



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107922899 A

(43)申请公布日 2018.04.17

(21)申请号 201680046250.6

(22)申请日 2016.07.26

(30)优先权数据

102015215135.2 2015.08.07 DE

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.02.06

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2016/067783 2016.07.26

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/025322 DE 2017.02.16

(71)申请人 汉高股份有限及两合公司

地址 德国杜塞尔多夫

(72)发明人 C·赖歇特 U·特雷比 M·霍恩

R·S·卡波曼 M·沃尔克

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

代理人 祁丽 于辉

(51)Int.Cl.

G11D 17/00(2006.01)

A61L 9/05(2006.01)

E03D 9/02(2006.01)

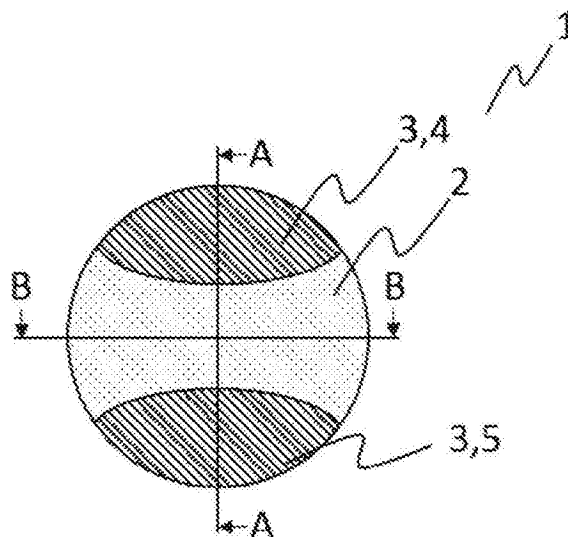
权利要求书2页 说明书14页 附图3页

(54)发明名称

马桶边缘清洁块和边缘清洁块笼架

(57)摘要

本发明涉及用于马桶便池的设备,包括用于将马桶边缘清洁块保持在马桶便池的装置。本发明还涉及至少一个,优选至少两个马桶边缘清洁块(1),每个马桶边缘清洁块(1)由壳体(2)和芯(3)组成,并且涉及包括所述马桶边缘清洁块(1)的边缘清洁块笼架。所述壳体(2)包含第一组合物并且所述芯(3)包含第二组合物。优选地,所述第一组合物和第二组合物彼此的区别在于下述特征中的至少一个:不同的活性物质、相同活性物质但不同浓度,和不同的粘度。所述壳体(2)部分地包围芯(3),所述芯(3)在马桶边缘清洁块(1)的至少一个面上突出直到表面作为顶点(4),并且外露。



1. 用于马桶便池的设备,包括:

-至少一个,优选至少两个,马桶边缘清洁块(1),每个所述马桶边缘清洁块(1)由至少壳体(2)和芯(3)组成,

其中所述壳体(2)包含第一组合物并且所述芯(3)包含第二组合物,

其中所述第一组合物和第二组合物彼此的区别优选在于在以下特征中的至少一个:不同的活性成分、不同浓度的相同活性成分、不同的粘度;

其中所述壳体(2)部分地围绕所述芯(3),

其中所述芯(3)在所述马桶边缘清洁块的至少一侧上突出,作为顶点(4),直到表面,因而外露,

-用于将所述马桶边缘清洁块保持在马桶便池上的装置。

2. 根据权利要求1所述的设备,其中所述芯(3)的轮廓是这样的:外露面的表面随着马桶边缘清洁块(1)表面的均匀磨损而变化。

3. 根据至少一项前述权利要求所述的设备,其中所述芯(3)的外露面的表面随着马桶边缘清洁块(1)表面的均匀磨损而增大。

4. 根据权利要求1-2中至少一项所述的设备,其中所述芯(3)的外露面的表面随着马桶边缘清洁块(1)表面的均匀磨损而减小。

5. 根据权利要求4所述的设备,其中,对于未溶解的马桶边缘清洁块(1),所述芯(3)的外露表面与所述壳体(2)的外露表面的面积比在5%至67%之间,更优选在10%至38%之间。

6. 根据权利要求4和/或权利要求5所述的设备,其中,当马桶边缘清洁块(1)已经被部分地使用时,所述芯(3)的外露表面与所述壳体(2)的外露表面的面积比在1:3至1:1之间。

7. 根据至少一项前述权利要求所述的设备,其中所述芯(3)的至少一部分,优选中心部分,为圆柱形区段(6)。

8. 根据至少一项前述权利要求所述的设备,包括第二顶点(5),所述第二顶点(5)突出至所述马桶边缘清洁块(1)的与第一顶点(4)相对侧的表面,因而外露。

9. 根据至少一项前述权利要求所述的设备,其中所述第一顶点(4)和第二顶点(5)通过条状芯(3)连接。

10. 根据前述权利要求8-9中至少一项所述的设备,其中所述芯(3)的横截面轮廓在第一顶点(4)和第二顶点(5)之间具有横截面减小。

11. 根据前述权利要求8-9中至少一项所述的设备,其中所述芯(3)的横截面轮廓在第一顶点(4)和第二顶点(5)之间具有横截面增大。

12. 根据至少一项前述权利要求所述的设备,其中所述马桶边缘清洁块(1)是球形的。

13. 根据至少一项前述权利要求所述的设备,其中所述壳体(2)以环形方式围绕所述芯(3)。

14. 根据至少一项前述权利要求所述的设备,其中所述第一组合物和第二组合物的区别为不同浓度的相同活性成分,其中所述芯(3)具有至少0.5wt.%、优选至少1wt.%至10wt.%更高的活性成分浓度。

15. 根据至少一项前述权利要求所述的设备,包括至少两个、优选至少三个根据至少一项前述权利要求中所述的马桶边缘清洁块(1),其中各自包含至少一个顶点(4,5)的马桶边

缘清洁块(1)相对于彼此以规则的或不规则的方式排列。

16.根据权利要求15所述的设备,其中所述马桶边缘清洁块(1)是旋转对称的并且优选是球形的。

17.根据前述权利要求14至16中至少一项所述的设备,其中所述马桶边缘清洁块(1)相对于彼此以不规则的方式排列。

18.根据至少一项前述权利要求所述的设备,其中所述设备是边缘清洁块笼架,所述边缘清洁块笼架包括用于至少一个马桶边缘清洁块(1)的容器,其能够被设置在马桶便池中。

马桶边缘清洁块和边缘清洁块笼架

[0001] 本发明为马桶边缘清洁块领域,涉及由至少一种物质和芯组成的马桶边缘清洁块。本发明还涉及包含根据本发明的马桶边缘清洁块的边缘清洁块笼架。

[0002] 包含两种物质的马桶边缘清洁块是已知的,例如从EP0791047 B1。在其中描述了一种马桶边缘清洁块,其中一个物质至少部分地被另一物质围绕。由于两种物质包含不同浓度的相同活性成分,因而在冲洗和完全过渡到内部物质时,活性成分的浓度会发生变化。然而,这种变化是突然的,如果没有显著的努力,使用这种技术,连续变化是不可能的。

[0003] DE 102008028138 A1公开了涂布的马桶边缘清洁块,其中马桶边缘清洁块的组合物与其涂层是分开的。当第一次使用时,例如在第一次冲洗时,没有活性成分从马桶边缘清洁块分配到冲洗水中,而是从所述块的涂层分配。因此,能够调节马桶边缘清洁块的光学性质。此外,WO 2010018006提出涂布马桶边缘清洁块以调节光学性质。

[0004] WO 2006070209公开了包含芯的圆柱形马桶边缘清洁块。所述清洁块主要用作箱内清洁块,并且旨在永久地在水中。

[0005] WO 2012062914描述了多层马桶边缘清洁块,其中不同的层可具有不同的效果。

[0006] 从现有技术已知的实施方式的基本特征在于层之间的转换是突然的,特别是当所述转换意图表示消耗的指示时。还没有找到解决方案来实现活性成分分配中的连续变化。

