

(19)



(11)

EP 4 345 156 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
03.04.2024 Patentblatt 2024/14

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C11D 17/00^(2006.01) C11D 3/50^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **22198941.1**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C11D 17/0056; C11D 3/50; C11D 17/0039

(22) Anmeldetag: **30.09.2022**

(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:

- **Schmeling, Marianne
41352 Korschenbroich (DE)**
- **Titzer, Jasmina
40699 Erkrath (DE)**
- **Segler, Tobias
40589 Düsseldorf (DE)**

(54) **WC-STEINE MIT BESCHICHTUNG**

(57) WC-Reinigungsblock, enthaltend Parfüm, dadurch gekennzeichnet, dass der Block, wobei der WC-Reinigungsblock eine Beschichtung aufweist, wobei die Beschichtung aus einem wasserlöslichen Film besteht. Ferner wird ein System aus einer Abgabevorrichtung mit WC-Reinigungsblock und einer Verpackung beschrieben.

EP 4 345 156 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen beschichteten WC-Reinigungsblock, der Parfüm enthält und in einer Rollmaschine oder einer Presse zu einem rotationssymmetrischen, insbesondere sphärischen Körper geformt werden kann, weiterhin ein Verfahren zu seiner Herstellung sowie ein System aus einer Verpackung und mindestens einem solchen WC-Reinigungsblock und einer Abgabevorrichtung.

[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.

[0004] 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.

[0005] Ferner werden solche Rimblocks üblicherweise in Sichtverpackungen, sogenannten Blisterverpackungen, verkauft. Unter einer Sichtverpackung versteht man eine Produktverpackung, die es dem Kunden bzw. Käufer erlaubt, die verpackte Ware zu sehen.

[0006] Das Produkt wird dabei vor einer meist mit Informationen bedruckten Papprückwand präsentiert und mit einem Kunststofffolienformteil fixiert. Bei manchen Sichtverpackungen besteht auch die Rückwand aus Kunststoffolie, oder manchmal einer Aluminiumfolie.

[0007] Man unterscheidet zwischen Schweißverpackungen, Klemmverpackungen und Heftverpackungen: Bei Schweißverpackungen werden Folienvorderseite und Folienvorderteil durch Hitze miteinander verbunden, was gleichzeitig ein Warensiegel darstellt. Bei Klemmverpackungen werden die Ränder des Folienvorderteils um die Papprückwand herumgebogen, indem man den Kunststoff erwärmt. Bei Heftverpackungen werden Folienvorderteil und Papprückwand mittels Heftklammern miteinander verbunden. Die Formgebung der Blisterkontur geschieht per Thermoformtechnik.

[0008] Die Sichtverpackung hat für den Einzelhändler Vorteile. Sie kann meist auf standardisierte Halterungen aufgeschoben werden, was die Präsentation und die Inventur erleichtert. Vorteilhaft ist auch, dass die Blisterverpackung dem Verbraucher einen Blick auf die Reinigungsmittelformkörper erlaubt, wobei der Verbraucher durch die transparente Plastikvorderseite der Verpackung auf den Reinigungsmittelformkörper schaut.

[0009] Nachteilig hingegen ist aus Sicht des Umweltschutzes der hohe Verpackungsmüll, besonders bei kleinen Gegenständen wie den Reinigungsmittelformkörpern, sowie die schlechtere Ökobilanz von Kunststoff gegenüber Karton. Blister sind deshalb umstritten.

[0010] Es war daher wünschenswert, einen formschönen und ästhetischen WC-Stein zu formulieren, der während seiner gesamten Lebensdauer gleichmäßig abgespült wird und möglichst wenig aufquillt. Gleichzeitig soll der bei der Produktion anfallende Plastikmüll möglichst reduziert werden.

[0011] Überraschend wurde nun gefunden, dass ein Reinigungsmittelformkörper, welcher Parfüm, enthält, und ferner eine Beschichtung aufweist, eine Reduktion von Plastikabfällen erlaubt. Diese WC-Steine quellen nicht auf und weisen aufgrund ihrer bevorzugt runden Form stets eine maximale Oberfläche auf. Das Abspülen erfolgt daher gleichmäßig, so dass auch nach einer Vielzahl von Abspülvorgängen die ursprüngliche Form erhalten bleibt. Die Beschichtung des Steins erlaubt es, beim Verkauf der Steine auf eine Blisterverpackung zu verzichten, und damit den anfallenden Plastikmüll zu reduzieren. Insbesondere reicht bei der Verpackung der Reinigungsmittelformkörper eine einfache Papprückseite aus. Die Diffusion von Duftstoffen wird dabei durch die Beschichtung verhindert.

[0012] Der erfindungsgemäße WC-Reinigungsblock wird üblicherweise in einer Abgabevorrichtung, etwa einem sog. WC-Korbchen, zur Anwendung gebracht. Ein weiterer Gegenstand dieser Erfindung ist daher ein System aus einer Verpackung und mindestens einem erfindungsgemäßen WC-Reinigungsblock und einer Abgabevorrichtung.

[0013] Ferner ist ein weiterer Gegenstand der Erfindung ein System aus einer Verpackung, mindestens einem WC-Reinigungsblock wie oben beschrieben und einer Abgabevorrichtung, wobei die Verpackung eine Rückseite umfassend Papier oder Pappe aufweist und die Vorderseite wenigstens teilweise frei von einer Verpackung ist. Die Abgabevorrichtung mit dem WC-Stein ist dabei an der Rückseite der Verpackung befestigt. Die Vorderseite der Verpackung weist einen verpackungsfreien Teil auf, insbesondere dahingehend, dass durch den ausgesparten Teil der Verpackung die Sicht auf den Reinigungsmittelformkörper möglich ist, wobei im Wesentlichen auf eine Plastikverpackung verzichtet werden kann. Besonders bevorzugt ist die Verpackung im wesentlichen frei von Plastik.

