezimalstellen an-

gegeben sind, beziehen sich jeweils auf den vollen angegebenen Wert mit einer Dezimalstelle. So steht beispielsweise "99 %" für "99,0 %".

[0016] Der Ausdrücke "ungefähr" "ca." oder "etwa", in Zusammenhang mit einem Zahlenwert, bezieht sich auf eine Varianz von ± 10 % bezogen auf den angegebenen Zahlenwert, bevorzugt ± 5 %, besonders bevorzugt ± 1 %, noch stärker bevorzugt unter $\pm 0,1$ %.

[0017] Angaben über das Molekulargewicht beziehen sich auf das gewichtsmittlere Molekulargewicht in g/mol, falls nicht explizit das zahlenmittlere Molekulargewicht genannt ist. Molekulargewichte werden bevorzugt mittels GPC unter Verwendung von Polystyrol-Standards ermittelt.

[0018] Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von kugelförmigen WC-Steinen umfassend die folgenden Schritte:

- a) Bereitstellung mindestens einer Mischung aus WC-Stein-Inhaltsstoffen;
- b) Extrusion der mindestens einen Mischung erhalten aus Schritt a);
- c) Verformung der extrudierten Mischung erhalten aus Schritt b) zu kugelförmigen Körpern.

[0019] Die Verformung gemäß Schritt c) erfolgt insbesondere mit einer Kugelrollmaschine. Bevorzugte Kugelrollmaschinen umfassen mindestens zwei Formschnellen, d.h. mindestens zwei Formschnellen, die bei Betreiben der Kugelrollmaschine um ihre Längsachse in dergleichen Richtung rotieren. In verschiedenen Ausführungsformen weist eine geeignete Kugelrollmaschine insbesondere drei rotierende Formschnellen auf. Die gemäß Schritt b) extrudierte Mischung, vorzugsweise in Form eines Strangs, wird in die Kugelformmaschine eingeführt und durch die Walzenform der Formschnelle geschnitten und zu Kugeln geformt. In verschiedenen Ausführungsformen sind die Formschnellen, d.h. die bei Betreiben der Kugelrollmaschine rotierenden Formschnellen, versetzt zueinander in der Kugelrollmaschine verbaut. "Versetzt" im Kontext der vorliegenden Erfindung bedeutet, dass die Schnellenwindungen mit einem Gangunterschied zueinander verlaufen, so dass diese ineinander greifen können.

[0020] Die einzelnen Formschnellen sind vorzugsweise ungefähr parallel zueinander verbaut, bevorzugt mit einer Abweichung von ungefähr 0 bis 10 °, insbesondere ungefähr 0 bis 5 °, noch bevorzugter ungefähr 0 bis 2 °, am meisten bevorzugt ungefähr 0 bis 1 °, am allermeisten bevorzugt ungefähr 0,0 bis 0,5 °. In verschiedenen Ausführungsformen verlaufen die Formschnellen parallel zueinander.

[0021] Vorzugsweise handelt es sich bei den zwei oder mehr Formschnellen, vorzugsweise drei Formschnellen, um Einzugschnellen. Einzugschnellen sind im Stand der Technik allgemein bekannt und zeichnen sich durch eine im Einzugsbereich in Transportrichtung abnehmende Steigung aus. Außerhalb des Einzugsbe-

reichs, d.h. im Kontext der vorliegenden Erfindung im Bereich der letztendlichen Kugelformung, bleibt die Steigung dann mit jeder Umwindung identisch. Dieses Prinzip wird bei verdichtenden Einzugschnellen verwendet. Alternativ kann auch ein Einzugsbereich dadurch geschaffen werden, dass der Durchmesser der Schnellen in Transportrichtung über eine gewisse Länge der Formschnellen hinweg immer größer wird, sodass der Raum zwischen den einzelnen Schnellen in Transportrichtung verkleinert wird, bis er eine bestimmte Größe erreicht, die sich an der letztendlich gewünschten Größe der kugelförmigen WC-Steine orientiert.

[0022] In verschiedenen Ausführungsformen kommt es, aufgrund des über eine gewisse Länge der Formschnellen größer werdenden Durchmessers der Formschnellen zusätzlich zu der Kugelformung auch zu einer Verdichtung des extrudierten und zu formenden Materials. Durch die wie voranstehend beschriebene Ausgestaltung der Formschnellen wird der eingespeiste und transportierte Strang entsprechend kontinuierlich eingezogen, dann zunächst geschnitten und, mit voranschreitendem Transport entlang der Länge der Formschnellen, kugelförmig ausgeformt (gerollt) sowie oberflächlich geglättet und gegebenenfalls verdichtet. In verschiedenen Ausführungsformen sind die hergestellten kugelförmigen WC-Steine rotationssymmetrisch, insbesondere sphärisch. Hierbei muss die Steigung der einzelnen Schnellen (der Abstand zwischen zwei Windungen) gleich dem Abstand zwischen den zwei oder drei Formschnellen zueinander sein. Wird der Abstand zwischen den Schnellen zueinander vergrößert, bilden sich Ellipsoide. Aufgrund des fortschreitenden Einziehens, Weitertransportierens und Kugelformens erfolgt die erfindungsgemäße Kugelformung auf kontinuierliche Art und Weise.

[0023] Das erfindungsgemäße Verfahren wird entsprechend als kontinuierliches Herstellungsverfahren bezeichnet. "Kontinuierlich" bedeutet im Kontext der vorliegenden Erfindung, dass die Zuführung der gemäß Schritt b) extrudierten Mischung, vorzugsweise in Form eines extrudierten Stranges, der Verformung gemäß Schritt c) direkt im Anschluss an die Extrusion gemäß Schritt b) erfolgt. Insbesondere bedeutet "kontinuierlich" weiterhin, dass die Masse der extrudierten Mischung nicht in einzelne Abschnitte eingeteilt wird, beispielsweise durch Schneiden eines extrudierten Stranges in einzelne Abschnitte/Segmente, bevor sie der Verformung gemäß Schritt c) des erfindungsgemäßen Verfahrens zugeführt wird. Auf diese Weise kann der Anteil an schlecht geformten kugelförmigen WC-Steinen insbesondere gegenüber herkömmlichen diskontinuierlichen Herstellungsverfahren minimiert werden, die vor allem auf die Abschnitte des extrudierten Stranges zurückzuführen sind, welche normalerweise wieder in den Extruder zurückgeführt werden. Bei diskontinuierlichen Fahrweisen wird ein extrudierter Strang nicht-versetzten Formschnellen zugeführt. Hierbei muss der Strang etwas mehr Material enthalten, als zur Formung der Kugeln benötigt

wird, da das Strangschneiden nicht mit der erforderlichen Genauigkeit erfolgen kann, um die exakte Ausformung der ersten und letzten Kugel zu gewährleisten. Fahren die zwei oder mehr Formschnecken anschließend aufeinander zu, wird das vordere und hintere Ende des Stranges abgeschnitten und im Prozess zurückgeführt. Dies ist im vorliegenden erfindungsgemäßen Verfahren nicht der Fall, da der extrudierte Strang der Kugelformung durch versetzte Formschnecken zugeführt wird, wodurch ein kontinuierliches Einspeisen und Weitertransportieren des Stranges ermöglicht wird, ohne dass es zu endseitigen Abschnitten kommt.

