

„Kugelförmige WC-Steine auf Aniontensidbasis“

Die Erfindung betrifft einen WC-Reinigungsblock, der Parfüm, mindestens ein Alkylbenzolsulfonat und mindestens ein Olefinsulfonat sowie mindestens ein weiteres anionisches Tensid 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 mindestens einem solchen WC-Reinigungsblock und einer Abgabevorrichtung.

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.

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.

Ein weiterer Aspekt, der im Bereich WC steigende Bedeutung erfährt, ist die Hygiene. Verbraucher fragen zunehmend Produkte nach, die neben der reinigenden auch eine desinfizierende Wirkung aufweisen. Für feste WC-Steine eignen sich dabei unter anderem Chlorträger als Desinfektionsmittel, die jedoch nicht in jede Formulierung stabil einarbeitbar sind. So ist in der aus DE 102009003088 bekannten Zusammensetzung, die ein Parfüm, mindestens ein nichtionisches Tensid sowie mindestens ein Alkylbenzolsulfonat und mindestens ein Olefinsulfonat enthält, bei zusätzlichem Einsatz eines chlorhaltigen Desinfektionsmittels wie Dichloriscyanurat schon kurz nach der Herstellung ein stark reduzierter Chlorgehalt zu verzeichnen, und nach einer relativ kurzen Gebrauchsdauer ist der Chlorgehalt nur noch in Spuren nachweisbar.

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 sollten antimikrobielle Wirkstoffe, insbesondere chlorhaltige Desinfektionsmittel, stabil einarbeitbar sein.

Überraschend wurde nun gefunden, dass eine Rezeptur, welche Parfüm, mindestens ein Alkylbenzolsulfonat und mindestens ein Olefinsulfonat enthält und nicht mehr als 2,5 Gew.-% nichtionische Tenside enthält, die stabile Einarbeitung auch chlorhaltiger antimikrobieller Wirkstoffe erlaubt. Diese WC-Steine quellen nicht auf und weisen aufgrund ihrer runden Form stets eine minimale Oberfläche auf. Das Abspülen erfolgt daher gleichmäßig, so dass auch nach einer Vielzahl von Abspülvorgängen die ursprüngliche Form erhalten bleibt.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein WC-Reinigungsblock, enthaltend Parfüm, mindestens ein Alkylbenzolsulfonat und mindestens ein Olefinsulfonat, der nicht mehr als 2,5 Gew.-% nichtionische Tenside enthält und der in einer Rollmaschine oder einer Presse zu einem rotationssymmetrischen Körper geformt werden kann. Insbesondere ist die Herstellung kugelförmiger WC-Reinigungsblocks mit hoher Sphärizität möglich.

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

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.

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.

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.

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.

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.

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

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.

Parfüm

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.

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.

Haftfeste 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, Fichtennadelöl, 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.

Aber auch die höhersiedenden bzw. festen Riechstoffe natürlichen oder synthetischen Ursprungs können im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorteilhafterweise als haftfeste Riechstoffe bzw. Riechstoffgemische in den Parfümölen eingesetzt werden. Zu diesen Verbindungen zählen die nachfolgend genannten Verbindungen sowie Mischungen aus diesen: Ambrettolid, α -Amylzimtaldehyd, Anethol, Anisaldehyd, Anisalkohol, Anisol, Anthranilsäuremethylester, Acetophenon, Benzylaceton, Benzaldehyd, Benzoessäureethylester, Benzophenon, Benzylalkohol, Borneol, Bornylacetat, α -Bromstyrol, n-Decylaldehyd, n-Dodecyl-aldehyd, Eugenol, Eugenolmethylether, Eukalyptol, Farnesol, Fenchon, Fenchylacetat, Geranylacetat, Geranylformiat,

Heliotropin, Heptincarbonsäuremethylester, Heptaldehyd, Hydrochinon-Di-methylether, Hydroxyzimtaldehyd, Hydroxyzimtalkohol, Indol, Iron, Isoeugenol, Isoeugenolmethylether, Isosafrol, Jasmon, Kampfer, Karvakrol, Karvon, p- Kresolmethyl-ether, Cumarin, p-Methoxyacetophenon, Methyl-n-amylketon, Methylantranilsäuremethylester, p-Methylacetophenon, Methylchavikol, p-Methylchinolin, Methyl- β -naphthylketon, Methyl-n-nonylactaldehyd, Methyl-n-nonylketon, Muskon, β -Naphthoethylether, β -Naphthol-methylether, Nerol, Nitrobenzol, n-Nonylaldehyd, Nonylakohol, n-Octylaldehyd, p-Oxy-Acetophenon, Pentadekanolid, β -Phenylethylakohol, Phenylacetaldehyd-Dimethylacetal, Phenylessigsäure, Pulegon, Safrol, Salicylsäureisoamylester, Salicylsäuremethylester, Salicylsäurehexylester, Salicylsäurecyclohexylester, Santalol, Skatol, Terpeneol, Thymen, Thymol, γ -Undelacton, Vanilin, Veratrumaldehyd, Zimtaldehyd, Zimtalkohol, Zimtsäure, Zimtsäureethylester, Zimtsäurebenzylester.