[0014] Da die Vorderseite wenigstens teilweise frei von einer Verpackung ist, dahingehend, dass durch den ausge-

sparten Teil der Verpackung die Sicht auf den Reinigungsmittelformkörper möglich ist und der WC-Reinigungsblock im Stoffaustausch mit der Umgebung steht, kann es zu einer Stoffdiffusion in die Umgebung kommen. Insbesondere leichtflüchtige Parfümöle können so entweichen. Dies wird erfindungsgemäß dadurch vermieden, dass der WC-Reinigungsblock eine Beschichtung aufweist, insbesondere aus einem transparenten Film, insbesondere ein PVA Film, da eine solcher PVA Film im Wesentlichen transparent ist und damit auch der optische Eindruck beim Kauf erhalten bleibt. Erfindungsgemäß ist vorliegend also besonders die Kombination von WC-Reinigungsblock mit einem wasserlöslichen Film in der oben beschriebenen Verpackung maßgeblich. Denn nur mittels dieser Kombination können Duftendruck und optisches Erscheinungsbild der WC-Reinigungsblöcke erhalten bleiben unter Verwendung einer ökologisch vorteilhafteren Verpackung.

[0015] Das beschriebene System betrifft bevorzugt sogenannte "RimBlocks", also WC-Reinigungsblöcke wie oben beschrieben, in einer Abgabevorrichtung. Denn diese können mittels der Abgabevorrichtung einfach an der Rückseite der Verpackung befestigt werden. Bei sogenannten "InTank" WC-Reinigungsblöcken, die im Toilettenspülkasten verwendet werden, hingegen kann die Befestigung nicht über eine Abgabevorrichtung erfolgen.

[0016] Der erfindungsgemäße WC-Reinigungsblock kann in einem Verfahren hergestellt werden, das die Schritte Mischen der Inhaltsstoffe, Extrusion des Gemischs, Schneiden des extrudierten Strangs in Portionsstücke einer definierten Masse und Verformung zu rotationssymmetrischen Körpern umfasst.

[0017] Noch ein weiterer Erfindungsgegenstand ist daher ein Verfahren zur Herstellung eines rotationssymmetrischen WC-Reinigungsblocks, welcher Parfüm, nichtionisches Tensid, Alkylbenzolsulfonat und Olefinsulfonat enthält, umfassend die Schritte

- a) Mischen der Inhaltsstoffe,
- b) Extrusion des Gemischs,
- c) Schneiden des extrudierten Strangs in Portionsstücke einer definierten Masse,
- d) Verformung zu rotationssymmetrischen Körpern
- e) Verpacken

[0018] Das erfindungsgemäße System aus dem WC-Reinigungsblock und der Abgabevorrichtung kann zudem in einem Verfahren zum Reinigen und/oder Beduften und/oder Desinfizieren von Spültoiletten eingesetzt werden dergestalt, dass die mit dem WC-Reinigungsblock befüllte Abgabevorrichtung in die WC-Schüssel eingehängt wird und beim Betätigen der Toilettenspülung gelöste Inhaltsstoffe des WC-Reinigungsblocks in das Spülwasser gelangen und dort ihre reinigende und/oder duftende und/oder desinfizierende Wirkung entfalten können.

[0019] Noch ein weiterer Erfindungsgegenstand ist daher ein Verfahren zum Reinigen und/oder Beduften und/oder Desinfizieren von Spültoiletten unter Verwendung eines Systems aus einem erfindungsgemäßen WC-Reinigungsblock und einer Abgabevorrichtung.

[0020] Stoffe, die auch als Inhaltsstoffe von kosmetischen Mitteln dienen, werden nachfolgend ggf. gemäß der *International Nomenclature Cosmetic Ingredient* (INCI)-Nomenklatur bezeichnet. Chemische Verbindungen tragen eine INCI-Bezeichnung in englischer Sprache, pflanzliche Inhaltsstoffe werden ausschließlich nach Linné in lateinischer Sprache aufgeführt, sogenannte Trivialnamen wie "Wasser", "Honig" oder "Meersalz" werden ebenfalls in lateinischer Sprache angegeben. Die INCI-Bezeichnungen sind dem *International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook - Seventh Edition* (1997) zu entnehmen, das von The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association (CTFA), 1101 17th Street, NW, Suite 300, Washington, DC 20036, USA, herausgegeben wird und mehr als 9.000 INCI-Bezeichnungen sowie Verweise auf mehr als 37.000 Handelsnamen und technische Bezeichnungen einschließlich der zugehörigen Distributoren aus über 31 Ländern enthält. Das *International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook* ordnet den Inhaltsstoffen eine oder mehrere chemische Klassen (*Chemical Classes*), beispielsweise *Polymeric Ethers*, und eine oder mehrere Funktionen (*Functions*), beispielsweise *Surfactants - Cleansing Agents*, zu, die es wiederum näher erläutert und auf die nachfolgend ggf. ebenfalls Bezug genommen wird.

[0021] Die Angabe CAS bedeutet, dass es sich bei der nachfolgenden Zahlenfolge um eine Bezeichnung des *Chemical Abstracts Service* handelt.

[0022] 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 pflanzlichen 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.

Parfüm

[0023] Das Mittel enthält einen oder mehrere Duftstoffe, vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%. Als eine Parfümkomponente kann dabei d-Limonen enthalten sein. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält der erfindungsgemäße WC-Reinigungsblock dabei ein Parfüm aus ätherischen Ölen (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.