[0024] Entsprechend sieht eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung vor, dass die extrudierte Mischung erhalten aus Schritt b) direkt der Verformung gemäß Schritt c) zugeführt wird, d.h. ohne dass die extrudierte Mischung portioniert wird, beispielsweise durch Schneiden eines extrudierten Stranges in Abschnitte bestimmter Längen.

[0025] Im Kontext der vorliegenden Erfindung ist insbesondere vorgesehen, dass die Menge an Abschnitten der extrudierten Mischung erhalten aus Schritt b) im Bereich von ungefähr 0 bis 10 %, bevorzugt < 0,5 %, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Mischung erhalten aus Schritt a), liegt. In verschiedenen Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt maximal eine Störung (fehlerhaft ausgeformte Kugel) pro ungefähr 200 Kugeln vor. Im Kontext der vorliegenden Erfindung ist insbesondere vorgesehen, dass Abschnitte nur durch An- und Abfahren und/oder Unterbrechungen des extrudierten Stranges erfolgen, vorzugsweise lediglich durch An- und Abfahren.

[0026] In verschiedenen Ausführungsformen werden mit dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren kugelförmige WC-Steine erhalten, von denen < 10 %, vorzugsweise ungefähr 0 bis 10 %, am meisten bevorzugt < 0,5 %, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Mischung erhalten aus Schritt a), retourniert werden.

[0027] Die Schritte a) und b) können auch kombiniert werden, also Mischen der Inhaltsstoffe im Extruder. Sämtliche Verfahrensschritte laufen gegebenenfalls bei unterschiedlichen Temperaturen ab, so dass zwischen den Schritten noch Heiz- oder Kühlschritte zwischengeschaltet sein können. Diese liegen im Ermessen des Fachmanns.

[0028] In verschiedenen Ausführungsformen kann ein weiterer Verfahrensschritt im Anschluss an Schritt b) durchgeführt werden, bei dem die extrudierte Mischung, vorzugsweise in Form eines Strangs, mit einem Schmiermittel versehen wird. Dies kann mittels eines mit einem Schmiermittel getränkten Schwamms, beispielsweise in Form eines Laufrads, und/oder durch Aufsprühen eines Schmiermittels und/oder Auftropfen des Schmiermittels und/oder Eintauchen der extrudierten Mischung in das Schmiermittel, beispielsweise in Form eines Strangs, welcher durch ein Schmiermittelbad geführt wird, erfolgen. Die Oberfläche kann ganz oder teilweise, vorzugsweise zu 10 bis 40%, mit Schmiermittel beaufschlagt wer-

den. Die Zugabe des Schmiermittels kann die nachfolgende Kugelformung verbessern. Zum Einen resultiert sie in besserer Transportierbarkeit der extrudierten Mischung zum Kugelformen, zum Anderen in einer verbesserten Durchführbarkeit des Kugelformprozesses selbst. Im erfindungsgemäßen Verfahren wird, verglichen mit herkömmlichen Herstellungsverfahren, weniger Schmiermittel verbraucht, da weniger Abschnitte resultierend aus der Kugelformung zurückgeführt werden. Geeignete Schmiermittel sind insbesondere Stoffe, die beispielsweise als Tenside oder Abspülregulatoren in erfindungsgemäßen Rezepturen eingesetzt werden. Besonders bevorzugt wird dabei ein Schmiermittel, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Dipropylenglykol, Paraffine, nichtionische Tenside, Polyethylenglykole sowie Gemische derselben, eingesetzt, insbesondere Dipropylenglykol. In einem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Menge an benötigtem Schmiermittel insbesondere gegenüber herkömmlichen diskontinuierlichen Verfahren reduziert werden.

[0029] Ein erfindungsgemäßes Verfahren kann, in einigen Ausführungsformen, zusätzlich zu den vordefinierten Schritten a)-c) sowie einem optionalen Schritt der Schmiermittelbeaufschlagung, wie voranstehend beschrieben und erläutert, des Weiteren die Schritte des

- d) Bereitstellens einer Kunststoffhalterung, vorzugsweise durch Spritzgussverfahren;
- e) Einlegens der kugelförmigen WC-Steine erhalten aus Schritt c) in die Kunststoffhalterung; und optional
- f) Verschließens der Kunststoffhalterung

umfassen.

[0030] Vorzugsweise werden zwischen den Schritten c) und d) die WC-Steine in einen Container zwischengelagert. Der Container bildet eine Art Puffer und dadurch kann die Herstellung der WC-Steine von der Herstellung der WC-Körbchen entkoppelt werden. Vorzugsweise kommen die WC-Steine, die in den Körbchen verwendet werden, aus mindestens zwei Containern, wobei die Container WC-Steine mit unterschiedlichen Zusammensetzungen gelagert haben. Somit kann ein WC-Körbchen hergestellt werden, welches Wirkstoffe aus unterschiedlichen WC-Steinen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen abgeben kann.

[0031] In verschiedenen Ausführungsformen weist die Mischung erhalten aus Schritt a) eine Viskosität im Bereich von ungefähr 500.000 bis 50.000.000 mPas, bevorzugt im Bereich von ungefähr 1.000.000 bis 25.000.000 mPas beispielsweise ungefähr 1.000.000, 1.500.000, 2.000.000, 2.500.000, 3.000.000, 3.500.000, 4.000.000, 4.500.000, 5.000.000, 5.500.000, 6.000.000, 6.500.000, 7.000.000, 7.500.000, 8.000.000, 8.500.000, 9.000.000, 9.500.000, 10.000.000, 11.000.000, 12.000.000, 13.000.000, 14.000.000, 15.000.000, 16.000.000, 17.000.000, 18.000.000, 19.000.000, 20.000.000, 21.000.000, 22.000.000, 23.000.000, 24.000.000 oder 25.000.000 mPas auf. Die Viskosität

kann dabei mit einem Rotationsviskosimeter "IKA Rotavisc hi-vi I" der Fa. IKA-Werke GmbH & Co. KG bei 20-40°C bestimmt werden.