[0007] 根据权利要求1的马桶边缘清洁块解决了该问题。本发明涉及由至少壳体和芯组成的马桶边缘清洁块。所述壳体包含第一组合物并且所述芯包含第二组合物。所述第一和第二组合物的区别优选在于下述特征中的至少一个:不同的活性成分、不同浓度的相同活性成分,或不同的粘度。所述壳体部分地围绕芯物质。所述芯在马桶边缘清洁块的至少一侧上突出,作为顶点,直到马桶边缘清洁块的表面,因而外露。优选地,马桶边缘清洁块中的芯的轮廓是这样的:外露面的表面随着马桶边缘清洁块表面的均匀磨损而变化。

[0008] 在这种情况下,可以从一开始将活性成分同时从壳体和芯分配到冲洗水中,并且与马桶边缘清洁块的多种几何外部形状结合。在这种情况下,可将来自壳体和来自芯的活性成分的分配比例具体调节到冲洗次数。特别是,能够调节所述分配比例以使其能够随着冲洗次数而连续地变化。所述变化优选是连续的。

[0009] 优选,未溶解的马桶边缘清洁块上的初始状态对于芯的外露面的表面的变化是决定性的,因而在各种情况下对分配到冲洗水中的活性成分组合物的变化也是决定性的。换句话说,所述初始状态优选为未使用的原始状态下的未溶解的马桶边缘清洁块。在本发明的含义内,“外露”是指裸露的表面。

[0010] 可另外提供马桶边缘清洁块的外部(例如全表面的)涂层,其为未使用的马桶边缘清洁块提供光泽。该类涂层通常非常薄,因此在初始冲洗中溶解,甚至优选在头三次冲洗中,特别优选在第一次冲洗中。因此,只有在所述外涂层溶解之后,才实际上开始将活性成分分配到冲洗水中。因此,为了本发明的目的,未溶解的马桶边缘清洁块的初始状态被理解为没有所述外涂层的马桶边缘清洁块。

[0011] 在本发明的一个实施方式中,在正在使用的过程中,所述芯的外露面的表面随着马桶边缘清洁块表面的均匀磨损而增大。

[0012] 在本发明的特别优选的实施方式中,所述芯的外露面的表面随着马桶边缘清洁块表面的均匀磨损而减小。这使得例如可以减少从所述芯分配的活性成分的分配,使得用户能够意识到所述减少是消耗的指示。

[0013] 对于未溶解的马桶边缘清洁块,芯的外露表面与壳体的外露表面的面积比优选在5%至67%之间,特别优选在10%至38%之间。

[0014] 在马桶边缘清洁块的未使用的原始状态下,马桶边缘清洁块完全被芯或壳体覆盖(99%-100%覆盖度),也是可以的,但不是优选的。具体地,完全覆盖表示在马桶边缘清洁块是未溶解的时候,最初只能分配一种组合物。

[0015] 在马桶边缘清洁块已经部分使用后,芯的外露表面与壳体的外露表面的面积比优选在1:3至1:1之间。

[0016] 进一步优选所述马桶边缘清洁块包含第二顶点,其突出至马桶边缘清洁块的与第一顶点相对侧的表面,因而外露。

[0017] 优选芯的至少一部分,优选中心,形成为圆柱形区段。特别是对于两极的马桶边缘清洁块,可以制造具有相对于两极基本上对称的分布的芯,条件是中心部分是圆柱形。

[0018] 还优选第一顶点和第二顶点通过条状物连接。所述芯优选是一体的。这导致随着马桶边缘清洁块被消耗,活性成分分配的更好的时间变化。

[0019] 在两极的马桶边缘清洁块情况下,特别是通过条状物连接的那些,芯的横截面轮廓优选在第一顶点和第二顶点之间具有横截面减小。

[0020] 根据本发明的优选实施方式,特别是与两极的马桶边缘清洁块结合,所述壳体以环状方式围绕所述芯。因此,所述芯能够延伸穿过环的中心,并在每一侧展开作为第一和第二顶点。

[0021] 在本发明的替代实施方式中,所述芯的横截面轮廓在第一顶点和第二顶点之间具有横截面增大。

[0022] 所述马桶边缘清洁块优选是球形的。球形度优选在0.8至1之间,即基本上球形,特别优选在0.85至1之间,非常特别优选在0.9至1之间。根据本发明的特别优选的实施方式,边缘清洁块笼架包含至少2个、优选至少3个排成一排的球形马桶边缘清洁块,进一步优选所述马桶边缘清洁块的顶点无规排列。无规排列表示马桶边缘清洁块配置中包括的马桶边缘清洁块具有不同的顶点取向。该类边缘清洁块笼架能够更成本有效地被制造,因为不需要预先将马桶边缘清洁块定向。已经发现,根据本发明的球形马桶边缘清洁块意味着,为了产生相对于冲洗次数的期望分配比,预先取向不是必需的。当然,马桶边缘清洁块也可以是取向的,如果期望特定的美学形状,特别是如果芯和壳体是不同颜色的。

[0023] 本体K的球形度 Ψ 为本体K的表面与相同体积的球的表面之比:

$$[0024] \quad \Psi = \frac{\pi^{\frac{1}{3}}(6V_p)^{\frac{2}{3}}}{A_p}$$

[0025] 其中 V_p 为本体的体积, A_p 为所述本体的表面的面积。马桶边缘清洁块的几乎理想的球形形状实现了马桶清洁块的均匀冲洗,使得马桶边缘清洁块甚至在冲洗过程和马桶清洁块的相应磨损的期间和/或之后基本保持其球形。

[0026] 所述球形马桶边缘清洁块的直径优选在1mm至10cm之间,优选在5mm至5cm之间,特

别优选在1cm至3cm之间。

[0027] 本发明进一步涉及制备旋转对称的马桶清洁块的相关方法,其包括下述步骤

[0028] a) 混合芯组合物的组分,和混合壳体组合物的组分,

[0029] b) 将至少两种混合物共挤出,

[0030] c) 将挤出的条状物切割成规定质量的部分块,

[0031] d) 成形为旋转对称的物体,以使所述芯在马桶边缘清洁块的至少一侧突出,作为顶点,直到表面,因而外露。

[0032] 成形步骤d) 优选在球车床或压机中进行。优选的球车床为包含三个旋转部分或辊的车床,其中可以插入条状物,并且条状物被辊部分切割,并通过减小辊之间的距离成形为球。根据本发明的期望的最终几何结构通过将条状物部分挤压到具有相同体积的球形空间中来获得。

[0033] 步骤a) 和b) 也可以组合,即在挤出机中混合各组分。各方法步骤可以在不同温度下进行,因此加热或冷却步骤可以插入在各步骤之间。这是本领域技术人员的判断。

[0034] 在优选的实施方式中,在步骤b) 或c) 之一之后进行其它方法步骤,其中给挤出的条状物提供润滑剂。为了该目的,将总是填充着润滑剂的轮子形式的海绵引导到挤出的条状物上,使得润滑剂被施加到全部或部分表面上,优选为10%到40%之间的表面。在这种情况下,添加润滑剂改进随后的球成形。适合的润滑剂特别是在根据本发明的配制物中例如用作表面活性剂或冲洗调节剂的物质。在这种情况下,特别优选使用选自包含二丙二醇、石蜡、非离子型表面活性剂、聚乙二醇和它们的混合物的组的润滑剂,特别是优选使用二丙二醇。

[0035] 用于制备边缘清洁块笼架的方法,包括以上描述的步骤a) 至d), 并且进一步包括:

[0036] e) 提供塑料支架,优选借助于注塑工艺;

[0037] f) 将所述马桶边缘清洁块插入所述塑料支架中;

[0038] g) 合上所述塑料支架。

[0039] 优选地,在步骤d) 至f) 之间,所述马桶边缘清洁块暂时储存在容器中。所述容器形成一种缓冲器,因此可以将马桶边缘清洁块的制备与边缘清洁块笼架的制备分开。优选地,用于所述笼架的马桶边缘清洁块来自至少两个容器,各容器含有储存的具有不同组合物的马桶边缘清洁块。因此,能够制备可从具有不同组合物的不同马桶边缘清洁块分配活性成分的边缘清洁块笼架。