[0024] Um wahrnehmbar zu sein, muss ein Riechstoff flüchtig sein, wobei neben der Natur der funktionellen Gruppen und der Struktur der chemischen Verbindung auch die Molmasse eine wichtige Rolle spielt. So besitzen die meisten Riechstoffe Molmassen bis etwa 200 Dalton, während Molmassen von 300 Dalton und darüber eher eine Ausnahme darstellen. Aufgrund der unterschiedlichen Flüchtigkeit von Riechstoffen verändert sich der Geruch eines aus mehreren Riechstoffen zusammengesetzten Parfüms während des Verdampfens, wobei man die Geruchseindrücke in "Kopfnote" (top note), "Herz- bzw. Mittelnote" (middle note bzw. body) sowie "Basisnote" (end note bzw. dry out) unterteilt.

[0025] Haffeste Riechstoffe, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorteilhafterweise in den Parfümölen einsetzbar sind, sind beispielsweise die ätherischen Öle wie Angelikawurzelöl, Anisöl, Arnikablütenöl, Basilikumöl, Bayöl, Champacablütenöl, Edeltannenöl, Edeltannenzapfenöl, Elemiöl, Eukalyptusöl, Fenchelöl, Fichtennandelöl, Galbanumöl, Geraniumöl, Gingergrasöl, Guajakholzöl, Gurjunbalsamöl, Helichrysumöl, Ho-Öl, Ingweröl, Irisöl, Kajeputöl, Kalmusöl, Kamillenöl, Kampferöl, Kanagaöl, Kardamomenöl, Kassiaöl, Kiefernadelöl, Kopaivabalsamöl, Korianderöl, Krauseminzeöl, Kümmelöl, Kuminöl, Lemongrasöl, Moschuskörneröl, Myrrhenöl, Nelkenöl, Neroliöl, Niaouliöl, Olibanumöl, Origanumöl, Palmarosaöl, Patschuliöl, Perubalsamöl, Petitgrainöl, Pfefferöl, Pfefferminzöl, Pimentöl, Pine-Öl, Rosenöl, Rosmarinöl, Sandelholzöl, Sellerieöl, Sternanisöl, Thujaöl, Thymianöl, Verbenaöl, Vetiveröl, Wacholderbeeröl, Wermutöl, Wintergrünöl, Ylang-Ylang-Öl, Ysop-Öl, Zimtöl, Zimtblätteröl sowie Zypressenöl.

[0026] Aber auch die höhersiedenden bzw. festen Riechstoffe natürlichen oder synthetischen Ursprungs können im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorteilhafterweise als haffeste Riechstoffe bzw. Riechstoffgemische in den Parfümölen eingesetzt werden. Zu diesen Verbindungen zählen die nachfolgend genannten Verbindungen sowie Mischungen aus diesen: Ambrettolid, α -Amylzimaldehyd, Anethol, Anisaldehyd, Anisalkohol, Anisol, Anthranilsäuremethylester, Acetophenon, Benzylacetat, Benzaldehyd, Benzoessäureethylester, Benzophenon, Benzylalkohol, Borneol, Bornylacetat, α -Bromstyrol, n-Decylaldehyd, n-Dodecylaldehyd, Eugenol, Eugenolmethylether, Eukalyptol, Farnesol, Fenchon, Fenchylacetat, Geranylacetat, Geranylformiat, Heliotropin, Heptincarbonsäuremethylester, Heptaldehyd, Hydrochinon-Di-methylether, Hydroxyzimaldehyd, Hydroxyzimtalkohol, Indol, Iron, Isoeugenol, Isoeugenolmethylether, Isosafrol, Jasmon, Kampfer, Karvakrol, Karvon, p-Kresolmethyl-ether, Cumarin, p-Methoxyacetophenon, Methyl-n-amylnonon, Methylanthranilsäuremethylester, p-Methylacetophenon, Methylchavicol, p-Methylchinolin, Methyl- β -naphthylketon, Methyl-n-nonylacetalddehyd, Methyl-n-nonylketon, Muskon, β -Naphthoethylether, β -Naphthol-methylether, Nerol, Nitrobenzol, n-Nonylaldehyd, Nonylalkohol, n-Octylaldehyd, p-Oxy-Acetophenon, Pentadekanolid, β -Phenylethylalkohol, Phenylacetaldehyd-Dimethylacetal, Phenyllessigsäure, Pulegon, Safrol, Salicylsäureisoamylester, Salicylsäuremethylester, Salicylsäurehexylester, Salicylsäurecyclohexylester, Santalol, Skatol, Terpeneol, Thymen, Thymol, γ -Undelacton, Vanillin, Veratrumaldehyd, Zimaldehyd, Zimtalkohol, Zimtsäure, Zimtsäureethylester, Zimtsäurebenzylester.

[0027] Zu den leichter flüchtigen Riechstoffen, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung in den Parfümölen vorteilhaft einsetzbar sind, zählen insbesondere die niedriger siedenden Riechstoffe natürlichen oder synthetischen Ursprung, die allein oder in Mischungen eingesetzt werden können. Beispiele für leichter flüchtige Riechstoffe sind Alkyisothiocyanate (Alkylsenföle), Butandion, Limonen, Linalool, Linylacetat und -propionat, Menthol, Menthon, Methyl-n-heptanon, Phellandren, Phenylacetaldehyd, Terpinylacetat, Citral, Citronellal.