[0032] Die Mischung, welche gemäß Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens bereitgestellt wird, umfasst vorzugsweise einen, noch bevorzugter mindestens zwei Inhaltsstoffe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Parfüm, Tensiden, Farbstoffen, Abspülregulatoren, Bleichmitteln, Buildern, Säuren und/oder Basen, antimikrobiellen Wirkstoffen, Polymeren, Salzen, Verdickungsmitteln, Konservierungsstoffen, Komplexbildnern, Wirkstoffen zur Verringerung von Schlechtgerüchen, Parfümboostern, Füllstoffen, Bleichmitteln, Korrosionsinhibitoren, Abspülregulatoren, Enzymen, Mikroorganismen, Wirkstoffen zur Biofilmentfernung, Wirkstoffen zur Inhibierung der Kalkablagerung, Wirkstoffen zur Verminderung der Schmutzhaftung, Wirkstoffen zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit und Wirkstoffen zur Verringerung der Klebrigkeit. Wie bereits voranstehend erläutert, kann ein WC-Reinigungssystem, beispielsweise eingepasst in eine Kunststoffhalterung, beispielsweise in Form eines Körbchens, auch zwei oder mehrere unterschiedliche Typen von WC-Steinen umfassen, welche sich in Bezug auf ihre jeweilige Zusammensetzung und/oder Größe und/oder Form und/oder Farbe unterscheiden können.

Parfüm

[0033] Bevorzugt enthält die Mischung erhalten gemäß Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens einen oder mehrere Duftstoffe. Diese sind in der Mischung vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% enthalten. Als eine Parfümkomponente kann dabei d-Limonen enthalten sein. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Mischung dabei haftfeste Riechstoffe, insbesondere ätherische Öle (auch als essentielle Öle bezeichnet). Als solche sind beispielsweise Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl im Sinne dieser Erfindung einsetzbar. Ebenfalls geeignet sind Muskateller-Salbeiöl, Kamillenöl, Lavendelöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl. Aber auch weitere haftfeste Riechstoffe, etwa die höhersiedenden bzw. festen Riechstoffe natürlichen oder synthetischen Ursprungs, oder auch leichter flüchtige Riechstoffe, insbesondere die niedriger siedenden Riechstoffe natürlichen oder synthetischen Ursprungs, die allein oder in Mischungen eingesetzt werden können, sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorteilhaft einsetzbar.

Tenside

[0034] Vorzugsweise ist mindestens ein Tensid enthalten. Dieses ist ausgewählt aus der Gruppe der anio-

nischen Tenside, der nichtionischen Tenside, der amphoteren oder zwitterionischen Tenside, der kationischen Tenside sowie Mischungen derselben. Bevorzugt ist mindestens ein anionisches Tensid enthalten.

[0035] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung stehen Fettsäuren bzw. Fettalkohole bzw. deren Derivate - soweit nicht anders angegeben - stellvertretend für verzweigte oder unverzweigte Carbonsäuren bzw. Alkohole bzw. deren Derivate mit vorzugsweise 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, insbesondere 8 bis 20 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, äußerst bevorzugt 12 bis 16 Kohlenstoffatomen, beispielsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen. Erstere sind insbesondere wegen ihrer pflanzlicher Basis als auf nachwachsenden Rohstoffen basierend aus ökologischen Gründen bevorzugt, ohne jedoch die erfindungsgemäße Lehre auf sie zu beschränken. Insbesondere sind auch die beispielsweise nach der ROELENschen Oxo-Synthese erhältlichen Oxo-Alkohole bzw. deren Derivate mit vorzugsweise 7 bis 19 Kohlenstoffatomen, insbesondere 9 bis 19 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 9 bis 17 Kohlenstoffatomen, äußerst bevorzugt 11 bis 15 Kohlenstoffatomen, beispielsweise 9 bis 11, 12 bis 15 oder 13 bis 15 Kohlenstoffatomen, entsprechend einsetzbar.

[0036] Feste WC-Steine enthaltend generell vorzugsweise mindestens ein Alkylbenzolsulfonat und mindestens ein Olefinsulfonat. Daneben können weitere Tenside enthalten sein, insbesondere aus der Gruppe der anionischen und/oder nichtionischen Tenside.

[0037] Bei den Alkylbenzolsulfonaten sind dabei insbesondere solche mit etwa 12 C-Atomen im Alkylteil bevorzugt, etwa lineares Natrium-C10-13-Alkylbenzolsulfonat. Bevorzugte Olefinsulfonate weisen eine Kohlenstoffkettenlänge von 14 bis 16 auf. Der WC-Reinigungsblock enthält dabei bevorzugt 10 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 65 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 30 Gew.-% Alkylbenzolsulfonat und bevorzugt 10 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 25 Gew.-% Olefinsulfonat.

[0038] Als weitere anionische Tenside können im WC-Reinigungsblock aliphatische Sulfate wie Fettalkoholsulfate, Fettalkoholethersulfate, Dialkylethersulfate, Monoglyceridsulfate und aliphatische Sulfonate wie Alkansulfonate, Ethersulfonate, n-Alkylethersulfonate, Estersulfonate und Ligninsulfonate sein. Ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendbar sind Fettsäurecyanamide, Sulfosuccinate (Sulfobernsteinsäureester), insbesondere Sulfobernsteinsäuremono- und -di-C₈-C₁₈-Alkylester, Sulfosuccinamate, Sulfosuccinamide, Fettsäureisethionate, Acylaminoalkansulfonate (Fettsäuretauride), Fettsäuresarcosinate, Ethercarbon-säuren und Alkyl(ether)phosphate sowie α -Sulfofettsäuresalze, Acylglutamate, Monoglyceriddisulfate und Alkylether des Glycerindisulfats.

[0039] Bevorzugt im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind die Fettalkoholsulfate und/oder Fettalkoholethersulfate, insbesondere die Fettalkoholsulfate. Fettalkoholsulfate sind Produkte von Sulfatierreaktionen an

entsprechenden Alkoholen, während Fettalkoholethersulfate Produkte von Sulfatierungsreaktionen an alkoxylierten Alkoholen sind. Dabei versteht der Fachmann allgemein unter alkoxylierten Alkoholen die Reaktionsprodukte von Alkylenoxid, bevorzugt Ethylenoxid, mit Alkoholen, im Sinne der vorliegenden Erfindung bevorzugt mit länger-kettigen Alkoholen. In der Regel entsteht aus n Molen Ethylenoxid und einem Mol Alkohol, abhängig von den Reaktionsbedingungen, ein komplexes Gemisch von Additionsprodukten unterschiedlicher Ethoxylierungsgrade. Eine weitere Ausführungsform der Alkoxylierung besteht im Einsatz von Gemischen der Alkylenoxide, bevorzugt des Gemisches von Ethylenoxid und Propylenoxid. Bevorzugte Fettalkoholethersulfate sind die Sulfate niederethoxylierter Fettalkohole mit 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten (EO), insbesondere 1 bis 2 EO, beispielsweise 1,3 EO.

[0040] Die anionischen Tenside werden vorzugsweise als Natriumsalze eingesetzt, können aber auch als andere Alkali- oder Erdalkalimetallsalze, beispielsweise Magnesiumsalze, sowie in Form von Ammonium- oder Mono-, Di-, Tri- bzw. Tetraalkylammoniumsalzen enthalten sein, im Falle der Sulfonate auch in Form ihrer korrespondierenden Säure, z.B. Dodecylbenzolsulfonsäure.