[0040] 组合物

[0041] 所述第一组合物和第二组合物的区别优选至少在于含有不同的活性成分和/或不同浓度的相同活性成分,所述的活性成分选自下述列表:香料、表面活性剂、染料、冲洗调节剂、漂白剂、助洗剂、酸或碱、抗微生物活性成分、聚合物。特别优选地,所述的活性成分选自下述物质中的至少一种:香料、表面活性剂、染料。在其中第一和第二组合物的区别为不同浓度的相同活性成分的马桶边缘清洁块的情况下,所述芯优选包含更高浓度的所述活性成分。优选地,所述芯中的更高浓度比壳体中高至少0.5wt. %。此外,所述芯中的活性成分优选具有比壳体中的浓度高至少1wt. %至10wt. %更高的浓度。wt. %表述总是相对于100%的全部组合物。高x wt. %的浓度表示x个百分点以上。

[0042] 此外,根据本发明的包含马桶边缘清洁块的边缘清洁块笼架还可用于清洁和/或

增香和/或消毒抽水马桶的方法中,以使填充有马桶边缘清洁块的边缘清洁块笼架悬挂在马桶便池中,和当开动马桶冲洗时,马桶边缘清洁块的溶解成分进入冲洗水,并且能够在那里具有其清洁和/或增香和/或消毒效果。因此,本发明进一步涉及一种清洁和/或增香和/或消毒抽水马桶的方法,其使用根据本发明的包含马桶边缘清洁块的边缘清洁块笼架。

[0043] 在下文中根据国际化妆品成分命名法(INCI)根据需要对也用作化妆品试剂的成分的物质进行命名。化合物具有英文INCI名称,根据Linné,植物成分仅以拉丁文列出,并且在拉丁文中也规定了所谓的通用名称如“水”、“蜜”或“海盐”。INCI名称可在国际化妆品成分词典和手册-第七版(1997)中找到,其由The Cosmetic,Toiletry,and Fragrance Association(CTFA),110117th Street,Suite 300,Washington DC 20036,USA出版,且包含超过9000个INCI名称,并提及超过37,000个商品名和技术名称,包括来自超过31个国家的相关经销商。国际化妆品成分词典和手册将成分分类为一种或多种化学种类,例如聚合物醚,以及一种或多种功能,例如表面活性剂-清洁剂,然后对其进行更详细的解释,随后也可以进行引用。

[0044] 表述CAS表示下述数字序号是化学文摘社的名称。

[0045] 在本发明的范围内,除非另有说明,脂肪酸和/或脂肪醇和/或其衍生物表示优选具有6至22个碳原子、特别是8至20个碳原子、特别优选10至18个碳原子、最优选12至16个碳原子、例如12至14个碳原子的支化或未支化的羧酸和/或醇和/或其衍生物。由于生态学原因,由于其植物基的原因,基于可持续的原材料,前者是特别优选的,但根据本发明的教导不限于此。特别是,也可以相应地使用可根据例如Roelen羰基合成法得到并且优选包含7至19个碳原子、特别是9至19个碳原子、特别优选9至17个碳原子、最优选11至15个碳原子、例如9至11、12至15或13至15个碳原子的羰基醇及其衍生物。

[0046] 香料

[0047] 所述组合物优选各自含有一种或多种香料,优选以0.01-15wt.%的量,特别是1-11wt.%,特别优选1-8wt.%.优选地,所述壳体中的浓度为1wt.%至3wt.%,和所述芯中的浓度为高出至少0.5wt.%,特别优选1.5wt.%至8wt.%。

[0048] 在这种情况下,可含有d-柠檬烯作为香料组分。在特别优选的实施方式中,根据本发明的马桶清洁块含有由香精油(也称为精油)构成的香料。例如,松油、柠檬油、茉莉油、广藿香油、玫瑰油或依兰油(ylang-ylang oil)可用作本发明含义内的油。鼠尾草油、春黄菊油、熏衣草油、丁香油、蜂花油、薄荷油、肉桂叶油、椴树花油、杜松子油、香根油、乳香油、白松香油和岩蔷薇油,以及橙花油(orange blossom oil)、苦橙花油(neroli oil)、橙皮油和檀香油也是适合的。

[0049] 为了可感觉到的,添味剂必须是挥发性的,由此除官能团的属性和化合物的结构之外,摩尔质量也起重要作用。因此,大多数添味剂具有至多约200道尔顿的摩尔质量,而300道尔顿或更高的摩尔质量代表例外情况。由于添味剂的不同挥发性,由多种添味剂构成的香料的气味随着蒸发过程而变化,气味的印象被分成“头香”、“中段香或主体香(body)”和“底香或尾香”。

[0050] 可有利地用于本发明范围内的香料油的半固体添味剂的实例为精油如当归根油、茴香油、山金车花油、罗勒油、月桂油、黄兰花油(champaca blossom oil)、欧洲冷杉油、欧洲冷杉球果油、榄香脂油、桉叶油、小茴香油、云杉针油、白松香油、香叶油、姜草油、愈创木

油、古芸香胶油、蜡菊油、芳樟油、姜油、鸢尾油、白千层油、菖蒲油、春黄菊油、樟脑油、衣兰油 (cananga oil)、小豆蔻油、桂皮油 (cassia oil)、松针油、古巴香脂油、芫荽油、留兰香油、页蒿油、桔萆油、柠檬草油、麝葵子油 (musk seed oil)、没药油、丁香油、苦橙花油、袅莉油、乳香油、牛至油、掌玫油、广藿香油、秘鲁香脂油、橙叶油、胡椒油、胡椒薄荷油、甘椒油、松油、玫瑰油、迷迭香油、檀香油、芹菜油、八角茴香油、侧柏油、麝香草油、马鞭草油、香根油、杜松子油、苦艾油、冬青油、依兰油、海索油、肉桂油、肉桂叶油和柏油。

[0051] 然而,在本发明的范围内,天然或合成来源的更高沸点和固态添味剂也可以有利地用于香料油中作为半固体添味剂或添味剂混合物。这些化合物包括以下描述的化合物和它们的任意混合物:麝香内酯、 α -戊基肉桂醛、茴香脑、茴香醛、茴香醇、茴香醚、邻氨基苯甲酸甲酯、苯乙酮、苄基丙酮、苯甲醛、苯甲酸乙酯、二苯甲酮、苯甲醇、苧醇、乙酸苄酯、 α -溴苯乙烯、正癸醛、正十二烷基醛、丁香酚、丁香酚甲醚、桉叶油素、金合欢醇、葑酮、乙酸葑酯、乙酸香叶酯、甲酸香叶酯、天芥菜精、庚炔羧酸甲酯、庚醛、氢醌二甲基醚、羟基肉桂醛、羟基肉桂醇、吡啶、鸢尾酮、异丁香酚、异丁香酚甲醚、异黄樟素、茉莉酮、樟脑、香芹酚、香芹酮、对甲酚甲醚、香豆素、对甲氧基苯乙酮、甲基正戊基酮、甲基邻氨基苯甲酸甲酯、对甲基苯乙酮、甲基对烯丙基苯酚、对甲基喹啉、甲基- β -萘基酮、甲基正壬基乙醛、甲基正壬基酮、麝香酮、 β -萘酚乙醚、 β -萘酚甲醚、橙花醇、硝基苯、正壬醛、壬醇、正辛醛、对氧基苯乙酮、环十五内酯、 β -苯乙醇、苯乙醛二甲缩醛、苯乙酸、胡薄荷酮、黄樟素、水杨酸异戊酯、水杨酸甲酯、水杨酸己酯、水杨酸环己酯、檀香醇、粪臭素、松油醇、百里烯、百里酚、 γ -十一烷酸内酯、香草醛、黎芦醛、肉桂醛、肉桂醇、肉桂酸、肉桂酸乙酯和肉桂酸苄酯。

[0052] 可有利地用于本发明范围内的香料油中的更挥发性的添味剂特别包括天然或合成来源的更低沸点的添味剂,其可单独或以混合物形式使用。更挥发性的添味剂的实例为异硫氰酸烷基酯(烷基芥子油)、丁二酮、柠檬烯、里哪醇、乙酸里哪醇酯、丙酸里哪醇酯、薄荷醇、薄荷酮、甲基正庚烯酮、水芹烯、苯乙醛、乙酸萘品酯、柠檬醛和香茅醛。

[0053] 表面活性剂

[0054] 根据本发明的马桶边缘清洁块含有至少一种非离子型表面活性剂,其含有具有12至28的乙氧基化度的C12-22脂肪醇烷氧基化物,以及至少一种烷基苯磺酸盐和至少一种烯烃磺酸盐。所述清洁块可另外含有其它表面活性剂。