Tenside

[0028] Der erfindungsgemäße WC-Reinigungsblock enthält mindestens ein nichtionisches Tensid sowie mindestens ein Alkylbenzolsulfonat und mindestens ein Olefinsulfonat. Daneben können weitere Tenside enthalten sein.

[0029] 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 erfindungsgemäße 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.

Nichtionische Tenside

[0030] Nichtionische Tenside im Rahmen der Erfindung können Alkoxylate sein wie Polyglycoether, Fettalkoholpolyglycoether, Alkylphenolpolyglycoether, endgruppenverschlossene Polyglycoether, Mischether und Hydroxymischether und Fettsäurepolyglycolester. Ebenfalls verwendbar sind Ethylenoxid/Propylenoxid-Blockpolymere, Fettsäurealkanolamide und Fettsäurepolyglycoether. 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 Fettalkoholalkoxylate (Fettalkoholpolyglycoether).

[0031] Bevorzugte Fettalkoholalkoxylate sind mit Ethylenoxid (EO) und/oder Propylenoxid (PO) alkoxylierte, unverzweigte oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte C₈₋₂₂-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-Fettalkoholethoxylate mit 25 EO.

[0032] 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 C₈- bis C₁₈-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 C₈₋₁₀-Alkyl-1.5-glucosid (DP von 1,5).

[0033] Vorzugsweise werden Fettalkoholethoxylate 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.

Weitere anionische Tenside

[0034] Als weitere anionische Tenside können im erfindungsgemäßen 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, Ethercarbonsäuren und Alkyl(ether)phosphate sowie α -Sulfofettsäuresalze, Acylglutamate, Monoglyceriddisulfate und Alkylether des Glycerindisulfats.

[0035] 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 Sulfatierreaktionen 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 längerkettigen 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.

[0036] 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.

[0037] Neben den bisher genannten Tensidtypen kann das erfindungsgemäße Mittel weiterhin auch Kationtenside und/oder amphotere Tenside enthalten.

[0038] 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.

[0039] 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 kurzkettenige, Alkylreste und X⁻ für ein Anion, insbesondere ein Halogenidion, stehen, beispielsweise Didecyl-dimethyl-ammoniumchlorid, Alkylbenzyl-didecyl-ammoniumchlorid und deren Mischungen.

Beschichtung

[0040] Bevorzugt wird als Beschichtung ein Film aus einem wasserlöslichen organischen Material, wobei vorzugsweise Polyvinylalkohol (PVOH) verwendet wird. Besonders bevorzugt hat sich eine Mischung aus 5-50 % PVOH mit niedrigem Hydrolysegrad erwiesen. Der Film wird durch Aufsprühen oder Einweichen erzeugt, und das Produkt vollständig beschichtet. Ein Mix aus unterschiedlichen Hydrolysegraden von PVOH sorgt für beste mechanische Beständigkeit der Beschichtung, Duftbarriere und Löslichkeit.

Weitere Inhaltsstoffe

[0041] Neben den bisher genannten Komponenten kann der erfindungsgemäße WC-Reinigungsblock weitere, üblicherweise in WC-Reinigungsblöcken eingesetzte Inhaltsstoffe enthalten, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Säuren, Basen, Salze, Verdickungsmittel, antimikrobielle Wirkstoffe, Konservierungsmittel, Komplexbildner, Farbstoffe, Duftstoffe, Parfümbooster, Füllstoffe, Builder, Bleichmittel, Korrosionsinhibitoren, Abspülregulatoren, Enzyme, Mikroorganismen, Wirkstoffe zur Biofilmentfernung, Wirkstoffe zur Inhibierung der Kalkablagerung, Wirkstoffe zur Verminderung der Schmutzhaftung sowie Gemische derselben. Insgesamt sollten nicht mehr als 60 Gew.-% weitere Inhaltsstoffe enthalten sein, vorzugsweise 0,01 bis 60 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 15 Gew.-%.

Säuren

[0042] Erfindungsgemäße WC-Reinigungsblocks können zur Verstärkung der Reinigungsleistung gegenüber Kalk und Urinstein 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, Citronensäure, Glycolsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure und Glucosäure 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.-%.

[0043] Daneben enthält das Mittel in einer bevorzugten Ausführungsform anorganische Salze, 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

[0044] In erfindungsgemäßen Mitteln können weiterhin Alkalien enthalten sein. Als Basen werden in erfindungsgemäßen Mitteln 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

[0045] Eine besondere Form der Reinigung stellen die Desinfektion und die Sanitation dar. In einer entsprechenden besonderen Ausführungsform der Erfindung enthält der WC-Reinigungsblock daher einen oder mehrere antimikrobielle Wirkstoffe, vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 0,8 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,3 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,2 Gew.-%.

[0046] 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.

[0047] Erfindungsgemäß geeignet sind beispielsweise antimikrobielle Wirkstoffe aus den Gruppen der Alkohole, Aldehyde, antimikrobiellen Säuren bzw. deren Salze, Carbonsäureester, Säureamide, Phenole, Phenolderivate, Diphe-

nyle, Diphenylalkane, Harnstoffderivate, Sauerstoff-, Stickstoff-Acetale sowie -Formale, Benzamide, 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-propynyl-butyl-carbammat, Iod, Iodophore und Peroxide. Bevorzugte antimikrobielle Wirkstoffe werden vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, 1,3-Butandiol, Phenoxyethanol, 1,2-Propylenglykol, 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. 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 Wasserstoffperoxid, Alkali-metallhypochlorit sowie Gemische derselben.

Konservierungsstoffe

[0048] Konservierungsstoffe können gleichfalls in erfindungsgemäßen WC-Reinigungsblöcken enthalten sein. Als solche können im wesentlichen die bei den antimikrobiellen Wirkstoffen genannten Stoffe eingesetzt werden.