[0041] In verschiedenen Ausführungsformen enthält die Mischung aus WC-Stein-Inhaltsstoffen, wie voranstehend definiert, mindestens eine Alkylbenzolsulfonsäure, vorzugsweise in Form ihres Natriumsalzes, in einer Menge von ungefähr 10 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise ungefähr 20 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht besagter Mischung.

[0042] Nichtionische Tenside im Rahmen der Erfindung können Alkoxyolate sein wie Polyglycolether, Fettalkoholpolyglycolether, Alkylphenolpolyglycolether, endgruppenverschlossene Polyglycolether, Mischether und Hydroxymischether und Fettsäurepolyglycolester. Ebenfalls verwendbar sind Ethylenoxid/Propylenoxid-Blockpolymere, Fettsäurealkanolamide und Fettsäurepolyglycolether. Eine weitere wichtige Klasse nichtionischer Tenside, die erfindungsgemäß verwendet werden kann, sind die Polyol-Tenside und hier besonders die Glykotenside, wie Alkylpolyglykoside und Fettsäureglucamide. Besonders bevorzugt sind die Alkylpolyglykoside, insbesondere die Alkylpolyglucoside, sowie vor allem die Fettalkoholalkoxyolate (Fettalkoholpolyglycolether).

[0043] Bevorzugte Fettalkoholalkoxyolate sind mit Ethylenoxid (EO) und/oder Propylenoxid (PO) alkoxylierte, unverzweigte oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Cs-22-Alkohole mit einem Alkoxylierungsgrad bis zu 30, vorzugsweise ethoxylierte C₁₂₋₂₂-Fettalkohole mit einem Ethoxylierungsgrad von weniger als 30, bevorzugt 12 bis 28, insbesondere 20 bis 28, besonders bevorzugt 25, beispielsweise C₁₆₋₁₈-Fettalkoholethoxyolate mit 25 EO.

[0044] Alkylpolyglykoside sind Tenside, die durch die Reaktion von Zuckern und Alkoholen nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie

erhalten werden können, wobei es je nach Art der Herstellung zu einem Gemisch monoalkylierter, oligomerer oder polymerer Zucker kommt. Bevorzugte Alkylpolyglykoside sind die Alkylpolyglucoside, wobei besonders bevorzugt der Alkohol ein langkettiger Fettalkohol oder ein Gemisch langkettiger Fettalkohole mit verzweigten oder unverzweigten Cs- bis Cis-Alkylketten ist und der Oligomerisierungsgrad (DP) der Zucker zwischen 1 und 10, vorzugsweise 1 bis 6, insbesondere 1,1 bis 3, äußerst bevorzugt 1,1 bis 1,7, beträgt, beispielsweise Cs₁₀-Alkyl-1,5-glucosid (DP von 1,5).

[0045] Vorzugsweise werden Fettalkoholethoxyolate in Mengen von bis zu 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 4 bis 12 Gew.-%, besonders bevorzugt 7 bis 9 Gew.-% eingesetzt. Daneben können weitere nichtionische Tenside, etwa Fettsäuremonoalkanolamide und/oder Alkylpolyglykoside, in Mengen von bis zu 10 Gew.-% enthalten sein.

[0046] Neben den bisher genannten Tensidtypen kann die Mischung weiterhin auch Kationtenside und/oder amphotere bzw. zwitterionische Tenside enthalten.

[0047] Geeignete Amphotenside sind beispielsweise Betaine der Formel (Rⁱⁱⁱ)(R^{iv})(R^v)N⁺CH₂COO⁻, in der Rⁱⁱⁱ einen gegebenenfalls durch Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochenen Alkylrest mit 8 bis 25, vorzugsweise 10 bis 21 Kohlenstoffatomen und R^{iv} sowie R^v gleichartige oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeuten, insbesondere C₁₀-C₁₈-Alkyl-dimethylcarboxymethylbetain und C₁₁-C₁₇-Alkylamidopropyl-dimethylcarboxymethylbetain.

[0048] Geeignete Kationtenside sind u.a. die quartären Ammoniumverbindungen der Formel (R^{vi})(R^{vii})(R^{viii})(R^{ix})N⁺X⁻, in der R^{vi} bis R^{ix} für vier gleich- oder verschiedenartige, insbesondere zwei lang- und zwei kurzkettige, Alkylreste und X⁻ für ein Anion, insbesondere ein Halogenidion, stehen, beispielsweise Didecyl-dimethyl-ammoniumchlorid, Alkyl-benzyl-didecyl-ammoniumchlorid und deren Mischungen. Bevorzugt sind quaternäre Ammoniumverbindungen mit einer antimikrobiellen Wirkung.

[0049] In verschiedenen Ausführungsformen ist es bevorzugt, wenn, zusätzlich zu mindestens einem Parfüm und mindestens einem Tensid, wie jeweils voranstehend definiert, insgesamt nicht mehr als 60 Gew.-% weitere Inhaltsstoffe enthalten sind, vorzugsweise 0,01 bis 60 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung erhalten gemäß Schritt a).

Säuren

[0050] Zur Verstärkung der Reinigungsleistung gegenüber Kalk und Urinstein kann die Mischung aus WC-Stein-Inhaltsstoffen gemäß Schritt a) eine oder mehrere Säuren und/oder deren Salze enthalten. Bevorzugt werden die Säuren aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt. Als Säuren eignen sich daher insbesondere organische Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Citro-

nensäure, Glycolsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure und Gluconsäure sowie Gemische derselben. Daneben können aber auch die anorganischen Säuren Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure oder auch Amidosulfonsäure bzw. deren Mischungen eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind die Säuren und/oder ihre Salze ausgewählt aus der Gruppe umfassend Citronensäure, Milchsäure, Ameisensäure, ihre Salze sowie Gemische derselben. Sie werden vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-% eingesetzt, besonders bevorzugt 0,2 bis 5 Gew.-%.

[0051] Daneben können anorganische Salze in der Mischung enthalten sein, vorzugsweise Alkali- oder Erdalkalimetallsalze, insbesondere Carbonate, Sulfate, Halogenide oder Phosphate sowie Gemische derselben. Besonders bevorzugt werden Natriumsulfat und/oder Natriumcarbonat eingesetzt. Natriumsulfat kann dabei in einer Menge von bis zu 60 Gew.-% enthalten sein, vorzugsweise 0,01 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 60 Gew.-%, insbesondere 35 bis 55 Gew.-%. Natriumcarbonat und weitere Salze können in einer Menge von bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 10 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 5 Gew.-% enthalten sein.