Zu den leichter flüchtigen Riechstoffen, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung in den Parfümöl 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 Alkylisothiocyanate (Alkylsenföle), Butandion, Limonen, Linalool, Linaylacetat und -propionat, Menthol, Menthon, Methyl-n-heptenon, Phellandren, Phenylacetaldehyd, Terpinylacetat, Citral, Citronellal.

Tenside

Der erfindungsgemäße WC-Reinigungsblock enthält mindestens ein Alkylbenzolsulfonat und mindestens ein Olefinsulfonat. Daneben können weitere Tenside, insbesondere anionische Tenside enthalten sein.

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.

Weitere anionische Tenside

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.

Bevorzugt im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind die Fettalkoholsulfate und/oder Fettalkoholethersulfate, insbesondere die Fettalkoholsulfate. Fettalkoholsulfate sind Produkte von Sulfatierungsreaktionen 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 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. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der erfindungsgemäße WC-Reinigungsblock mindestens ein Fettalkoholsulfat in einer Menge von bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 12 Gew.-%, besonders bevorzugt 7 bis 10 Gew.-%.

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.

Nichtionische Tenside

Aus Gründen der Verarbeitbarkeit kann es wünschenswert sein, dass der erfindungsgemäße WC-Reinigungsblock weiterhin nichtionisches Tensid enthält. Geeignete nichtionische Tenside im Rahmen dieser Erfindung sind dabei Alkoxyate wie Polyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Alkylphenolpolyglykolether, endgruppenverschlossene Polyglykolether, Mischether und Hydroxymischether und Fettsäurepolyglykolester. Ebenfalls geeignet sind Blockpolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid sowie Fettsäurealkanolamide und Fettsäurepolyglykolether. Weitere wichtige Klassen erfindungsgemäß einsetzbarer nichtionischer Tenside sind die Aminoxide und die Zuckertenside, insbesondere die Alkylpolyglucoside.

Der erfindungsgemäße WC-Reinigungsblock enthält nicht mehr als 2,5 Gew.-% nichtionische Tenside, vorteilhafterweise solche in partikulärer Form. Dies ist insbesondere bei der Formulierung

von WC-Reinigungsblocks mit chlorhaltigen Desinfektionsmitteln wichtig, da diese beiden Komponenten miteinander reagieren können. In einer bevorzugten Ausführungsform ist der erfindungsgemäße WC-Reinigungsblock frei von nichtionischen Tensiden.

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

Geeignete Amphotenside sind beispielsweise Betaine der Formel $(R^{iii})(R^{iv})(R^v)N^+CH_2COO^-$, in der R^{iii} 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 C_{10} - C_{18} -Alkyl-dimethylcarboxymethylbetain und C_{11} - C_{17} -Alkylamidopropyl-dimethylcarboxymethylbetain.

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. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist der erfindungsgemäße WC-Reinigungsblock jedoch frei von kationischen Tensiden.

Antimikrobielle Wirkstoffe

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 bis zu 40 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 25 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-%.

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.

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, Phthalimiderivate, Pyridinderivate, antimikrobiellen oberflächenaktiven Verbindungen, Guanidine, antimikrobiellen amphoteren Verbindungen, Chinoline, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, Iodo-2-propynyl-butyl-carbamat, Iod, Iodophore, Aktivchlor absplittenden Verbindungen und Peroxide. Bevorzugte antimikrobielle Wirkstoffe werden vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend 1,3-Butandiol, Phenoxyethanol, 1,2-Propylenglykol, Glycerin, Undecylensäure, Citronensäure, Milchsäure, Benzoessäure, 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, Trichloroisocyanursäure 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 oder Phthalimidoperoxyhexanoic acid, Alkalimetallhypochlorit, Trichloroisocyanursäure, Natriumdichlorisocyanurat sowie Gemische derselben. Ganz besonders bevorzugt enthält der erfindungsgemäße WC-Reinigungsblock Natriumdichlorisocyanurat.