Komplexbildner

[0049] Komplexbildner (*INCI* Chelating Agents), auch Sequestrierer genannt, sind Inhaltsstoffe, die Metallionen 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 Komplexbildner der Ionen von Schwermetallen wie Eisen oder Kupfer verzögert andererseits die oxidative Zersetzung der fertigen Mittel. Zudem unterstützen die Komplexbildner die Reinigungswirkung.

[0050] Geeignet sind beispielsweise die folgenden gemäß *INCI* bezeichneten Komplexbildner: Aminotrimethylene Phosphonic Acid, Beta-Alanine Diacetic Acid, Calcium Disodium EDTA, Citric Acid, Cyclodextrin, 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 Trisphosphonmethylenamine 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.

Duft- und Farbstoffe

[0051] Als weitere Inhaltsstoffe kann der erfindungsgemäße WC-Reinigungsblock einen oder mehrere Duftstoffe und/oder ein oder mehrere Farbstoffe (*INCI* Colorants) enthalten. Als Farbstoffe 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. 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.

BUILDER

[0052] In den erfindungsgemäßen WC-Reinigungsblöcken können ggf. wasserlösliche und/oder wasserunlösliche Builder eingesetzt werden. 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

[0053] Erfindungsgemäß können Bleichmittel dem Reinigungsmittel zugesetzt werden. Geeignete Bleichmittel umfassen Peroxide, Persäuren und/oder Perborate, besonders bevorzugt ist Wasserstoffperoxid. Natriumhypochlorit ist dagegen bei sauer formulierten Reinigungsmitteln aufgrund der Freisetzung giftiger Chlorgas-Dämpfe weniger geeignet, kann jedoch in alkalisch eingestellten Reinigungsmitteln eingesetzt werden. Unter Umständen kann neben dem Bleichmittel auch ein Bleichaktivator vonnöten sein.

Korrosionsinhibitoren

[0054] 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

[0055] 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.

Enzyme

[0056] Das Mittel kann auch Enzyme enthalten, vorzugsweise Proteasen, Lipasen, Amylasen, Hydrolasen und/oder Cellulasen. Sie können dem erfindungsgemäßen Mittel 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 zusammen 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. Derartige Kapseln werden nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise durch Schüttel- oder Rollgranulation oder in Fluid-bed-Prozessen aufgebracht. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Aufbringen polymerer Filmbildner, staubarm und aufgrund der Beschichtung lagerstabil.

[0057] 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; Peptid-aldehyde (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

EP 4 345 156 A1

mit Polyolen oder Polyaminverbindungen und mit reduzierenden Salzen.

Sphärizität

5 **[0058]** Der WC-Reinigungsblock weist bevorzugt eine Sphärizität Ψ zwischen 0,8 und 1, insbesondere bevorzugt zwischen 0,85 und 1, ganz besonders bevorzugt zwischen 0,9 und 1 auf.

[0059] Die Sphärizität Ψ eines Körpers K ist das Verhältnis der Oberfläche des Körpers zur Oberfläche einer Kugel gleichen Volumens:

10

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

15

wobei V_p das Volumen des Körpers und A_p seine Oberfläche bezeichnet

20 **[0060]** 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 entsprechendem 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.

[0061] 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.

25 **[0062]** Der WC-Reinigungsblock wird in eine Abgabevorrichtung eingebracht, die mit einem Halter am WC-Beckenrand befestigt wird. Hierzu eignen sich zum einen Körbchen mit Spülwasserverteilelement, wie sie bereits im Stand der Technik, etwa in DE 102008037723, vorbeschrieben sind und die einen oder mehrere WC-Reinigungsblöcke aufnehmen können. Diese werden im Folgenden genauer erläutert. Zum anderen können auch ein oder mehrere offene Teller, auf denen entsprechend ein oder mehrere WC-Reinigungsblöcke fixiert werden zum Einsatz kommen. Gemeinsam bilden erfindungsgemäßer WC-Reinigungsblock und Abgabevorrichtung ein System. Dieses kann dementsprechend in einem Verfahren zum Reinigen und/oder Beduften und/oder Desinfizieren von Spültoiletten eingesetzt werden dergestalt, dass die mit dem WC-Reinigungsblock befüllte Abgabevorrichtung in die WC-Schüssel eingehängt wird und beim Betätigen der Toilettenspülung gelöste Inhaltsstoffe des WC-Reinigungsblocks in das Spülwasser gelangen und dort ihre reinigende und/oder duftende und/oder desinfizierende Wirkung entfalten können.

30 **[0063]** Der erfindungsgemäße WC-Reinigungsblock wird in einem Verfahren hergestellt, das die Schritte

35

- a) Mischen der Inhaltsstoffe,
- b) Extrusion des Gemischs,
- c) Schneiden des extrudierten Strangs in Portionsstücke einer definierten Masse,
- d) Verformung zu rotationssymmetrischen Körpern

40

umfasst. Dabei erfolgt die Verformung d) vorzugsweise in einer Kugelrollmaschine oder einer Presse. Weitere geeignete Formgebungsverfahren sind Gießen und Kalandrieren. Die Schritte a) und b) können auch kombiniert werden, also Mischen der Inhaltsstoffe im Extruder.

45 **[0064]** Besonders bevorzugt ist es, wenn der WC-Reinigungsblock eine Kugelform mit einer Sphärizität Ψ zwischen 0,8 und 1, insbesondere bevorzugt zwischen 0,85 und 1, ganz besonders bevorzugt zwischen 0,9 und 1 erhält.