Basen

[0052] Weiterhin können Alkalien enthalten sein. Als Basen werden vorzugsweise solche aus der Gruppe der Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide und -carbonate, insbesondere Natriumcarbonat oder Natriumhydroxid, eingesetzt. Daneben können aber auch Ammoniak und/oder Alkanolamine mit bis zu 9 C-Atomen im Molekül verwendet werden, vorzugsweise die Ethanolamine, insbesondere Monoethanolamin.

Antimikrobielle Wirkstoffe

[0053] Eine besondere Form der Reinigung stellen die Desinfektion und die Sanitation dar. In einer entsprechenden besonderen Ausführungsform der Erfindung enthält die Mischung erhalten gemäß Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens daher einen oder mehrere antimikrobielle Wirkstoffe, vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 4 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 3,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung.

[0054] Die Begriffe Desinfektion, Sanitation, antimikrobielle Wirkung und antimikrobieller Wirkstoff haben im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre die fachübliche Bedeutung. Während Desinfektion im engeren Sinne der medizinischen Praxis die Abtötung von - theoretisch allen - Infektionskeimen bedeutet, ist unter Sanitation die möglichst weitgehende Eliminierung aller - auch der für den Menschen normalerweise unschädlichen saprophytischen - Keime zu verstehen. Hierbei ist das Ausmaß der Desinfektion bzw. Sanitation von der antimikrobiellen

Wirkung des angewendeten Mittels abhängig, die mit abnehmendem Gehalt an antimikrobiellem Wirkstoff bzw. zunehmender Verdünnung des Mittels zur Anwendung abnimmt.

[0055] Erfindungsgemäß geeignet sind beispielsweise antimikrobielle Wirkstoffe aus den Gruppen der Alkohole, Aldehyde, antimikrobiellen Säuren bzw. deren Salze, Carbonsäureester, Säureamide, Phenole, Phenolderivate, Diphenyle, Diphenylalkane, Harnstoffderivate, Sauerstoff-, Stickstoff-Acetale sowie -Formale, Benzamidine, Isothiazole und deren Derivate wie Isothiazoline und Isothiazolinone, Phthalimidderivate, Pyridinderivate, antimikrobiellen oberflächenaktiven Verbindungen, Guanidine, antimikrobiellen amphoteren Verbindungen, Chinoline, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, Iodo-2-propenyl-butyl-carbamate, Iod, Iodophore, Aktivchlor abspaltenden Verbindungen und Peroxide. Bevorzugte antimikrobielle Wirkstoffe werden vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, 1,3-Butandiol, Phenoxyethanol, 1,2-Propylen glykol, Glycerin, Undecylensäure, Citronensäure, Milchsäure, Benzoesäure, Salicylsäure, Thymol, 2-Benzyl-4-chlorphenol, 2,2'-Methylen-bis-(6-brom-4-chlorphenol), 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether, N-(4-Chlorphenyl)-N-(3,4-dichlorphenyl)-harnstoff, N,N'-(1,10-decandiyl-di-1-pyridinyl-4-yliden)-bis-(1-octanamin)-dihydrochlorid, N,N'-Bis-(4-Chlorphenyl)-3,12-diimino-2,4,11,13-tetraazatetradecandiimidamid, antimikrobielle quaternäre oberflächenaktive Verbindungen, Guanidine und Natrium-Dichlorisocyanurat (DCI, 1,3-Dichlor-5H-1,3,5-triazin-2,4,6-trion Natriumsalz). Bevorzugte antimikrobiell wirkende oberflächenaktive quaternäre Verbindungen enthalten eine Ammonium-, Sulfonium-, Phosphonium-, Jodonium- oder Arsoniumgruppe. Weiterhin können auch antimikrobiell wirksame ätherische Öle eingesetzt werden, die gleichzeitig für eine Beduftung des Reinigungsmittels sorgen. Besonders bevorzugte antimikrobielle Wirkstoffe sind jedoch ausgewählt aus der Gruppe umfassend Salicylsäure, quaternäre Tenside, insbesondere Benzalkoniumchlorid, Peroxo-Verbindungen, insbesondere Natriumpercarbonat, Phthalimidoperoxyhexanoic acid oder Wasserstoffperoxid, Alkalimetallhypochlorit, Trichloroisocyanursäure, Natriumdichlorisocyanurat sowie Gemische derselben. Ganz besonders bevorzugt ist hierbei das Natriumdichlorisocyanurat.

Konservierungsstoffe

[0056] Konservierungsstoffe können gleichfalls enthalten sein. Als solche können im Wesentlichen die bei den antimikrobiellen Wirkstoffen genannten Stoffe eingesetzt werden.

Komplexbildner

[0057] Komplexbildner (INCI Chelating Agents), auch Sequestrierer genannt, sind Inhaltsstoffe, die Metal-

tionen zu komplexieren und inaktivieren vermögen, um ihre nachteiligen Wirkungen auf die Stabilität oder das Aussehen der Mittel, beispielsweise Trübungen, zu verhindern. Einerseits ist es dabei wichtig, die mit zahlreichen Inhaltsstoffen inkompatiblen Calcium- und Magnesiumionen der Wasserhärte zu komplexieren. Die Komplexbildung der Ionen von Schwermetallen wie Eisen oder Kupfer verzögert andererseits die oxidative Zersetzung der fertigen Mittel. Zudem unterstützen die Komplexbildner die Reinigungswirkung.

[0058] Geeignet sind beispielsweise die folgenden gemäß INCI bezeichneten Komplexbildner:

Aminotrimethylene Phosphonic Acid, Beta-Alanine Diacetic Acid, Calcium Disodium EDTA, Citric Acid, Cyclo-dextrin, Cyclohexanediamine Tetraacetic Acid, Diammonium Citrate, Diammonium EDTA, Diethylenetriamine Pentamethylene Phosphonic Acid, Dipotassium EDTA, Disodium Azacycloheptane Diphosphonate, Disodium EDTA, Disodium Pyrophosphate, EDTA, Etidronic Acid, Galactaric Acid, Gluconic Acid, Glucuronic Acid, HEDTA, Hydroxypropyl Cyclodextrin, Methyl Cyclodextrin, Pentapotassium Triphosphate, Pentasodium Aminotrimethylene Phosphonate, Pentasodium Ethylenediamine Tetramethylene Phosphonate, Pentasodium Pentetate, Pentasodium Triphosphate, Pentetic Acid, Phytic Acid, Potassium Citrate, Potassium EDTMP, Potassium Gluconate, Potassium Polyphosphate, Potassium Trisphosphonemethylamine Oxide, Ribonic Acid, Sodium Chitosan Methylene Phosphonate, Sodium Citrate, Sodium Diethylenetriamine Pentamethylene Phosphonate, Sodium Dihydroxyethylglycinate, Sodium EDTMP, Sodium Gluceptate, Sodium Gluconate, Sodium Glycereth-1 Polyphosphate, Sodium Hexametaphosphate, Sodium Metaphosphate, Sodium Metasilicate, Sodium Phytate, Sodium Polydimethylglycinophenolsulfonate, Sodium Trimetaphosphate, TEA-EDTA, TEA-Polyphosphate, Tetrahydroxyethyl Ethylenediamine, Tetrahydroxypropyl Ethylenediamine, Tetrapotassium Etidronate, Tetrapotassium Pyrophosphate, Tetrasodium EDTA, Tetrasodium Etidronate, Tetrasodium Pyrophosphate, Tripotassium EDTA, Trisodium Dicarboxymethyl Alaninate, Trisodium EDTA, Trisodium HEDTA, Trisodium NTA und Trisodium Phosphate.