[0055] 优选的烷基苯磺酸盐尤其是在烷基部分具有约12个C原子的那些,如直链C10-13烷基苯磺酸钠。优选的烯烃磺酸盐具有14至16的碳链长度。根据本发明的马桶清洁块优选含有10-70wt.%、优选20-65wt.%、特别优选20-30wt.%的烷基苯磺酸盐;和优选10-30wt.%、优选15-30wt.%、特别优选15-25wt.%的烯烃磺酸盐。

[0056] 非离子型表面活性剂

[0057] 除具有12至28的乙氧基化度的C12-22脂肪醇烷氧基化物之外,可含有其它非离子型表面活性剂。本发明范围内的其它适合的非离子型表面活性剂可以是烷氧基化物,如聚乙二醇醚、脂肪醇聚乙二醇醚、烷基苯酚聚乙二醇醚、封端的聚乙二醇醚、混合醚和羟基混合醚以及脂肪酸聚乙二醇酯。也可以使用环氧乙烷/环氧丙烷嵌段共聚物、脂肪酸烷醇酰胺和脂肪酸聚乙二醇醚。根据本发明可使用的其它重要种类的非离子型表面活性剂为多元醇表面活性剂,在此特别是二醇表面活性剂如烷基聚糖苷和脂肪酸葡萄糖酰胺。特别优选烷基聚糖苷,特别是烷基聚葡萄糖苷,尤其是脂肪醇烷氧基化物(脂肪醇聚乙二醇醚)。

[0058] 优选的脂肪醇烷氧基化物为环氧乙烷 (EO) 和/或环氧丙烷 (PO)-烷氧基化的未支化或支化的、饱和或不饱和的具有至多30的烷氧基化度的C₈₋₂₂醇, 优选小于30、优选12至28、特别是20至28、特别优选25的乙氧基化度的乙氧基化C₁₂₋₂₂脂肪醇, 例如具有25个EO的C₁₆₋₁₈脂肪醇乙氧基化物。

[0059] 烷基聚糖苷为可通过根据制备有机化学的相关方法使糖和醇反应得到的表面活性剂, 取决于制备类型, 所述混合物为单烷基化、低聚或聚合的糖之一。烷基聚葡萄糖苷是优选的烷基聚糖苷, 所述醇特别优选为长链脂肪醇或长链脂肪醇和支化或未支化的C₈至C₁₈烷基链脂肪醇的混合物, 所述糖的低聚度 (DP) 为1至10、优选1至6、特别是1.1至3、最优选1.1至1.7, 例如C₈₋₁₀烷基-1.5-葡萄糖苷 (1.5的DP)。

[0060] 脂肪醇乙氧基化物的用量优选为至多20wt. %、特别优选4-12wt. %、特别优选7-9wt. %。另外, 可含有至多10wt. %的量的其它非离子型表面活性剂如脂肪酸单烷醇酰胺和/或烷基聚糖苷。

[0061] 其它阴离子表面活性剂

[0062] 作为其它阴离子表面活性剂, 根据本发明的马桶边缘清洁块可含有脂肪族硫酸盐如脂肪醇硫酸盐、脂肪醇醚硫酸盐、二烷基醚硫酸盐、单酸甘油酯硫酸盐; 以及脂肪族磺酸盐, 如烷烃磺酸盐、醚磺酸盐、正烷基醚磺酸盐、酯磺酸盐和木质素磺酸盐。在本发明的范围内, 也可以使用脂肪酸氰胺, 磺基琥珀酸酯或盐 (磺基琥珀酸酯), 特别是磺基琥珀酸单和双C₈-C₁₈-烷基酯, 磺基琥珀酰胺酸盐、磺基琥珀酰胺、脂肪酸羟乙基磺酸盐、酰基氨基烷磺酸盐 (脂肪酸氨基乙磺酸盐 (fatty acid tauride))、脂肪酸肌氨酸盐、醚羧酸和烷基 (醚) 磷酸盐、以及 α -磺基脂肪酸盐、酰基谷氨酸盐、单酸甘油酯二硫酸盐和甘油二硫酸盐的烷基醚。

[0063] 在本发明的范围内, 优选脂肪醇硫酸盐和/或脂肪醇醚硫酸盐, 特别是脂肪醇硫酸盐。脂肪醇硫酸盐为相应醇上的硫酸盐化反应的产物, 而脂肪醇醚硫酸盐为烷氧基化的醇上的硫酸盐化反应的产物。本领域技术人员将烷氧基化醇通常理解为环氧烷烃 (优选环氧乙烷) 与醇的反应产物, 所述醇在本发明的含义内优选地为长链醇。通常, 取决于反应条件, n摩尔环氧乙烷和1摩尔醇形成具有不同乙氧基化度的加成产物的复杂混合物。烷氧基化的其它实施方式在于使用环氧烷烃的混合物, 优选环氧乙烷和环氧丙烷的混合物。具有1至4个环氧乙烷单元 (EO)、特别是1至2个EO、例如1.3个EO的低乙氧基化的脂肪醇的硫酸盐, 是优选的脂肪醇醚硫酸盐。

[0064] 所述阴离子表面活性剂优选以钠盐形式使用, 但也可以其它的碱金属盐或碱土金属盐例如镁盐形式被含有, 而且还可以铵盐或者单、二、三或四烷基铵盐形式, 并且在磺酸盐的情况下, 还以它们的相应酸例如十二烷基苯磺酸的形式。

[0065] 除至此提及的表面活性剂类型之外, 根据本发明的制剂还可另外含有阳离子表面活性剂和/或两性表面活性剂。

[0066] 适合的两性表面活性剂为例如, 式 (Rⁱⁱⁱ) (R^{iv}) (R^v) N⁺CH₂COO⁻的甜菜碱, 其中Rⁱⁱⁱ表示任选被杂原子或杂原子基团间断的具有8至25个、优选10至21个碳原子的烷基官能团; R^{iv}和R^v表示相同或不同的具有1至3个碳原子的烷基官能团, 特别是C₁₀-C₁₈烷基二甲基羧甲基甜菜碱和C₁₁-C₁₇烷基酰氨基丙基二甲基羧甲基甜菜碱。

[0067] 适合的阳离子表面活性剂尤其是式 (R^{vi}) (R^{vii}) (R^{viii}) (R^{ix}) N⁺X⁻的季铵化合物, 其

中 R^{vi} 至 R^{ix} 表示四个相同或不同的烷基官能团,特别是两个长链烷基和两个短链烷基官能团;和 X^- 表示阴离子、特别是卤素离子,例如二癸基二甲基氯化铵、烷基苄基二癸基氯化铵和它们的混合物。

[0068] 其它成分

[0069] 除至此提及的组分外,根据本发明的马桶边缘清洁块可含有通常用于马桶边缘清洁块的其它组分,优选选自包含下述成分的组:酸、碱、盐、增稠剂、抗微生物活性成分、防腐剂、络合剂、聚合物、染料、香料、芳香增效剂、填料、助洗剂、漂白剂、腐蚀抑制剂、冲洗调节剂、酶、微生物、用于抑制水垢沉积的活性成分、用于减小污物粘附的活性成分、用于改善加工性能的活性成分、用于降低粘合性的活性成分和它们的任意混合物。总体上应含有不大于60wt.%、优选0.01-60wt.%、特别是0.2-15wt.%的其它成分。

[0070] 酸

[0071] 根据本发明的马桶边缘清洁块可含有一种或多种酸和/或其盐,以提高对于水垢和尿垢的清洁性能。所述酸优选由可持续获得的原材料制备。因此,特别是有机酸,如甲酸、乙酸、柠檬酸、羟基乙酸、乳酸、丁二酸、己二酸、苹果酸、酒石酸和葡萄糖酸和它们的任意混合物,适合作为酸。然而,此外,也可以使用无机酸如盐酸、硫酸、磷酸和硝酸、或氨基磺酸和它们的任意混合物。选自包含柠檬酸、乳酸、甲酸、它们的盐和它们的任意混合物的酸和/或它们的盐是特别优选的。所述酸和/或盐的用量为0.01-10wt.%,特别优选0.2-5wt.%。