Ausführungsbeispiele

50 **[0065]** Es wurden Rezepturen 1 bis 5 hergestellt.

[0066] Die Zusammensetzungen sind der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen und stellen die Vergleichsbeispiele dar. Alle Mengenangaben sind dabei in Gew.-%.

[0067] Die Vergleichsbeispiele V1 bis V5 sind ohne Beschichtung versehen:

55

	V1	V2	V3	V4	V5
C ₁₀₋₁₃ -lin. Alkylbenzolsulfonat-Na	26	--	12,4	21	--
Fettalkoholsulfat-Na	--	7,4	--	--	--

EP 4 345 156 A1

(fortgesetzt)

	V1	V2	V3	V4	V5	
5	C ₁₂ - Fettalkoholsulfat-Na	--	17,4	12,4	--	--
	C ₁₄₋₁₆ -Olefinsulfonat-Na	18	-	--	23	20
	C ₁₆₋₁₈ -Fettalkoholethoxylat 25 EO	8	17	17	--	17
10	Cellulose	--	3	--	--	--
	Trinatriumcitrat-Dihydrat	1	2	2	0,3	2
	Natriumsulfat	ad 100				
	Natriumcarbonat	--	0,95	0,95	--	0,95
15	C ₁₂₋₁₈ -Fettsäuremonoethanolamid	--	8	15	--	15
	Natriumsilikat	--	--	--	3	--
	Parfüm	4,5	4	4,5	4,5	4,5
20	Farbstoff	+	+	+	+	+

[0068] Die Zusammensetzungen E1 bis E5 gemäß der Erfindung sind der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen und stellen die erfindungsgemäßen Beispiele dar. Alle Mengenangaben sind dabei in Gew.-%. Im Falle der erfindungsgemäßen Beispiele wurden die Reinigungsmittelformkörper mit einer PVOH Folie ummantelt.

	E1	E2	E3	E4	E5	
30	C ₁₀₋₁₃ -lin. Alkylbenzolsulfonat-Na	26	--	12,4	21	--
	Fettalkoholsulfat-Na	--	7,4	--	--	--
	C ₁₂ - Fettalkoholsulfat-Na	--	17,4	12,4	--	--
35	C ₁₄₋₁₆ -Olefinsulfonat-Na	18	--	--	23	20
	C ₁₆₋₁₈ -Fettalkoholethoxylat 25 EO	8	17	17	--	17
	Cellulose	--	3	--	--	--
	Trinatriumcitrat-Dihydrat	1	2	2	0,3	2
40	Natriumsulfat	ad 100				
	Natriumcarbonat	--	0,95	0,95	--	0,95
	C ₁₂₋₁₈ -Fettsäuremonoethanolamid	--	8	15	--	15
45	Natriumsilikat	--	--	--	3	--
	Parfüm	4,5	4	4,5	4,5	4,5
	Farbstoff	+	+	+	+	+

[0069] Es wurde ein System aus einer Verpackung, den WC-Reinigungsblöcken gemäß den vorstehenden Vergleichsbeispielen und Beispielen und einer Abgabevorrichtung bereitgestellt, wobei die Verpackung eine Rückseite umfassend Papier oder Pappe aufweist und die Vorderseite teilweise frei von einer Verpackung ist. Hierdurch war die freie Sicht auf die WC-Reinigungsblöcke möglich. Nach 2 Wochen hatten die Vergleichsbeispiele V1 bis V5 ihren Duft im Wesentlichen verloren. Bei den erfindungsgemäßen Beispielen E1 bis E5 mit Beschichtung hingegen war der Duft noch im Wesentlichen erhalten.

[0070] Da die Vorderseite wenigstens teilweise frei von einer Verpackung ist, dahingehend, dass durch den ausgesparten Teil der Verpackung die Sicht auf den Reinigungsmittelformkörper möglich ist und der WC-Reinigungsblock im Stoffaustausch mit der Umgebung steht, kann es zu einer Stoffdiffusion in die Umgebung kommen. Insbesondere leicht-

flüchtige Parfümöle können so entweichen. Dies wird erfindungsgemäß dadurch vermieden, dass der WC-Reinigungsblock eine Beschichtung aufweist, insbesondere aus einem transparenten Film, insbesondere ein PVA Film, da eine solcher PVA Film im Wesentlichen transparent ist und damit auch der optische Eindruck beim Kauf erhalten bleibt. Erfindungsgemäß ist vorliegend also besonders die Kombination von WC-Reinigungsblock mit einem wasserlöslichen Film in der oben beschriebenen Verpackung maßgeblich. Denn nur mittels dieser Kombination können Dufteindruck und optisches Erscheinungsbild der WC-Reinigungsblöcke erhalten bleiben unter Verwendung einer ökologisch vorteilhafteren Verpackung.

[0071] Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelformkörper mit Beschichtung sind daher besonders für Verpackungen einer Rückseite aus Pappe und einer Vorderseite, die im Wesentlichen frei ist von einer Plastikverpackung, geeignet.