Polymere

[0059] Weitere geeignete WC-Stein-Inhaltsstoffe sind Polymere. Diese können beispielsweise zur Verringerung der Kalkbildung sowie der Wiederanschmutzungsneigung (sog. Soil Repellent-Polymere) dienen. Bevorzugte Polymere sind dabei Acrylpolymere, wie sie etwa von der Firma Rhodia unter dem Handelsnamen Mirapol kommerziell erhältlich sind.

Farbstoffe

[0060] Als weitere Inhaltsstoffe können ein oder mehrere Farbstoffe (INCI Colorants) enthalten sein. Als Farb-

stoffe können dabei sowohl wasserlösliche als auch öllösliche Farbstoffe verwendet werden, wobei einerseits die Kompatibilität mit weiteren Inhaltsstoffen, beispielsweise Bleichmitteln, zu beachten ist und andererseits der eingesetzte Farbstoff gegenüber der WC-Keramik auch bei längerem Einwirken nicht Substantiv wirken sollte. Bevorzugt kann ein wasserlöslicher Farbstoff sein, der das Spülwasser färbt, wobei eine blaue Farbe bevorzugt ist. Das mit diesem Farbstoff gefärbte Spülwasser bleibt durch das Nachlaufen nach Beendigung des eigentlichen Spülvorgangs in ausreichender Konzentration im Toilettensumpf, also in dem im Toilett Becken stehenden Rest Spülwasser stehen, um diesem eine, vorzugsweise blaue, Farbe zu verleihen. Die Farbstoffe sind vorzugsweise in einer Menge von 0,0001 bis 0,1 Gew.-%, insbesondere 0,0005 bis 0,05 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,001 bis 0,01 Gew.-%, enthalten.

[0061] Weiterhin können Wirkstoffe zur Verhinderung oder Verringerung von Schlechtgerüchen, sog. Malodor Repellents, eingesetzt werden. Hierbei handelt es sich in der Regel um Stoffe, die die flüchtigen, den Schlechtgeruch erzeugenden Stoffe adsorbieren, komplexieren, oxidieren oder mit ihnen Einschlußverbindungen bilden, so dass sie geruchlich inaktiviert werden (sog. Desodorantien), oder aber um Riechstoffe, die mit ihrem Eigengeruch den störenden Schlechtgeruch überdecken und ihn auf diese Weise neutralisieren (sog. Geruchsverbesserer).

Builder

[0062] In den erfindungsgemäß hergestellten Mitteln können ggf. wasserlösliche und/oder wasserunlösliche Builder enthalten sein. Dabei sind wasserlösliche Builder bevorzugt, da sie in der Regel weniger dazu tendieren, auf harten Oberflächen unlösliche Rückstände zu hinterlassen. Übliche Builder, die im Rahmen der Erfindung zugegen sein können, sind die niedermolekularen Polycarbonsäuren und ihre Salze, die homopolymeren und copolymeren Polycarbonsäuren und ihre Salze, die Citronensäure und ihre Salze, die Carbonate, Phosphate und Silikate. Zu wasserunlöslichen Buildern zählen die Zeolithe, die ebenfalls verwendet werden können, ebenso wie Mischungen der vorgenannten Buildersubstanzen.

Bleichmittel

[0063] Erfindungsgemäß können weiterhin Bleichmittel eingesetzt werden. Geeignete Bleichmittel umfassen Peroxo-Verbindungen, insbesondere Peroxide, Persäuren, Percarbonate und/oder Perborate, besonders bevorzugt sind Natriumpercarbonat, Phthalimidoperoxyhexanoic acid oder Wasserstoffperoxid. Alkalimetallhypochlorite wie das Natriumhypochlorit sind dagegen bei sauer formulierten Reinigungsmitteln aufgrund der Freisetzung giftiger Chlorgas-Dämpfe weniger geeignet, kann jedoch in alkalisch eingestellten Reinigungsmitteln

eingesetzt werden. Ebenfalls geeignet sind Trichloroisocyanursäure und insbesondere Natriumdichlorisocyanurat. Unter Umständen kann neben dem Bleichmittel auch ein Bleichaktivator vonnöten sein.

Korrosionsinhibitoren

[0064] Geeignete Korrosionsinhibitoren (INCI Corrosion Inhibitors) sind beispielsweise folgende gemäß INCI benannte Substanzen: Cyclohexylamine, Diammonium Phosphate, Dilithium Oxalate, Dimethylamino Methylpropanol, Dipotassium Oxalate, Dipotassium Phosphate, Disodium Phosphate, Disodium Pyrophosphate, Disodium Tetrapropenyl Succinate, Hexoxyethyl Diethylammonium, Phosphate, Nitromethane, Potassium Silicate, Sodium Aluminate, Sodium Hexametaphosphate, Sodium Metasilicate, Sodium Molybdate, Sodium Nitrite, Sodium Oxalate, Sodium Silicate, Stearamidopropyl Dimethicone, Tetrapotassium Pyrophosphate, Tetrasodium Pyrophosphate, Triisopropanolamine.

Abspülregulatoren

[0065] Die als Abspülregulatoren bezeichneten Substanzen dienen in erster Linie dazu, den Verbrauch der Mittel während des Einsatzes so zu steuern, dass die vorgesehene Standzeit eingehalten wird. Als Regulatoren eignen sich vorzugsweise feste langkettige Fettsäuren, wie Stearinsäure, aber auch Salze solcher Fettsäuren, Fettsäureethanolamide, wie Kokosfettsäuremonoethanolamid, oder feste Polyethylenglykole, wie solche mit Molekulargewichten zwischen 10000 und 50000.

Wirkstoffe zur Verringerung der Klebrigkeit

[0066] Zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit bei der erfindungsgemäßen Herstellung kann der Mischung ein Wirkstoff zur Verringerung der Klebrigkeit zugesetzt werden. So verbessert die Zugabe von Dolomitpulver oder Titandioxidpulver mit feiner Partikelgrößenverteilung das Verarbeitungsverhalten beim Kugelformen und reduziert deutlich Abrieb bzw. Klebrigkeit. Die Ergebnisse mit solchen Wirkstoffen sind besser als mit anderen üblichen Maßnahmen, beispielsweise Beschichten der Kugeln mit einem Gleitmittel, Abpulvern oder Beschichten der Formwalzen mit Teflon.