[0072] 在一个优选的实施方式中,所述组合物另外含有无机盐、优选碱金属盐或碱土金属盐、特别是碳酸盐、硫酸盐、盐酸盐或磷酸盐和它们的任意混合物。特别优选使用硫酸钠和/或碳酸钠。在这种情况下,可以至多60wt.%、优选0.01-60wt.%、特别优选20-60wt.%、特别是35-55wt.%的量含有硫酸钠。可以至多30wt.%、优选至多10wt.%、特别优选至多5wt.%的量含有碳酸钠和其它盐。

[0073] 碱

[0074] 根据本发明的组合物可含有碱。选自碱金属和碱土金属的氢氧化物和碳酸盐的组的碱,特别是碳酸钠或氢氧化钠,优选用作根据本发明的组合物的碱。然而,另外,也可以使用氨水和/或在分子中具有至多9个C原子的烷醇胺,优选乙醇胺,特别是单乙醇胺。

[0075] 抗微生物的活性成分

[0076] 清洁的具体形式为消毒和卫生。在本发明的相应特定实施方式中,所述马桶清洁块因此含有一种或多种抗微生物的活性成分,其量优选为0.01-1wt.%、优选0.02-0.8wt.%、特别是0.05-0.5wt.%、特别优选0.1-0.3wt.%、最优选0.2wt.%。

[0077] 在本发明教导范围内,术语“消毒”、“卫生”、“抗微生物作用”和“抗微生物活性成分”具有其常规含义。而在狭义中,消毒表示杀灭(理论上全部)传染性微生物的医疗实践,卫生被理解为尽可能地清除全部微生物,包括通常对人类无害的腐生微生物。在这种情况下,消毒或卫生的程度取决于所使用的组合物的抗微生物作用,该程度随着抗微生物活性成分的含量降低或使用的组合物变得逐渐稀释而降低。

[0078] 根据本发明,例如选自下述的组的抗微生物活性成分是适合的:醇、醛、抗微生物酸或其盐、羧酸酯、酰胺、苯酚、苯酚衍生物、联苯、二苯基烷烃、尿素衍生物、氧和氮缩醛及甲缩醛、苯甲脒、异噻唑及其衍生物如异噻唑啉和异噻唑啉酮、邻苯二甲酰亚胺衍生物、吡啶衍生物、抗微生物表面活性化合物、胍、抗微生物两性化合物、喹啉、1,2-二溴-2,4-二氰

基丁烷、碘-2-丙炔基丁基氨基甲酸酯、碘、碘递体、释放活性氯的化合物、和过氧化物。优选的抗微生物活性成分优选选自包含下述的组：乙醇、正丙醇、异丙醇、1,3-丁二醇、苯氧乙醇、1,2-丙二醇、甘油、十一碳烯酸、柠檬酸、乳酸、苯甲酸、水杨酸、百里酚、2-苄基-4-氯酚、2,2'-亚甲基双(6-溴-4-氯苯酚)、2,4,4'-三氯-2'-羟基二苯醚、N-(4-氯苯基)-N-(3,4-二氯苯基)脲、N,N'-(癸烷-1,10-二基-2-吡啶基-4-亚基)双(辛基铵)二盐酸化物、N,N'-双(4-氯苯基)-3,12-二亚氨基-2,4,11,13-四氮杂十四烷二酰亚氨酰胺(tetraazatetradecandiimide)、抗微生物季盐表面活性化合物、胍和二氯异氰尿酸钠(DCI,1,3-二氯-5H-1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮钠盐)。优选的抗微生物活性的表面活性季盐化合物含有铵、铈、磷鎓、碘鎓或铍基团。此外,也可以使用抗微生物活性香精油,所述油同时向清洁剂加香。然而,特别优选的抗微生物活性成分选自包含下述的组：水杨酸;季盐表面活性剂,特别是苯扎氯铵;过氧化物,特别是过氧化氢;碱金属次氯酸盐;二氯异氰尿酸钠和它们的任意混合物。

[0079] 防腐剂

[0080] 根据本发明的马桶清洁块还可以含有防腐剂。在所述抗微生物活性成分中提及的物质实质上可用作这类防腐剂。

[0081] 络合剂

[0082] 络合剂(INCI螯合剂),也称为掩蔽剂,是允许金属离子形成络合物并使其失活以避免所述离子对试剂的稳定性或外观的不利影响的组分,所述不利影响例如是混浊。在这种情况下,重要的是形成来自水的硬度的、与许多成分不相容的钙离子和镁离子的络合物。然而,由重金属如铁或铜的离子形成络合物延迟了最终试剂的氧化分解。另外,所述络合剂有助于清洁作用。

[0083] 例如,根据INCI命名的下述络合剂是适合的:氨基三亚甲基膦酸、β-丙氨酸双乙酸、EDTA钙二钠、柠檬酸、环糊精、环己烷二胺四乙酸、柠檬酸二铵、EDTA二铵、二亚乙基三胺五亚甲基膦酸、EDTA二钾、氮杂环庚烷二膦酸二钠、EDTA二钠、焦磷酸二钠、EDTA、羟乙膦酸、半乳糖二酸、葡糖酸、葡糖醛酸、HEDTA、羟丙基环糊精、甲基环糊精、三磷酸五钾、氨基三亚甲基膦酸五钠、乙二胺四亚甲基膦酸五钠、喷替酸五钠(Pentasodium Pentetate)、三磷酸五钠、喷替酸、肌醇六磷酸、柠檬酸钾、EDTMP钾、葡糖酸钾、多磷酸钾、三磷酸基甲基胺氧化物钾(Potassium Triphosphonemethylamine oxide)、核糖酸、壳聚糖亚甲基膦酸钠、柠檬酸钠、二亚乙基三胺五亚甲基膦酸钠、二羟乙基甘氨酸钠、EDTMP钠、葡庚糖酸钠、葡糖酸钠、甘油聚醚-1多磷酸钠(Sodium Glycereth-1Polyphosphate)、六偏磷酸钠、偏磷酸钠、偏硅酸钠、植酸钠、聚二甲基甘氨酸基苯酚磺酸钠、三偏磷酸钠、TEA-EDTA、TEA-多磷酸盐、四羟乙基乙二胺、四羟丙基乙二胺、羟乙膦酸四钾、焦磷酸四钾、EDTA四钠、羟乙膦酸四钠、焦磷酸四钠、EDTA三钾、二羧甲基丙氨酸三钠、EDTA三钠、HEDTA三钠、NTA三钠和磷酸三钠。

[0084] 聚合物

[0085] 根据本发明的马桶边缘清洁块可另外含有聚合物。所述聚合物可例如减少钙化以及再污染的倾向。

[0086] 在这种情况下,优选的聚合物为丙烯酸类聚合物,如可从Rhodia公司根据商品名Mirapol商购获得的那些。

[0087] 香料和染料

[0088] 根据本发明的马桶边缘清洁块可含有一种或多种香料和/或一种或多种染料(INCI着色剂)作为其它成分。在这种情况下,水溶性和油溶性的染料均可用作染料,重要的是考虑到它们与其它成分例如漂白剂的相容性,而且即使在长时间使用后,使用的染料不应应对马桶陶瓷有显著影响。含有的染料的量优选为0.0001-0.1wt.%,特别是0.0005-0.05wt.%,特别优选0.001-0.01wt.%。

[0089] 助洗剂

[0090] 水溶性和/或水不溶性的助洗剂可任选用于根据本发明的马桶边缘清洁块中。在这种情况下,水溶性的助洗剂是优选的,因为它们通常较小可能在硬表面上形成不溶性残渣。可在本发明范围内添加的常规助洗剂为低分子量多羧酸和它们的盐、均聚的和共聚的多羧酸和它们的盐、柠檬酸和它的盐、碳酸盐、磷酸盐和硅酸盐。水不溶性助洗剂的种类包括也可使用的沸石类,以及上述助洗剂物质的混合物。

[0091] 漂白剂

[0092] 根据本发明,漂白剂可添加至所述清洁剂。适合的漂白剂包括过氧化物、过氧酸和/或过硼酸盐,特别优选过氧化氢。相比之下,在具有酸性配制物的清洁剂的情况下,次氯酸钠是较不适合的,因为释放有毒的氯气蒸汽,但在碱性清洁剂的情况下可以使用。在一些情况下,除漂白剂之外,漂白活化剂也可能是需要的。