Patentansprüche

1. WC-Reinigungsblock, enthaltend Parfüm, **dadurch gekennzeichnet, dass** der WC-Reinigungsblock eine Beschichtung aufweist, wobei die Beschichtung aus einem wasserlöslichen Film besteht.
2. WC-Reinigungsblock gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Beschichtung aus einem wasserlöslichen Film umfassend PVOH besteht.
3. WC-Reinigungsblock gemäß Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Film PVOH in einem Anteil von 5-50 % umfasst, und bevorzugt einen niedrigem Hydrolysegrad aufweist.
4. WC-Reinigungsblock gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** er 10 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 65 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 30 Gew.-% Alkylbenzolsulfonat und 10 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 25 Gew.-% Olefinsulfonat enthält.
5. WC-Reinigungsblock gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der WC-Reinigungsblock ein nichtionisches Tensid vorzugsweise ein Fettalkoholalkoxyolat aufweist.
6. WC-Reinigungsblock gemäß Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Fettalkoholalkoxyolat vorzugsweise in Mengen von bis zu 20 Gew.-% enthalten ist, besonders bevorzugt 4 bis 12 Gew.-%, insbesondere 7 bis 9 Gew.-%.
7. WC-Reinigungsblock gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** er weitere Tenside, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Fettalkoholsulfate, Fettsäuremonoalkanolamide, Fettalkoholethersulfate, Alkansulfonate sowie Gemische derselben enthält.
8. WC-Reinigungsblock gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** er ein oder mehrere weitere, üblicherweise in WC-Reinigungsblöcken eingesetzte Inhaltsstoffe enthält, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Säuren, Basen, Salze, Verdickungsmittel, antimikrobielle Wirkstoffe, Konservierungsstoffe, Komplexbildner, Farbstoffe, Duftstoffe, Parfümbooster, Füllstoffe, Builder, Bleichmittel, Korrosionsinhibitoren, Abspülregulatoren, Enzyme, Mikroorganismen, Wirkstoffe zur Biofilmentfernung, Wirkstoffe zur Inhibierung der Kalkablagerung, Wirkstoffe zur Verminderung der Schmutzhaftung sowie Gemische derselben.
9. WC-Reinigungsblock gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der WC-Reinigungsblock eine Kugelform mit einer Sphärizität Ψ zwischen 0,8 und 1, insbesondere bevorzugt zwischen 0,85 und 1, ganz besonders bevorzugt zwischen 0,9 und 1 aufweist.
10. System aus mindestens einem WC-Reinigungsblock gemäß einem der vorangehenden Ansprüche und einer Abgabevorrichtung für den WC-Reinigungsblock und einer Verpackung für die Abgabevorrichtung, wobei die Verpackung eine Rückseite umfassend Papier oder Pappe aufweist und die Vorderseite wenigstens teilweise frei von einer Verpackung ist.
11. System gemäß Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Abgabevorrichtung wenigstens einen Behälter (3a, 3b, 3c, 3d) zur Aufnahme mindestens eines WC-Reinigungsblocks (4a, 4b, 4c, 4d) nach einem der Ansprüche 1 bis 9 umfasst, wobei der Behälter (3a, 3b, 3c, 3d) derart unterhalb des Toilettenrandes positionierbar ist, dass er beim Spülen der Toilette von Spülwasser überströmbar und mindestens eine Einlassöffnung ((5a,5b,5c,5d) und eine Auslassöffnung (6a,6b,6c,6d) in der Behälterwand (7) für das Spülwasser ausgeformt ist und weiterhin ein Halter (2) zum Befestigen der Abgabevorrichtung (1) am Beckenrand vorhanden ist und an der Abgabevorrichtung

(1) ein Spülwasserverteilelement (8) derart angeordnet und konfiguriert ist, dass das Spülwasserverteilelement (8) von Spülwasser beim Spülen beaufschlagt und eine gleichmäßige Abgabe des Spülwassers in die Einlassöffnung (5a,5b,5c,5d) des Behälters (3a,3b,3c,3d) bewirkt ist.

5 12. System gemäß Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Abgabevorrichtung (1) ein bügelartiges Halteelement (2) umfasst, das am Rand der Toilette fixierbar ist und im am Toilettenrand fixierten Zustand ein in das Innere der Toilette positioniertes distales Ende (14) umfasst, wobei am distalen Ende (14) wenigstens eine Aufnahme (12) für wenigstens einen WC-Reinigungsblock (4) nach einem der Ansprüche 1 bis 9 vorgesehen ist, wobei die Aufnahme (12) aus mindestens einem Dorn (15) und mindestens einem Teller (16) gebildet ist, wobei auf den Dorn (15) wenigstens ein WC-Reinigungsblock (4) nach einem der Ansprüche 1 bis 9 gesteckt ist und in Schwerkrafrichtung der Teller (16) unterhalb des WC-Reinigungsblocks (4) angeordnet ist und der WC-Reinigungsblock (4) auf dem Teller (16) aufliegt, wobei das distale Ende (14) des Halteelements (2) und die Aufnahme (12) für wenigstens einen WC-Reinigungsblock (4) derart konfiguriert sind, dass der WC-Reinigungsblock (4) im am Toilettenrand fixierten Zustand des Halteelements (2) bei Betätigung der Toilettenspülung von Spülwasser beaufschlagt wird.

10 13. Verfahren zur Herstellung eines rotationssymmetrischen WC-Reinigungsblocks gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend die Schritte

- 15
- a) Mischen der Inhaltsstoffe,
 - 20 b) Extrusion des Gemischs,
 - c) Schneiden des extrudierten Strangs in Portionsstücke einer definierten Masse,
 - d) Verformung zu rotationssymmetrischen kugelförmigen Körpern.
 - e) Beschichten des Reinigungsblocks