Enzyme

[0067] Weitere geeignete Bestandteile für WC-Steine sind Enzyme, vorzugsweise Proteasen, Lipasen, Amylasen, Hydrolasen und/oder Cellulasen. Sie können in jeder nach dem Stand der Technik etablierten Form zugesetzt werden. Hierzu gehören Lösungen der Enzyme, vorteilhafterweise möglichst konzentriert, wasserarm und/oder mit Stabilisatoren versetzt. Alternativ können die Enzyme verkapselt werden, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Extrusion der Enzymlösung zu-

sammen mit einem, vorzugsweise natürlichen, Polymer oder in Form von Kapseln, beispielsweise solchen, bei denen die Enzyme wie in einem erstarrten Gel eingeschlossen sind oder in solchen vom Kern-Schale-Typ, bei dem ein enzymhaltiger Kern mit einer Wasser-, Luft- und/oder Chemikalien-undurchlässigen Schutzschicht überzogen ist. In aufgelagerten Schichten können zusätzlich weitere Wirkstoffe, beispielsweise Stabilisatoren, Emulgatoren, Pigmente, Bleich- oder Farbstoffe aufgebracht werden. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Aufbringen polymerer Filmbildner, staubarm und aufgrund der Beschichtung lagerstabil.

[0068] Weiterhin können in enzymhaltigen Mitteln Enzymstabilisatoren vorhanden sein, um ein in einem erfindungsgemäßen Mittel enthaltenes Enzym vor Schädigungen wie beispielsweise Inaktivierung, Denaturierung oder Zerfall etwa durch physikalische Einflüsse, Oxidation oder proteolytische Spaltung zu schützen. Als Enzymstabilisatoren sind, jeweils in Abhängigkeit vom verwendeten Enzym, insbesondere geeignet: Benzamidin-Hydrochlorid, Borax, Borsäuren, Boronsäuren oder deren Salze oder Ester, vor allem Derivate mit aromatischen Gruppen, etwa substituierte Phenylboronsäuren beziehungsweise deren Salze oder Ester; Peptidaldehyde (Oligopeptide mit reduziertem C-Terminus), Aminoalkohole wie Mono-, Di-, Triethanol- und -Propanolamin und deren Mischungen, aliphatische Carbonsäuren bis zu C12, wie Bernsteinsäure, andere Dicarbonsäuren oder Salze der genannten Säuren; endgruppenverschlossene Fettsäureamidalkoxylate; niedere aliphatische Alkohole und vor allem Polyole, beispielsweise Glycerin, Ethylenglykol, Propylenglykol oder Sorbit; sowie Reduktionsmittel und Antioxidantien wie Natrium-Sulfit und reduzierende Zucker. Weitere geeignete Stabilisatoren sind aus dem Stand der Technik bekannt. Bevorzugt werden Kombinationen von Stabilisatoren verwendet, beispielsweise die Kombination aus Polyolen, Borsäure und/oder Borax, die Kombination von Borsäure oder Borat, reduzierenden Salzen und Bernsteinsäure oder anderen Dicarbonsäuren oder die Kombination von Borsäure oder Borat mit Polyolen oder Polyaminverbindungen und mit reduzierenden Salzen.

Mehrschichtige WC-Reinigungsblocks

[0069] Aus dem Stand der Technik, beispielsweise EP 791047B1, ist es bekannt, WC-Steine aus unterschiedlich zusammengesetzten Massen herzustellen, wobei eine der Massen von der oder den anderen Massen ganz oder teilweise umschlossen ist. So kann beispielsweise die innere Masse eine höhere Parfumkonzentration aufweisen als die äußere, um während der Gebrauchsdauer einen gleich bleibenden Dufteindruck bei abnehmender Kugelmasse zu gewährleisten, oder aber die innere Masse enthält einen anderen Duftstoff als die äußere.

[0070] Daneben können auch andere Wirkstoffe in unterschiedliche Schichten eingearbeitet werden, die je

nach Abspülgrad zu unterschiedlichen Zeiten freigesetzt werden. Ein solch schichtweiser Aufbau ist prinzipiell auch bei erfindungsgemäß hergestellten WC-Steinen möglich. In Ausführungsformen, in welchen die Herstellung von mehrschichtigen kugelförmigen WC-Steinen vorgesehen ist, werden mindestens zwei unterschiedliche Mischungen aus WC-Stein-Inhaltsstoffen in einem erfindungsgemäßen Schritt a) bereitgestellt. Bei der Extrusion gemäß Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens handelt es sich dann um Co-Extrusion der mindestens zwei unterschiedlichen Mischungen, welche anschließend, wie hierin beschrieben und definiert, der Verformung gemäß Schritt c) des erfindungsgemäßen Verfahrens zugeführt werden, um mehrschichtige kugelförmige Körper zu erhalten.

[0071] In verschiedenen Ausführungsformen sind die kugelförmigen WC-Steine, hergestellt in einem erfindungsgemäßen Verfahren, rotationssymmetrisch, insbesondere sphärisch.

[0072] In verschiedenen Ausführungsformen weisen die erfindungsgemäß hergestellten WC-Steine eine Sphärizität Ψ zwischen 0,8 und 1, insbesondere zwischen 0,85 und 1, besonders bevorzugt zwischen 0,9 und 1 auf.

[0073] Die Sphärizität Ψ eines Körpers K ist das Verhältnis der Oberfläche des Körpers zur Oberfläche einer Kugel gleichen Volumens:

$$\Psi = \frac{\pi^{\frac{1}{3}}(6V_p)^{\frac{2}{3}}}{A_p}$$

wobei V_p das Volumen des Körpers und A_p seine Oberfläche bezeichnet.

[0074] Durch die nahezu ideale kugelförmige Ausbildung des WC-Reinigungsblocks wird ein gleichmäßiges Abspülen des WC-Reinigungsblocks in der Art bewirkt, dass der WC-Reinigungsblock seine Kugelform auch während bzw. nach den Abspülvorgängen und einem entsprechenden Abtrag des WC-Reinigungsblocks im Wesentlichen beibehält. Es hat sich gezeigt, dass insbesondere eine hohe Sphärizität Ψ des WC-Reinigungsblocks zu Beginn der Spülwasserbeaufschlagung entscheidend für das Beibehalten der Kugelform während bzw. nach den Abspülvorgängen ist. Die Formbarkeit der Masse und damit die Möglichkeit zur optimalen Verrundung lässt sich durch die Zugabe einer geringen Flüssigkeitsmenge einstellen. Als Flüssigkeiten können insbesondere Wasser, Dipropylenglykol oder Paraffin in einer Menge von 0,1 bis 1 Gew.-% eingesetzt werden.