[0093] 腐蚀抑制剂

[0094] 适合的腐蚀抑制剂为,例如,根据INCI命名的下述物质:环己胺、磷酸氢二铵、草酸二锂、二甲氨基甲基丙醇、草酸二钾、磷酸氢二钾、磷酸氢二钠、焦磷酸二钠、四丙基琥珀酸二钠、乙基氧乙醇二乙基铵磷酸酯、硝基甲烷、硅酸钾、铝酸钠、六偏磷酸钠、偏硅酸钠、钼酸钠、亚硝酸钠、草酸钠、硅酸钠、硬脂酰胺丙基聚二甲硅氧烷、焦磷酸四钾、焦磷酸四钠、三异丙醇胺。

[0095] 冲洗调节剂

[0096] 称为冲洗调节剂的物质主要控制所述组合物在使用期间的消耗,以满足计划的使用期限。固态长链脂肪酸如硬脂酸、以及这些脂肪酸的盐、脂肪酸乙醇酰胺如椰油脂肪酸单乙醇酰胺,或固态聚乙二醇如具有10000至50000的分子量的那些,优选适合作为调节剂。

[0097] 用于降低粘合性的活性成分

[0098] 为了改进在制备根据本发明的马桶边缘清洁块时的加工性能,可使用活性成分降低粘合性。因此,添加具有细粒径分布的白云石粉或者二氧化钛粉末改善在形成球时的加工特性,并且显著地降低磨损性和粘合性。

[0099] 使用这类活性成分的结果好于使用其它的常规措施,如用润滑剂涂布球、用特氟隆敷粉或涂布部件辊(section rolls)。

[0100] 酶

[0101] 所述组合物还可以含有酶,优选蛋白酶、脂肪酶、淀粉酶、水解酶和/或纤维素酶。所述酶可以现有技术建立的任何酶形式被添加至根据本发明的组合物。这些包括酶的溶液,所述溶液有利地被尽可能地浓缩,干式的和/或与稳定剂混合。或者,所述酶可以被封装,例如通过如下方式:酶溶液连同优选天然的聚合物的喷雾干燥或挤出;或者以胶囊的形式,例如其中酶包埋在固化的凝胶中的那些;或者核壳类型的那些,其中含酶的核涂有不透水、不透空气和/或不透化学品的保护层。在叠加层的情况下,可另外施加其它活性成分,如

稳定剂、乳化剂、颜料、漂白剂或者染料。使用本身已知的方法施加此类胶囊,例如通过振动或辊造粒,或者通过流化床法。有利地是,例如由于施加聚合物的成膜剂,此类颗粒的灰尘含量低,并且由于所述涂层而储存稳定。

[0102] 此外,酶稳定剂可存在于含酶的组合物中,以保护根据本发明的组合物含有的酶免遭破坏,例如失活、变性或者分解,例如由物理作用、氧化或者分解蛋白质的裂解所致的。在各种情况下取决于使用的酶,特别适合的酶稳定剂为:盐酸苯甲脒、硼砂、硼酸、有机硼酸(boronic acid)或它们的盐或酯,特别是具有芳基的衍生物,如取代的苯基硼酸或它们的盐或酯;肽醛类(具有减少的C末端的低聚肽);烷醇胺,如单、二和三乙醇胺以及单、二和三丙醇胺及它们的混合物;至多C₁₂的脂族羧酸,如丁二酸、其它二羧酸或所提及的酸的盐;封端的脂肪酸酰胺烷氧基化物;低级脂族醇,特别是多元醇,例如甘油、乙二醇、丙二醇或山梨糖醇;和还原剂和抗氧剂如亚硫酸钠和还原糖。其它适合的稳定剂是现有技术已知的。优选使用稳定剂的组合,例如多元醇、硼酸和/或硼砂的组合,硼酸或硼酸盐、还原盐和丁二酸或其它二羧酸的组合,或硼酸或硼酸盐与多元醇或多氨基化合物以及与还原盐的组合。

[0103] 在本发明的特别优选的实施方式中,所述芯和壳体是不同颜色的。此外,特别优选地,所述芯和壳体各自是均匀的颜色。在CIE 1976 (L, a*, b*) 颜色坐标系中,壳体颜色和芯颜色之间的色差(ΔE^*_{ab}) 优选大于3。

$$[0104] \quad \Delta E^*_{ab} = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2}$$

[0105] 或者或另外,优选芯和壳体的颜色中的至少一个,优选两者,具有20%至99%、优选30%至95%的色度(彩度)。

[0106] 单独地或优选组合地,根据本发明的颜色设置显著地提高了马桶边缘清洁块的使用者识别消耗程度的能力。这是因为元素的相互对比效果使得观察更容易。

[0107] 在本发明的替代的变型中,在CIE 1976 (L, a*, b*) 颜色坐标系中,壳体颜色和芯颜色之间的色差(ΔE^*_{ab}) 优选小于10,优选小于3。在这种情况下,与壳体相比,优选所述芯具有不同的活性成分和/或不同浓度的相同活性成分。当外壳已经用完时,使用者没有注意到,并且可能具有这样的印象:马桶边缘清洁块由单一活性成分组合物组成。尽管如此,芯的改变的活性成分组合物可以至少部分补偿例如在重度磨损的情况下的马桶边缘清洁块的功能和效果。

[0108] 在本说明书中,颜色特征与CIE 1976颜色坐标系有关。如果需要光源,则使用D65或可以常规方式使用的其近似光源。

[0109] 装置

[0110] 本发明还提供一种装置,其包含在此描述的马桶边缘清洁块和用于将所述马桶边缘清洁块保持在马桶便池上的保持装置。所述装置优选是边缘清洁块笼架。

[0111] 边缘清洁块笼架

[0112] 根据本发明提供一种边缘清洁块笼架,其包含至少一个根据本发明的马桶边缘清洁块。所述边缘清洁块笼架还可优选包含至少两个、特别优选至少三个根据本发明的马桶边缘清洁块。所述马桶边缘清洁块各自包含至少一个顶点帽,并以规则或不规则的方式排列在一起。不规则的排列是优选的,因为制备方法更简单。然而,规则排列也是重要的,特别是由于美学形式,特别是如果所述顶点和壳体是不同颜色的。所述边缘清洁块笼架的马桶边缘清洁块优选是旋转对称的,更优选是球形的。

[0113] 根据本发明的边缘清洁块笼架适合于将组合物分配到马桶便池中。所述笼架包含待设置在马桶便池中的容器,可以将所述容器固定到马桶便池上。所述容器包括容纳至少一个马桶边缘清洁块的第一腔室。所述容器优选进一步包括容纳第二个马桶边缘清洁块的第二腔室。优选至少一个、优选全部马桶边缘清洁块通过支撑装置与腔室的底部分开。在各种情况下,当冲洗水流过或穿过所述腔室时,至少一个、优选全部腔室将所述组合物分配到马桶便池中。设计所述边缘清洁块笼架,以使当冲洗水流过其时,冲洗水也与马桶边缘清洁块接触,并且富含活性成分制剂的冲洗水可从所述边缘清洁块笼架排出。例如可提供入口孔和出口孔、水分配元件和其它装置用于该目的。将参考附图描述实施方式。

[0114] 优选关闭包含马桶边缘清洁块的边缘清洁块笼架,以使其不能被打开。因此,在不施加明显的力并使所述边缘清洁块笼架变形的情况下,不可能触及所述马桶边缘清洁块。

[0115] 所述边缘清洁块笼架优选是透明的。因此,使用者不仅能够识别马桶边缘清洁块的颜色,而且能够识别其形状。

[0116] 附图列表

[0117] 图1为根据本发明的马桶边缘清洁块的顶点的平面图;

[0118] 图2为根据本发明的马桶边缘清洁块的侧视图;