25

30

35

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 22 19 8941

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	EP 2 014 758 A1 (BUCK CHEMIE GMBH [DE]) 14. Januar 2009 (2009-01-14) * Erfindungsgemässe Beispiele in [0146] * * Tabellen 1, 8 *	1-4, 7, 8	INV. C11D17/00 C11D3/50
X	WO 2012/017276 A1 (RE LE VI SPA [IT]; PAGANI FABIO [IT]) 9. Februar 2012 (2012-02-09) * Seite 11, Zeile 6 - Zeile 29 *	1, 4-8	
X	WO 2017/103875 A1 (DEOFLOR SPA [IT]) 22. Juni 2017 (2017-06-22) * Seite 1, Zeile 12 - Zeile 25 * * Tabellen 1, 8 *	1-3, 8	
X	EP 1 223 113 A1 (BUCK CHEMIE GMBH [DE]) 17. Juli 2002 (2002-07-17) * Absatz [0003] - Absatz [0004] *	1-3, 8, 10	
Y		11, 12	
X	WO 2021/018822 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 4. Februar 2021 (2021-02-04) * Seite 13, dritter Absatz bis Seite 14, zweiter Absatz * * Seite 1, zweiter Absatz * * Seite 12, zweiter und vierter Absatz *	1, 8, 9, 13	RECHERCHIERTES SACHGEBIETE (IPC) C11D
Y	DE 10 2009 003088 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 18. November 2010 (2010-11-18) * Ansprüche 10-12 *	11, 12	
A, D	DE 10 2008 037723 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 25. Februar 2010 (2010-02-25) * das ganze Dokument *	1-13	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlussdatum der Recherche 15. Februar 2023	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 Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

1
EPO FORM 1503 03.82 (P04/C03)

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

EP 22 19 8941

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.

15-02-2023

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2014758 A1	14-01-2009	DE 102007033077 A1	15-01-2009
		EP 2014758 A1	14-01-2009

WO 2012017276 A1	09-02-2012	AU 2011287326 A1	21-02-2013
		CA 2805332 A1	09-02-2012
		CN 103068959 A	24-04-2013
		EA 201390064 A1	30-07-2013
		EP 2601282 A1	12-06-2013
		ES 2527538 T3	26-01-2015
		HK 1183684 A1	03-01-2014
		IL 224341 A	30-11-2015
		MA 34454 B1	01-08-2013
		US 2013171227 A1	04-07-2013
		WO 2012017276 A1	09-02-2012

WO 2017103875 A1	22-06-2017	KEINE	

EP 1223113 A1	17-07-2002	AT 248110 T	15-09-2003
		EP 1223113 A1	17-07-2002

WO 2021018822 A1	04-02-2021	DE 102019211577 A1	04-02-2021
		WO 2021018822 A1	04-02-2021

DE 102009003088 A1	18-11-2010	BR PI1012851 A2	29-06-2021
		CN 102421885 A	18-04-2012
		CN 106957745 A	18-07-2017
		DE 102009003088 A1	18-11-2010
		DE 202010018282 U1	15-05-2015
		EP 2430136 A1	21-03-2012
		EP 2924099 A1	30-09-2015
		ES 2622227 T3	06-07-2017
		ES 2748208 T3	13-03-2020
		HR P20170218 T1	07-04-2017
		IL 216265 A	31-08-2016
		JP 5785936 B2	30-09-2015
		JP 6054469 B2	27-12-2016
		JP 2012526876 A	01-11-2012
		JP 2015178629 A	08-10-2015
		KR 20120029383 A	26-03-2012
		MX 359901 B	16-10-2018
		PL 2430136 T3	29-09-2017
		PL 2924099 T3	29-11-2019
		PT 2430136 T	14-02-2017
		RU 2011150485 A	20-06-2013
		UA 106613 C2	25-09-2014
		US 2012047640 A1	01-03-2012

EPO FORM P0461

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

55

Seite 1 von 2

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

EP 22 19 8941

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.

15-02-2023

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
		WO 2010130645 A1	18-11-2010
DE 102008037723 A1	25-02-2010	DE 102008037723 A1	25-02-2010
		EP 2310582 A1	20-04-2011
		EP 3002373 A1	06-04-2016
		EP 3002374 A1	06-04-2016
		EP 3002375 A1	06-04-2016
		EP 3002376 A1	06-04-2016
		ES 2581773 T3	07-09-2016
		ES 2634518 T3	28-09-2017
		ES 2802981 T3	22-01-2021
		ES 2803000 T3	22-01-2021
		HR P20160899 T1	23-09-2016
		HR P20170967 T1	22-09-2017
		HR P20201019 T1	16-10-2020
		HR P20201020 T1	16-10-2020
		HR P20201635 T1	25-12-2020
		HU E029560 T2	28-03-2017
		HU E035397 T2	02-05-2018
		HU E050003 T2	30-11-2020
		HU E050004 T2	30-11-2020
		HU E052563 T2	28-05-2021
		LT 3002373 T	10-07-2020
		LT 3002376 T	10-07-2020
		PL 2310582 T3	30-12-2016
		PL 3002373 T3	02-11-2020
		PL 3002374 T3	31-10-2017
		PL 3002376 T3	19-10-2020
		PT 2310582 T	12-07-2016
		PT 3002374 T	11-07-2017
		RU 2011100734 A	20-07-2012
		SI 3002373 T1	31-08-2020
		SI 3002374 T1	30-10-2017
		SI 3002376 T1	31-07-2020
		UA 103194 C2	25-09-2013
		UA 116327 C2	12-03-2018
		US 2011099698 A1	05-05-2011
		US 2012266368 A1	25-10-2012
		US 2012266369 A1	25-10-2012
		US 2012266370 A1	25-10-2012
		US 2017226723 A1	10-08-2017
		US 2019136498 A1	09-05-2019
		WO 2010018006 A1	18-02-2010

EPO FORM P0461

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

55

Seite 2 von 2

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 102008037723 [0062]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook. The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association (CTFA), 1997, 300 [0020]