[0075] Der Durchmesser des kugelförmigen Toilettensteins beträgt vorzugsweise zwischen 1 mm und 10 cm, bevorzugt zwischen 5 mm und 5 cm, insbesondere bevorzugt zwischen 1 cm und 3 cm.

[0076] Entsprechend betrifft die vorliegende Erfindung in einem weiteren Aspekt kugelförmige WC-Steine, hergestellt in einem Verfahren wie voranstehend definiert

und beschrieben.

[0077] Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zum Reinigen und/oder Beduften und/oder Desinfizieren von Spültoiletten unter Verwendung eines oder mehrerer kugelförmiger WC-Steine, hergestellt wie hierin beschrieben und wie voranstehend definiert.

10 Patentansprüche

1. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von kugelförmigen WC-Steinen umfassend die folgenden Schritte:

- a) Bereitstellung mindestens einer Mischung aus WC-Stein-Inhaltsstoffen;
- b) Extrusion der mindestens einen Mischung erhalten aus Schritt a);
- c) Verformung der extrudierten Mischung erhalten aus Schritt b) zu kugelförmigen Körpern.

2. Das Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** Schritt c) mittels einer Kugelrollmaschine erfolgt umfassend mindestens 2 rotierende Formschnecken.

3. Das Verfahren gemäß Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kugelrollmaschine 3 rotierende Formschnecken aufweist.

4. Das Verfahren gemäß Anspruch 2 oder Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Formschnecken versetzt zueinander in der Kugelrollmaschine verbaut sind.

5. Das Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mischung erhalten aus Schritt a) eine Viskosität im Bereich von ungefähr 500.000 bis 50.000.000 mPas, bevorzugt im Bereich von ungefähr 1.000.000 bis 25.000.000 mPas aufweist.

6. Das Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren Abschnitte der extrudierten Mischung erhalten aus Schritt b) im Bereich von ungefähr 0 bis 10 %, bevorzugt < 0,5 %, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Mischung erhalten aus Schritt a), umfasst.

7. Das Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren des Weiteren die Schritte des

- d) Bereitstellens einer Kunststoffhalterung, vorzugsweise durch Spritzgussverfahren;
- e) Einlegens der kugelförmigen WC-Steine er-

halten aus Schritt c) in die Kunststoffhalterung;
und optional
f) Verschließens der Kunststoffhalterung
umfasst.

5

8. Das Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mischung erhalten aus Schritt a) mindestens einen, vorzugsweise mindestens zwei Inhaltsstoffe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Parfüm, Tensiden, Farbstoffen, Abspülregulatoren, Bleichmitteln, Buildern, Säuren und/oder Basen, antimikrobiellen Wirkstoffen, Polymeren, Salzen, Verdickungsmitteln, Konservierungsstoffen, Komplexbildnern, Wirkstoffen zur Verringerung von Schlechtgerüchen, Parfümboostern, Füllstoffen, Bleichmitteln, Korrosionsinhibitoren, Abspülregulatoren, Enzymen, Mikroorganismen, Wirkstoffen zur Biofilmentfernung, Wirkstoffen zur Inhibierung der Kalkablagerung, Wirkstoffen zur Verminderung der Schmutzhaftung, Wirkstoffen zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit und Wirkstoffen zur Verringerung der Klebrigkeit umfasst. 10 15 20
9. Das Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die kugelförmigen WC-Steine rotationssymmetrisch sind. 25
10. Kugelförmige WC-Steine, hergestellt in einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9. 30
11. Verfahren zum Reinigen und/oder Beduften und/oder Desinfizieren von Spültoiletten unter Verwendung eines oder mehrerer kugelförmiger WC-Steine gemäß Anspruch 10. 35

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 20 21 2647

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 2015 215135 A1 (HENKEL AG & CO KGAA) 9. Februar 2017 (2017-02-09) * Absatz [0022] * * Absatz [0025] - Absatz [0026] * * Absatz [0028] * * Absatz [0031] *	1-11	INV. A61L9/012 E03D9/03
X	WO 2020/064159 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 2. April 2020 (2020-04-02)	1,2,5,6, 8-11	
Y	* Seite 9, Zeile 14 - Seite 10, Zeile 22 * * Seite 11, 1. und 2. Absatz * * Seite 16, Zeile 13 - Zeile 20 *	4	
Y	Unbekannt: "Krüger und Salecker GmbH-Katalog 2020", 27. Januar 2020 (2020-01-27), Seiten 1-52, XP055806564, Gefunden im Internet: URL:https://kands.org/wp-content/uploads/Katalog-2020_web.pdf [gefunden am 2021-05-21] * Seite 35 - Seite 39 *	4	
A	DE 466 987 C (BOHUMIL JIROTKA) 19. Februar 1929 (1929-02-19) * das ganze Dokument *	1-11	
A	US 2020/047384 A1 (THIRY JUSTINE [BE] ET AL) 13. Februar 2020 (2020-02-13) * das ganze Dokument *	1-11	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 21. Mai 2021	Prüfer Placke, Daniel
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, 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 03.82 (P04C03)

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

EP 20 21 2647

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.

21-05-2021

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102015215135 A1	09-02-2017	AU 2016102453 A4	21-01-2021
		AU 2016307047 A1	29-03-2018
		AU 2016307048 A1	29-03-2018
		AU 2016307049 A1	29-03-2018
		AU 2016307124 A1	29-03-2018
		CN 107922899 A	17-04-2018
		CN 107922900 A	17-04-2018
		CN 107922901 A	17-04-2018
		CN 107922902 A	17-04-2018
		DE 102015215135 A1	09-02-2017
		EP 3331979 A1	13-06-2018
		EP 3331980 A1	13-06-2018
		EP 3331981 A1	13-06-2018
		EP 3331982 A1	13-06-2018
		KR 20180039113 A	17-04-2018
		KR 20180039114 A	17-04-2018
		KR 20180039115 A	17-04-2018
		KR 20180039116 A	17-04-2018
		US 2018155660 A1	07-06-2018
		US 2018155908 A1	07-06-2018
		US 2018155909 A1	07-06-2018
		US 2018155910 A1	07-06-2018
		WO 2017025319 A1	16-02-2017
		WO 2017025320 A1	16-02-2017
		WO 2017025321 A1	16-02-2017
		WO 2017025322 A1	16-02-2017
WO 2020064159 A1	02-04-2020	CN 112739808 A	30-04-2021
		EP 3628726 A1	01-04-2020
		WO 2020064159 A1	02-04-2020
DE 466987 C	19-02-1929	KEINE	
US 2020047384 A1	13-02-2020	AU 2017344325 A1	02-05-2019
		BE 1024283 B1	12-01-2018
		CN 109803802 A	24-05-2019
		EP 3523104 A1	14-08-2019
		JP 2019537466 A	26-12-2019
		US 2020047384 A1	13-02-2020
		WO 2018069057 A1	19-04-2018

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

- EP 2638137 B1 [0004]
- EP 791047 B1 [0069]