[0119] 图3示出沿着方向A-A的图2的马桶边缘清洁块的横截面。

[0120] 图4示出沿着方向B-B的图2的马桶边缘清洁块的横截面。

[0121] 图5为挤压前后的挤压过程的剖视图。

[0122] 图6示出包含3个马桶边缘清洁块的边缘清洁块笼架的横截面。

[0123] 在特别优选的实施方式中,马桶边缘清洁块1包含壳体2和芯3。芯3形成在根据图1的平面图中看得见的顶点4。第一顶点4和第二顶点5在根据图2的侧视图中是看得见的。芯3被壳体2围绕。壳体2是环形的,如在例如具有大致椭圆形横截面的剖视图A-A中可以看到,并且在剖视图B-B中,其为圆环形。在各种情况下,顶点4和/或顶点5可以或多或少是明显的。这允许活性成分随着时间进程预定的受控释放。区段6的直径也可以更小或更大。作为区段6的圆柱形部分的替代,所述区段也可以具有不同的几何结构。

[0124] 比较例

[0125] 制备具有下述组成的马桶边缘清洁块,并用作参考:

[0126]

	E1
C ₁₀₋₁₃ 直链烷基苯磺酸钠	26
脂肪醇硫酸钠	--
C ₁₂ 脂肪醇硫酸钠	-
C ₁₄₋₁₆ 烯烃磺酸钠	18
C ₁₆₋₁₈ 脂肪醇乙氧基化物25EO	8
纤维素	--
柠檬酸三钠二水合物	1
硫酸钠	加至100
碳酸钠	--
C ₁₂₋₁₈ 脂肪酸单乙醇酰胺	--

硅酸钠	--
香料	4.5
染料	+

[0127] 使用的香料组合物组成如下：

[0128]	用量wt.-%	名称	CAS编号
	12.16	二丙二醇	25265-71-8
	8.51	二氢月桂烯醇	18479-58-8
	7.30	松油醇	8000-41-7
	4.86	乙酸里哪酯	115-95-7

[0129]

3.65	柠檬油Messina	84929-31-7
3.65	香茅腈(agrunitrile)	51566-62-2
3.65	橙油甜, Ital.	8028-48-6
3.65	乙酸2-(1,1-二甲基乙基)环己酯 (otbcha)	88-41-5
3.65	乙酸苏合香酯	93-92-5
3.65	里哪醇	78-70-6
2.43	醛c-08	124-13-0
2.43	醇c-08	111-87-5
2.43	异戊氧基乙酸烯丙酯	67634-00-8
2.43	乙酸苜酯	140-11-4
2.43	二氢茉莉酮酸甲酯 (Hedione)	24851-98-7
1.52	里哪醇氧化物	1365-19-1
1.52	柠檬腈	61792-11-8
1.52	bromelia	93-18-5
1.52	β -萘基甲基醚	93-04-9
1.52	醛 c-10	112-31-2
1.51	醛 c-14 (据称的)	104-67-6
1.50	苜基丙酮	2550-26-7
1.50	acedyl	54830-99-8
1.50	propidyl	68912-13-0
1.50	乙酸异冰片酯	125-12-2
1.50	萜品油烯30	586-62-9
1.50	铃兰醛(lilial, lysmeral)	80-54-6
1.50	纯的香茅醇	106-22-9
1.50	纯的香叶醇	106-24-1
1.50	橙花醇标准物	106-25-2
1.50	苯乙醇	60-12-8
1.50	乙酸香叶酯	16409-44-2
1.50	己基肉桂醛(α)	101-86-0
1.50	α -异甲基紫罗兰酮70 (isoraldeine 70)	1335-46-2
1.50	合成的 β -紫罗兰酮	14901-07-6
1.50	龙涎酮	54464-57-2
1.50	巴西酸乙二醇酯	105-95-3

[0130] 将组合物混合,随后挤出以形成条状物,切割,并在成形模具中成形为球。每个球的最终直径为25.4mm。

实施例

[0131] 如下制备根据本发明的马桶边缘清洁块。如在参考实施例中,提供第一组合物A,唯一区别为将香料浓度从 4 ± 0.5 变成 5.5 ± 0.5 。如在参考实施例中,提供第二组合物B,唯一区别为将香料浓度从 4 ± 0.5 变成 2.5 ± 0.5 。如在比较例中,在各种情况下混合组合物。然后,将混合物挤出以形成同轴的条状物,其包含组合物A作为内部条状物和组合物B作为外部条状物。将挤出机用于该目的。同轴的圆柱形条状物具有20.5mm的外径和7.3mm的内部条直径。将条状物切割成长度为26.36mm的圆柱体,将圆柱体各自成形为球。每个球的最终直径为25.4mm。

[0132] 比较试验

[0133] 在相同的边缘清洁块笼架中使用来自实施例和比较例的球,并在各种情况下在试验腔室中进行冲洗。试验腔室具有相同的结构,并且是彼此分开的,因此在各腔室之间不存在空气交换。各试验腔室另外包含马桶便池,并通过恒定的气流进行冲洗。试验腔室位于专门为试验腔室设计的空间(测量空间)内,该空间是无味的,可以很好地通风,并且可以任选地通过活性炭过滤器进行强制通风。测量空间中的二氧化碳的体积分数小于0.15体积%,空气交换速率为至少 $4.4\text{m}^3/\text{h}/\text{人}$ 。所述测量空间中的温度为 20°C ,并且在测量过程中是恒定的。所述测量空间不暴露于任何直接的太阳辐射,其它干扰光源和噪声源尽可能减少。所有与试验腔室相关的配置必须是无味的。气味强度由雇用的至少20名测试人员进行评估,所述测试人员通常具有数量相等的男性和女性,受过气味训练,全部至少16岁。在评估化合物时,测试人员不受干扰因素如与香料、食物、其它天然刺激物接触的影响,或者不受感冒或过敏的影响。

[0134] 将边缘清洁块笼架悬挂在马桶便池中相同的位置,并且各马桶便池每小时冲洗一次。每次冲洗使用6升水。测试人员在4、72、96、120、144、168和172小时进行测量。为了进行评估,测试人员打开窗户,将头部放置在试验腔室内部,进行气味测试,再撤回头部,然后关闭窗口。

[0135] 测试人员具有清楚的印象:根据本发明的实施例的香味强度大于比较例中的香味强度。与比较例相比,使用者感觉到香味在刚72小时后增大。由于所述芯外露,因而与比较例的初始差异小;使用者在一开始感觉到了仅24%的损失,但是这得到令人惊讶地迅速补偿。令人惊讶地,使用者的结果是这样:根据本发明的马桶边缘清洁块和边缘清洁块笼架在整个使用时间内发出比参考更强的香味,尽管使用的香料的量是相同的。

[0136] 根据本发明的方法的主要部分以横截面示出在图5中。将共挤出的条状物部分7放置在压机8中。压机8的最终形状为具有与条状物部分7相同体积的球。条状物部分通过组装在一起的压机8的空腔成形为根据本发明的球,如此获得最终形状。

[0137] 例如,图6示出根据本发明的边缘清洁块笼架。图6示出各自包含壳体2和顶点3的3个马桶边缘清洁块。马桶边缘清洁块显示在边缘清洁块笼架中,所述边缘清洁块笼架从前面以虚线示出,并且包含吊架。示意性地示出所述笼架,以使马桶边缘清洁块更清晰可见。所述马桶边缘清洁块相对于彼此以不规则的方式排列,因为各顶点4面向不同的方向。