Weitere Inhaltsstoffe

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, Konservierungsmittel, Komplexbildner, Polymere, Farbstoffe, Duftstoffe, Parfümbooster, Füllstoffe, Builder, Bleichmittel, Korrosionsinhibitoren, Abspülregulatoren, Enzyme, Mikroorganismen, Wirkstoffe zur Biofilmentfernung, Wirkstoffe zur Inhibierung der Kalkablagerung, Wirkstoffe zur Verminderung der Schmutzhaftung, Wirkstoffe zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit, Wirkstoffe zur Verringerung der Klebrigkeit 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

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 Essigsäure, Citronensäure, Glycolsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure und Gluconsäure sowie Gemische derselben. Daneben kann aber auch Amidosulfonsäure eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind die Säuren und/oder ihre Salze ausgewählt aus der Gruppe umfassend Citronensäure, Milchsäure, Amidosulfonsäure, ihre Salze sowie Gemische derselben. Sie werden vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-% eingesetzt, besonders bevorzugt 0,2 bis 5 Gew.-%. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist der erfindungsgemäße WC-Reinigungsblock allerdings frei von Säuren.

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

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.

Konservierungsstoffe

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

Komplexbildner

Komplexbildner (*/NC/* Chelating Agents), auch Sequestriermittel 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 Komplexbildung der Ionen von Schwermetallen wie Eisen oder Kupfer verzögert andererseits die oxidative Zersetzung der fertigen Mittel. Zudem unterstützen die Komplexbildner die Reinigungswirkung.

Geeignet sind beispielsweise die folgenden gemäß */NC/* 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 Trisphosphonomethylamine 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

Der erfindungsgemäße WC-Reinigungsblock kann weiterhin Polymere enthalten. Diese können beispielsweise zur Verringerung der Kalkbildung sowie der Wiederanschmutzungsneigung dienen.

Bevorzugte Polymere sind dabei Acrylpolymere, wie sie etwa von der Firma Rhodia unter dem Handelsnamen Mirapol kommerziell erhältlich sind.

Duft- und Farbstoffe

Als weitere Inhaltsstoffe kann der erfindungsgemäße WC-Reinigungsblock einen oder mehrere Duftstoffe und/oder ein oder mehrere Farbstoffe (*INC*/ 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

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

Erfindungsgemäß können Bleichmittel dem Reinigungsmittel zugesetzt werden. Geeignete Bleichmittel umfassen Peroxide, Persäuren und/oder Perborate, besonders bevorzugt ist Natriumpercarbonat oder Phthalimidoperoxyhexanoic acid. Chlorhaltige Bleichmittel wie Trichlorisocyanursäure oder Natriumdichlorisocyanurat sind dagegen bei sauer formulierten Reinigungsmitteln aufgrund der Freisetzung giftiger Chlorgas-Dämpfe weniger geeignet, können jedoch in alkalisch eingestellten Reinigungsmitteln eingesetzt werden. Unter Umständen kann neben dem Bleichmittel auch ein Bleichaktivator vonnöten sein.

Korrosionsinhibitoren

Geeignete Korrosionsinhibitoren (*INC*/ Corrosion Inhibitors) sind beispielsweise folgende gemäß *INC*/ 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

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

Zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit bei der Herstellung des erfindungsgemäßen WC-Reinigungsblocks kann 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, Abpudern oder Beschichten der Formwalzen mit Teflon.

Enzyme

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.

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

Aus dem Stand der Technik, beispielsweise EP 791047B1, ist es bekannt, WC-Reinigungsblöcke 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. Daneben können auch andere Wirkstoffe in unterschiedliche Schichten eingearbeitet werden, die je nach Abspülgrad zu unterschiedlichen Zeiten freigesetzt werden. Ein solcher schichtweiser Aufbau ist auch beim erfindungsgemäßen WC-Reinigungsblock möglich.

Sphärizität

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.

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

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. 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.

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.

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.. 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. Entsprechende Systeme werden in DE 102009003088 beschrieben.

Der erfindungsgemäße WC-Reinigungsblock wird in einem Verfahren hergestellt, das 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

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. Die 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.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein weiterer Verfahrensschritt im Anschluss an einen der Schritte b) oder c) durchgeführt, bei dem der extrudierte Strang mit einem Schmiermittel versehen wird. Hierzu wird ein permanent mit dem Schmiermittel versetzter Schwamm in Form eines Laufrades derart über den extrudierten Strang geführt, dass die Oberfläche ganz oder teilweise, vorzugsweise zu 10 bis 40%, mit Schmiermittel beaufschlagt ist. Die Zugabe des Schmiermittels verbessert hierbei die nachfolgende Kugelformung.

Als Alternativen für die Verwendung eines Schwamms zur Strangschmierung bieten sich beispielsweise einfaches Auftropfen oder Aufsprühen an, ferner Tauchräder, Tauchbäder für Bänder oder Stränge etc. Es können auch verschiedene Methoden kombiniert werden, etwa das Tauchen eines Rades durch ein Schmiermittelbad und anschließendes Abrollen auf dem Strang mit dem Auftropfen.