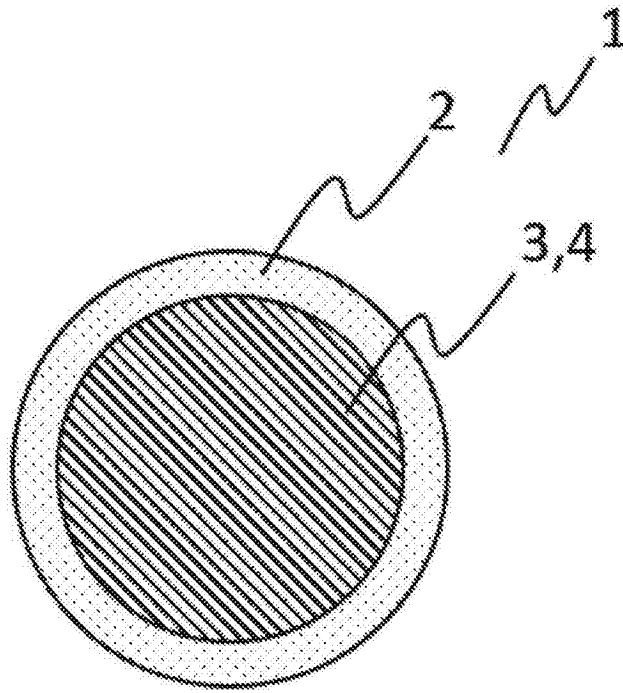


图1

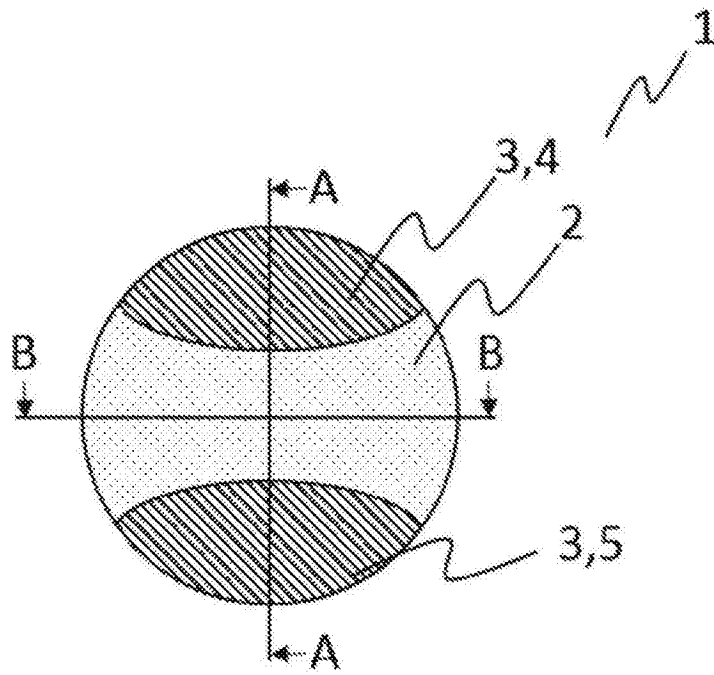


图2

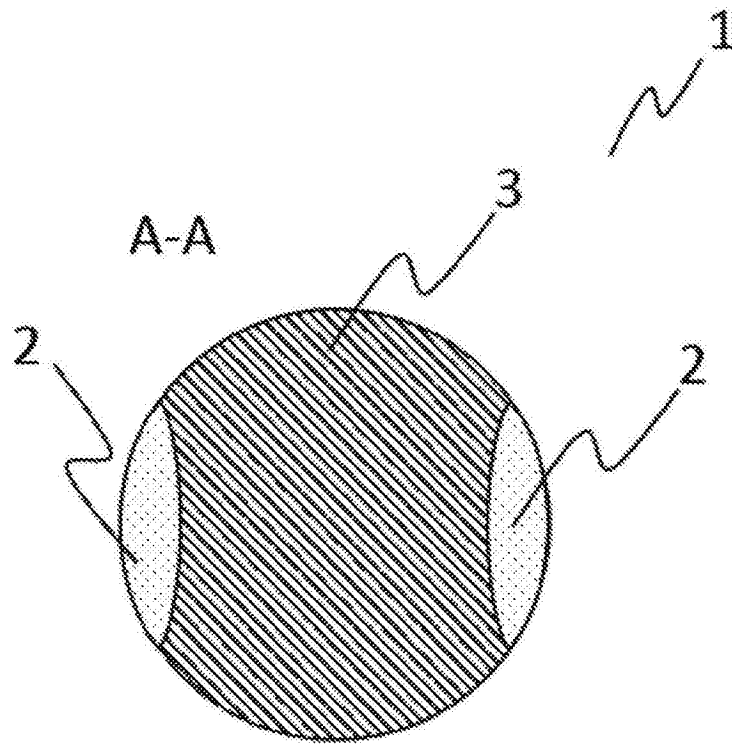


图3

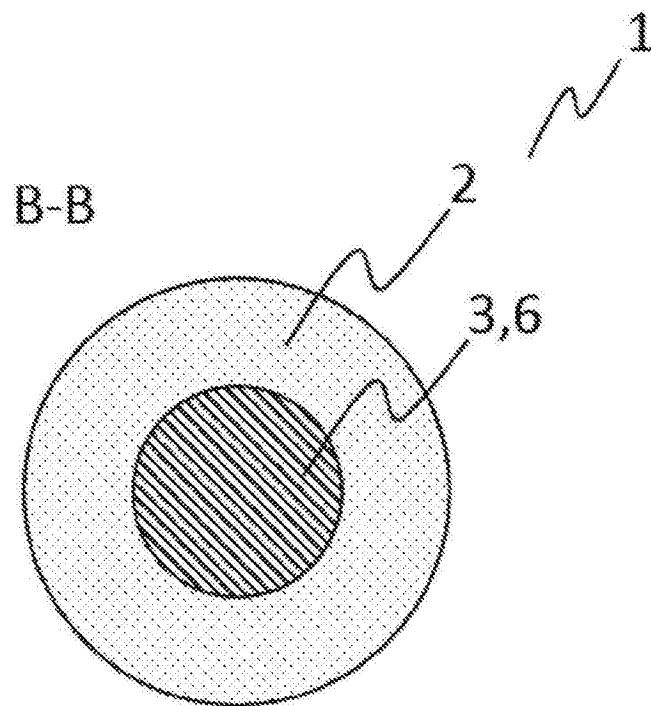


图4

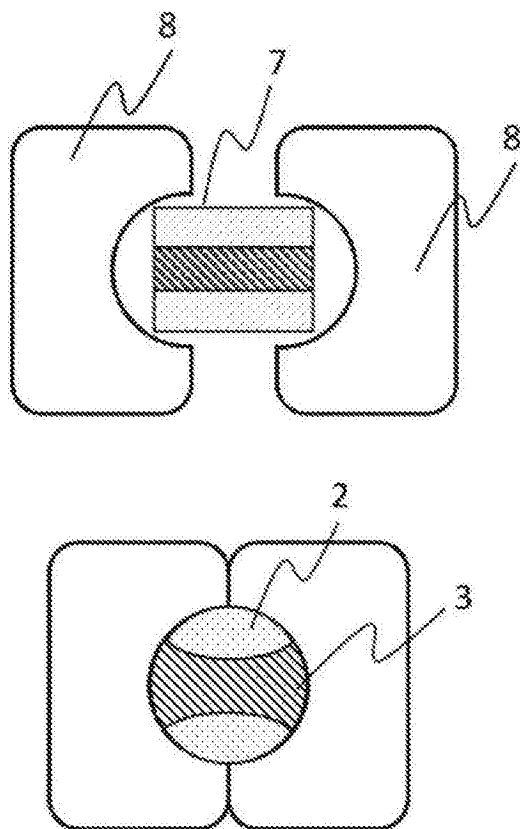


图5

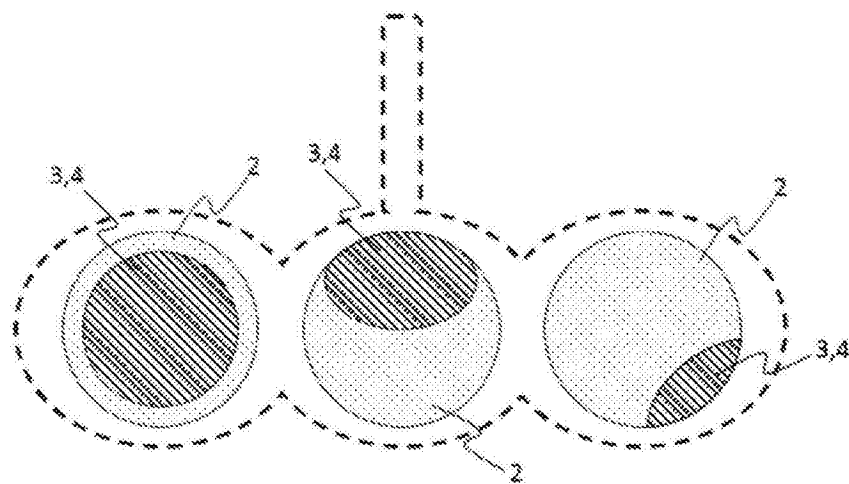


图6