Neben dem extrudierten Strang können auch die Walzen mit dem Schmiermittel versehen 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.

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

Es wurden drei erfindungsgemäße WC-Reinigungsblocks mit den Rezepturen E1 bis E4 sowie eine Vergleichsformulierung V1 hergestellt. Die Zusammensetzungen sind der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen, wobei alle Mengenangaben in Gew.-% des Aktivstoffs sind.

	E1	E2	E3	E4	V1
C ₁₀₋₁₃ -lin. Alkylbenzolsulfonat-Na	10	22	19	10	26
C ₁₄₋₁₆ -Olefinsulfonat-Na	20	10	10	20	18
C ₁₂ - Fettalkoholsulfat-Na	10	9	10	7	--
Natriumdichlorisocyanurat-2-Hydrat	3,2	2,5	3,0	2	14,4
Trinatriumcitrat-dihydrat	1,0	2,0	1,0	1	1
Cellulose	--	--	1,0	--	--
Natriumsilicat	--	--	5,0	--	--
Natriumcarbonat	--	1,0	--	--	--
Parfüm	4,0	4,0	4,0	4	4,5
Titandioxid	0,5	--	--	0,5	--
C ₁₆₋₁₈ -Fettalkoholethoxylat 25 EO	--	--	--	2	8
Paraffinöl dünnfl.	--	--	--	1	--
Natriumsulfat	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100

Der zu hohe Gehalt des nichtionischen Tensids in der Vergleichsformulierung führte zu einer starken Reduktion des Chlorgehalts. Bereits unmittelbar nach der Herstellung sank der Gehalt auf 9,7 %, nach einer Gebrauchsdauer von 48 Stunden und 43 Spülungen waren noch 3,4 % des Chlorträgers nachweisbar. Die erfindungsgemäßen Rezepturen wiesen demgegenüber geringere Abnahmen des Chlorgehalts auf, auch im Fall der gering niotensidhaltigen Formulierung E4.

Patentansprüche

1. WC-Reinigungsblock, enthaltend Parfüm, mindestens ein Alkylbenzolsulfonat und mindestens ein Olefinsulfonat, dadurch gekennzeichnet, dass der Block nicht mehr als 2,5 Gew.-% nichtionische Tenside enthält und in einer Rollmaschine oder einer Presse zu einem rotationssymmetrischen Körper geformt werden kann.
2. WC-Reinigungsblock gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Block zu einem sphärischen Körper geformt wird.
3. WC-Reinigungsblock gemäß einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass er 10 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 65 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 30 Gew.-% Alkylbenzolsulfonat enthält.
4. WC-Reinigungsblock gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass er 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 er mindestens ein weiteres anionisches Tensid enthält.
6. WC-Reinigungsblock gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine anionische Tensid vorzugsweise ein Fettalkoholsulfat ist und vorzugsweise in Mengen von bis zu 20 Gew.-% enthalten ist, besonders bevorzugt 4 bis 12 Gew.-%, insbesondere 7 bis 10 Gew.-%.
7. WC-Reinigungsblock gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass er frei von nichtionischen Tensiden ist.
8. WC-Reinigungsblock gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass er weitere Tenside, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Fettalkoholethersulfate, Alkansulfonate sowie Gemische derselben enthält.
9. WC-Reinigungsblock gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass er einen oder mehrere antimikrobielle Wirkstoffe enthält, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Salicylsäure, quaternäre Tenside, insbesondere Benzalkoniumchlorid, Peroxo-Verbindungen, insbesondere Natriumpercarbonat oder Phthalimidoperoxyhexanoic acid, Alkalimetallhypochlorit, Natriumdichlorisocyanurat sowie Gemische derselben, wobei Natriumdichlorisocyanurat ganz besonders bevorzugt ist.

10. 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, 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.
11. 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.
12. System aus mindestens einem WC-Reinigungsblock gemäß einem der vorangehenden Ansprüche und einer Abgabevorrichtung.
13. Verfahren zur Herstellung eines rotationssymmetrischen WC-Reinigungsblocks, welcher Parfüm, Alkylbenzolsulfonat und Olefinsulfonat enthält und frei von nichtionischen Tensiden ist, 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.
14. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass im Anschluss an einem der Schritte b) oder c) der extrudierte Strang mit einem Schmiermittel versehen wird.
15. Verfahren gemäß Anspruch 13 oder 14, 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 erhält.
16. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Verformung d) in einer Kugelrollmaschine oder in einer Presse erfolgt.
17. Verfahren zum Reinigen und/oder Beduften und/oder Desinfizieren von Spültoiletten unter Verwendung eines Systems gemäß Anspruch 12.